ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҰЛТТЫҚ СТАНДАРТЫ

Табиғатты қорғау

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

Кобальт, қалайы және қорғасынның массалық концентрациясын инверсиялық вольтамперметрия әдісімен анықтау

Охрана природы

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

Определение массовых концентраций кобальта, олова и свинца методом инверсионной вольтамперометрии

ҚР СТ 2486-2014

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

Кобальт, қалайы және қорғасынның массалық концентрациясын инверсиялық вольтамперметрия әдісімен анықтау

ҚР СТ 2486-2014

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 МУ 08-47/339 «Ауыз, минерал, табиғи және ағынды судағы қалайы мен қорғасынның массалық концентрациясын инверсиялық вольтамперометрия әдісімен анықтау әдістемесі (әдісі)», МУ 08-47/338 «Ауыз, минерал, табиғи және ағынды судағы кобальттың массалық концентрациясын инверсиялық вольтамперометрия әдісімен анықтау әдістемесі (әдісі)» талаптарын ескере отырып, құрастырылған.

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 маңыздылығы	3
4	Сынамаларды іріктеу, консервациялау және сақтау	4
5	Қауіпсіздік талаптары, біліктілік талаптары мен өлшеуді орындау шарттары	4
6	Өлшеу құралдары, қосымша жабдық, ыдыс, реактивтер және материалдар	5
7	Өлшеуді орындауға дайындық	7
8	Өлшеулерді орындау	13
9	Нәтижелерді есептеу және рәсімдеу	14
10	Өлшеу нәтижелерінің тиімділігін тексеру	15
11	Өлшеу нәтижелерін рәсімдеу	16
12	Зертханада әдісті іске асыру кезінде өлшеу нәтижелерінің сапасын бақылау	16
13	Екі зертханалар үшін өлшеу нәтижелерінің тиімділігін тексеру	17
14	Өлшеу дәлдігі көрсеткіштерінің сипаттамалары	17
	А қосымшасы *(міндетті)* Талдау шарасын оперативті басқару алгоритмдері	19
	Б қосымшасы *(ақпараттық)* Вольтамперометриялық талдамалы кешенді қолдану арқылы кобальттың массалық концентрациялануын анықтау СТА	22
	В қосымшасы *(ақпараттық)* Вольтамперометриялық талдамалы кешенді қолдану арқылы қалайы мен қорғасынның массалық концентрациялануын анықтау СТА	28
	Библиография	36

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҰЛТТЫҚ СТАНДАРТЫ

Табиғатты қорғау

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

Кобальт, қалайы және қорғасынның массалық концентрациясын инверсиялық вольтамперметрия әдісімен анықтау

Енгізілген күні 2016-01-01

1 Қолданылу саласы

Осы стандарт ауыз, табиғи, технологиялық таза, ағын, тазартылған ағынды суларда кобальттың, қалайының және қорғасынның массалық концентрациясын анықтаудың инверсиялық-вольтамперометриялық әдісін (бұдан әрі – ИВ) белгілейді.

Кобальттың массалық концентрациясын өлшеу ауқымы 0,01-ден 1,0 мг/дм^3 дейін қоса алғанда, қалайы 0,01-ден 10,0 мг/дм^3 дейін қоса алғанда, қорғасын 0,0002-ден 1,0 мг/дм^3 дейін қоса алғанда.

2 Нормативтік сілтемелер

Осы стандартты қолдану үшін мынадай сілтемелік нормативтік құжаттар қажет:

ГОСТ 8.315-97 Мемлекеттік өлшем бірліктерін қамтамасыз ету жүйесі. Заттар мен материалдардың құрамының және сипаттарының стандартты үлгілері. Негізгі ережелер.

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

ГОСТ 12.4.021-75 Еңбек қауіпсіздігі стандарттарының жүйесі. Желдету жүйесі. Жалпы талаптар

ГОСТ 17.1.5.04-81 Табиғатты қорғау. Гидросфера. Табиғи су сынамаларын іріктеуге, алғашқы өңдеуге және сақтауға арналған құралдар мен құрылғылар. Жалпы техникалық шарттар

ГОСТ 17.1.5.05-85 Табиғатты қорғау. Гидросфера. Үстіңгі бет және теңіз сулары, мұздың және атмосфералық жауын-шашындардың сынамаларын іріктеуге қойылатын жалпы талаптар

ГОСТ 427-75 Металдан жасалған өлшеу сызғыштар. Техникалық шарттар.

ГОСТ 1770-74 Шыныдан жасалған зертханалық өлшеу ыдысы. Цилиндрлер, мензуркалар, құтылар, сынауқытар. Жалпы техникалық шарттар

ГОСТ 2156-76 Реактивтер. Қос көмірқышқылды натрий.

ГОСТ 2405-88 Манометрлер, вакуумметрлер, мановакуумметрлер, қысым өлшеуіштер, ауырлық өлшеуіштер және ауырлық қысым өлшеуіштер. Жалпы техникалық шарттар

ГОСТ 3118-77 Реактивтер. Тұз қышқылы. Техникалық шарттар

ГОСТ 3652-69 Реактивтер. Лимон моногидрат және сусыз қышқылы. Техникалық шарттар

ГОСТ 3760-79 Реактивтер. Сулы аммиак. Техникалық шарттар

ГОСТ 4204-77 Реактивтер. Күкірт қышқылы. Техникалық шарттар

ГОСТ 4234-77 Реактивтер. Хлорлы калий. Техникалық шарттар

ГОСТ 4461-77 Реактивтер. Азот қышқылы. Техникалық шарттар

ГОСТ 4658-73 Сынап. Техникалық шарттар

ГОСТ 5828-77 Реактивтер. Диметилглиоксим. Техникалық шарттар

ГОСТ 5839-77 Реактивтер. Қымыздық қышқылды натрий. Техникалық шарттар

ГОСТ 6709-72 Тазартылған су. Техникалық шарттар

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

ГОСТ 9736-91 Электрлік емес шамаларды өлшеуге арналған тікелей түрленген электр құралдары. Жалпы техникалық талаптар және сынақ әдістері

ГОСТ 11125-84 Ерекше таза азот қышқылы. Техникалық шарттар

ГОСТ 12026-76 Зертханалық сүзгілеу қағазы. Техникалық шарттар.

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

ГОСТ 14261-77 Ерекше таза тұз қышқылы. Техникалық шарттар

ГОСТ 14262-78 Реактивтер. Ерекше таза күкірт қышқылы. Техникалық шарттар

ГОСТ 14919-83 Тұрмыстық электр плиталар, электр плиткалар және қуыру электр шкафтары. Жалпы техникалық шарттар

ГОСТ 18300-87 Ректификацияланған техникалық этил спирті. Техникалық шарттар

ГОСТ 19908-90 Мөлдір кварц шыныдан жасалған отбақыраштар, табақшалар, стақандар, құтылар, құйғыштар, сынауықтар және ұштықтар. Жалпы техникалық шарттар

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

ГОСТ 24104-2001 Зертханалық таразы. Жалпы техникалық талаптар

ГОСТ 25336-82 Шыныдан жасалған зертханалық ыдыс және жабдық. Типтер, негізгі параметрлер мен өлшемдер

ГОСТ 28165-89 Шыныдан жасалған зертханалық құралдар мен аппараттар. Аквадистилляторлар. Булағыштар. Ректификациялық қондырғылар. Жалпы техникалық талаптар

ГОСТ 28311-89 Зертханалық медициналық дозаторлар. Жалпы техникалық талаптар және сынақ әдістері

ГОСТ 28498-90 Шыныдан жасалған сұйық термометрлер. Жалпы техникалық талаптар. Сынақ әдістері.

ГОСТ 29169-91 Шыныдан жасалған зертханалық ыдыс. Бір белгісі бар тамызғылар

ГОСТ 29227-91 Шыныдан жасалған зертханалық ыдыс. Градуирленген тамызғылар. 1-бөлім. Жалпы талаптар

ГОСТ 31861-2012 Су. Сынамаларды іріктеуге қойылатын жалпы талаптар

ГОСТ 31862-2012 Ауыз су. Сынамаларды іріктеу

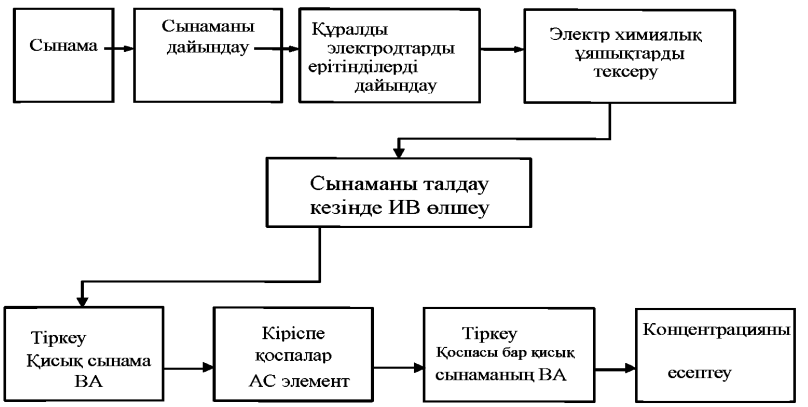
ГОСТ ИСО 5725-6-2003 Өлшеу әдістері мен нәтижелерінің дәлдігі (дұрыстылық пен дәлме-дәлдік). 6-бөлім. Тәжірибеде дәлдік мәндерін қолдану

Ескертпе – Осы стандартты пайдаланған жағдайда сілтемелік стандарттардың қолданысын ағымдағы жылдағы жай-күйі бойынша жыл сайын басылып шығарылатын «Стандарттау жөніндегі нормативтік құжаттар» ақпараттық сілтемесі бойынша және ағымдағы жылы жарияланған ай сайын басылып шығарылатын тиісті ақпараттық сілтемелері бойынша тексерген дұрыс. Егер сілтемелік құжат ауыстырылса (өзгертілсе) онда осы стандартты пайдаланған жағдайда ауыстырылған (өзгертілген) құжатты басшылыққа алу қажет. Егер сілтемелік құжат ауыстырылмай жойылса, онда оған сілтеме берілген ереже осы сілтемені қозғамайтын бөлікте қолданылады.

3 Әдіс маңыздылығы

Өлшеу әдістемесінің маңыздылығы су сынамаларын алдын ала дайындау процесін және бұдан әрі дайындалған сынама ерітіндісіндегі элементтердің сараптамалық сигналдарын ИВ өлшеуге негізделген.

ИВ әдісімен сынамаларды талдаудың жалпы схемасы 1-суретте көрсетілген.



1-сурет – Су сынамаларын талдау кезінде өлшеу

3.1 Кобальтты анықтау әдісінің маңыздылығы

Кобальттың массалық концентрациясын өлшеуді адсорбциялық катодты дифференциалды-импульстік инверсиялық вольтамперометрия әдісімен орындайды. Әдіс принципі осы кешенді жүйелі катодты калпына келтіруі бар индикаторлық сынапты-үлдірлік электродта кобалттың диметилглиоксиматтың алдыңғы адсорбциясына негізделген. Тіркелетін ең жоғарғы катодты ток талданатын ерітіндідегі кобальт концентрациясына сызықты байланысты.

Индикаторлық электродта кобальттың диметилглиоксиматтың адсорбциялық концентрациялау процесі 30 с бойы минус 1,0 В тең электролиздің берілген теріс потенциалы кезінде болады.

Кешенді катодты қалпына келтіру процесі және вольтамперограммада сараптамалық сигналды (катодты жоғары нүкте) тіркеу құралдың берілген сезімталдығы кезінде хлор-күмісті электродқа қатысты минус 1,0 В-дан минус 1,50 В дейін потенциалдың дифференциалды-импульсті тармақ кезінде жүргізіледі.

pH 9,2 мәні бар хлорлы-аммиакты фонда кобальт үшін тіркелетін жоғары нүкте (сараптамалық сигнал) максимумының потенциалы (минус 1,18 ± 0,05) В тең.

3.2 Қалайы мен қорғасынды анықтау әдісінің маңыздылығы

Инверсиялық вольтамперометрия әдісінің принципі дайындалған сынама ерітіндідегі электродта анықталатын элементтердің концентрациялауына және потенциал өзгерісінің белгілі бір режимі кезінде концентраттың жүйелі электр ерітуде тұрады.

Қалайы мен қорғасынның массалық концентрациясын анықтауды берілген уақыт бойы минус 1,30 В тең берілген теріс потенциалы кезінде сынаптық-үлдірлік электродта (бұдан СҮЭ) олардың иондарының электролиз жолымен жүргізеді.

Электрод бетінен элементтердің электр еру процесі және сараптамалық сигналдарын тіркеуін (қалайы мен қорғасынның анодты жоғары нүктелері) құралдың берілген сезімталдық кезінде хлорлы-күмісті электродтқа қатысты минус 0,80 В-дан минус 0,05 В

дейін сызықтық өзгеретін потенциал кезінде жүргізеді. Ең жоғарғы анодты жоғары нүкте әр элемент үшін тән белгілі бір потенциал кезінде тіркеледі және концентрациядан сызықты тәуелді.

Тұз қышқылы фонында қалайы мен қорғасынның жиынтық анодты жоғары нүкте максимумы потенциалы минус (0,4 ± 0,1) В тең, лимон қышқылы немесе натрий оксалаты фонында қорғасынның анодты жоғары нүкте максимумы потенциалы минус (0,4 ± 0,1) В тең.

Сұйытылған қышқылдар фонындағы қалайы мен қорғасынның сараптамалық сигналдарды бір және сол потенциалда тіркеледі, біркелкі пішіні бар және мүлде бөлінбейді. Осы әдіс осы элементтердің массалық концентрациясын анықтаудың әртүрлі тәсіліне негізделген: тұз қышқылы фонындағы сынамадағы қалайы мен қорғасынның жиынтық массалық концентрациясын өлшеуді орындайды; лимон қышқылы фонында сынамадағы қорғасынның массалық концентрациясын өлшеуді орындайды; алдағы концентрациялардың әртүрлілігі бойынша сынамадағы қалайының массалық концентрациясын есептейді.

Сынамадағы элементтердің массалық концентрациясын элементтердің аттестатталған қоспаларын (бұдан әрі АҚ) қосу әдісі бойынша анықтайды.

4 Сынамаларды іріктеу, консервациялау және сақтау

Судың зерттелетін сынамасын іріктеуді (қажетіне қарай консервациялауды және сақтауды) ГОСТ 17.1.5.04, ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ 31861, ГОСТ 31862 бойынша жүргізеді.

5 Қауіпсіздік талаптары, біліктілік талаптары және өлшеуді орындау шарттары

5.1 Жұмыстарды қауіпсіз жүргізу шарттары

5.1.1 Вольтамперометриялық талдағыштармен, қыздырғыш құралдармен және химиялық реактивтерге жұмыс істеуге құралды пайдалану жөніндегі нұсқаулықты, химиялық реактивтермен және химиялық ыдыспен жұмыс істеу ережесін білетін персонал жіберіледі.

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

5.1.3 Электр қондырғылармен жұмыс істеу кезінде электр қауіпсіздік ГОСТ 12.1.019 және құралдарды пайдалану жөніндегі нұсқауға сәйкес келуге тиіс.

5.1.4 Зертхана орынжайы [1] бойынша өрт қауіпсіздігі талаптарына сәйкес келуге және [2] бойынша өрт сөндіру құралдары болуға тиіс.

5.1.5 Зертхана орынжайы ГОСТ 12.4.021 сәйкес сору-тарту желдеткішімен жабдықталуға тиіс.

5.1.6 Ультракүлгін сәулелеу көзі тарту шкафында болуға тиіс.

5.1.7 Ультракүлгін сәулелену өткізбейтін қорғаныш көзілдіріксіз немесе қорғаныш экрансыз жұмыс істеуге тыйым салынады.

5.1.8 Зертханада сынапты жинау және бейтараптандыру құралдары болуы қажет (амальгамацияланған мыс тілімшесі, хлорлы темір ерітіндісі).

5.1.9 Металл сынап (1 $см^3$ артық емес) қалың қабырғалы склянкаға орналастырылған бюкске су қабаты астында сақталуға тиіс.

5.1.10 Өлшеуден кейін ерітінділерді және сынамаларды пайдаға асыруды зертханада әзірленген ерітінділер мен сынамаларды пайдаға асыру жөніндегі нормативтік құжаттарға сәйкес жүргізеді.

5.2 Маман біліктілігіне қойылатын талаптар

Өлшеуді орындауға және (немесе) олардың нәтижелерін өңдеуге химиялық зертханада жұмыс тәжірибесі бар, вольтамперометриялық талдау техникасын меңгерген, өлшеу әдістемесін игерген және өлшеуді орындау шарасын оперативті бақылаудың қанағаттанарлық нәтижелерін алған мамандар жіберіледі.

5.3 Өлшеуді орындау шарттары

Өлшеу мынадай жағдайларда жүргізіледі:

- қоршаған ауа температурасы 18 °С-тан 21 °С дейін
- атмосфералық қысым 630-дан 800 мм сынап бағанына дейін (84,0-ден 106,7 кПа дейін);
- салыстырмалы ауа ылғалдығы (60 ± 10) %;
- айнымалы ток жиілігі (50 ± 5) Гц;
- желідегі қорек кернеуі (220 ± 22) В.

Ескертпе – Құралдарда өлшеуді орындау оларды пайдалану жөніндегі нұсқауда ұсынылған шарттарда жүргізуге жол беріледі.

6 Өлшеу құралдары, қосымша жабдық, ыдыс, реактивтер және материалдар

6.1 Өлшеу құралдары

Деректерді жинау және өңдеу жүйесі бар IBM-үйлесімді компьютері немесе полярографы бар (ПУ-1 немесе басқалар) жиынтықтағы вольтамперометриялық талдағыш (СТА типті немесе басқалар). Талдағыш әдістің қателік сипаттамаларына сәйкес келетін метрологиялық сипаттамаларды қамтамасыз етуге тиіс;

24104 бойынша ± 0,0001 г рұқсат етілетін абсолютті қателіктің ең үлкен шегі бар арнайы дәлдік класты таразы;

ГОСТ 28311 бойынша 5 % артық емес салыстырмалы қателігі және 1,0-ден 2,0 мкл ден қондырғының дискреттілігі бар ДПВ-1-1-10, ДПВ-1-5-40, ДПВ-1-40-200, ДПВ-1-200-1000 типті дозатор.

Секундомер, 2 дәлдік класты, 0,2 с секундты шкаланы және 1 мин минуттік шкаланы бөлу бағасы бар, рұқсат етілген қателігі бар: 10 мин үшін ± 6 с, 60 мин үшін ± 1,8 с;

ГОСТ 28498 бойынша 0 °С -тан 50 °С дейін шегі бар зертханалық термометр.

ГОСТ 427 бойынша металл сызғыш.

6.2 Қосымша жабдық

± 15 °С өлшеу қателікті 50 °С-тан 650 °С дейін жұмыс температуралар ауқымы бар сынама дайындау кешені («Темос-Экспресс») немесе ГОСТ 9736 бойынша муфельді пеш немесе ± 25 °С қателігі бар 150 °С -тан 600 °С дейін берілген температуралық режимді ұстауды қамтамасыз ететін екі камералы зертханалық кедергі электр пеші;

ГОСТ 13861 және ГОСТ 2405 бойынша (250 ± 1) атм манометрі бар редуктор;

ГОСТ 14919 бойынша жабық шиыршықты электр плиткасы;

ГОСТ 28165 бойынша АСД-4 суды дистилдеуге арналған аппарат;

ГОСТ 19908 бойынша 20-дан 25 $см^3$ дейін сыйымдылықтағы кварцтық шыныдан жасалған стақаншалар;

Қолданыстағы нормативтік құжаттама бойынша отбақыраштықысқыштар ОҚ;

Қолданыстағы нормативтік құжаттама бойынша ұяшыққа газды қосуға арналған полиэтилен шлангілер.

6.3 Ыдыс

29227 бойынша 0,5; 2,0; 5,0; 10,0 $см^3$ сыйымдылықтағы градуирленген зертханалық шыны өлшеу тамызғылары;

ГОСТ 1770 бойынша 25,0; 50,0; 100,0; 1000,0 $см^3$ сыйымдылықтағы құтылар;

ГОСТ 1770 бойынша 10,0 $см^3$ сыйымдылықтағы цилиндрлер;

ГОСТ 25336 бойынша эксикатор.

6.4 Реактивтер мен материалдар

ГОСТ 8.315 бойынша кобальт, қалайы және қорғасын иондары ерітіндісі құрамының 1,0 мг/$см^3$ иондарының массалық үлесінің аттестатталған мәні және 1 % аттестатталған мәннің салыстырмалы қателігі бар (Р = 0,95 кезінде) мемлекеттік стандартты үлгілері (МСҮ) (мысалы, кобальт үшін МСҮ 7784-2000, МСҮ 7268-96; қалайы үшін МСҮ 5231-90, МСҮ 7238-96; қорғасын үшін МСҮ 7252-96, МСҮ 7472-98);

ГОСТ 5828 бойынша диметилглиоксим, т.ү.т;

ГОСТ 18300 бойынша техникалық ректификацияланған этил спирті;

ГОСТ 3760 бойынша сулы аммиак, т.ү.т;

ГОСТ 14262 бойынша концентрацияланған күкірт қышқылы, ер. т;

Концентрацияланған азот қышқылы ГОСТ 11125 бойынша ер.т. немесе ГОСТ 4461 бойынша х.т;

ГОСТ 3652 бойынша лимон қышқылы, х.т;

ГОСТ 14261 бойынша концентрацияланған тұз қышқылы, ер. т;

Күкір қышқылы мен калий перманганаттың қатысуымен айдалған, ГОСТ 6709 бойынша бидистилденген немесе дистилденген су (1,0 $дм^3$ дистилденген суға 0,5 $см^3$ концентрацияланған күкірт қышқылы және 3,0 $см^3$ 3 %-дық калий перманганат ерітіндісі);

ГОСТ 4658 бойынша Р-00 металл маркалы сынабы, х.т;

ГОСТ 4234 бойынша хлорлы калий, х.т;

ГОСТ 2156 бойынша қос көмірқышқылды натрий;

ГОСТ 5839 бойынша қымыздық қышқылды натрий, х.т;

ГОСТ 20490 бойынша марганец-қышқылды калий;

Қолданыстағы нормативтік құжаттама бойынша 1-ден 14 дейін pH индикаторлық әмбебап қағаз;

ГОСТ 12026 бойынша сүзгілеу зертханалық қағаз;

ГОСТ 9293 бойынша 0,03 % артық емес оттегі мөлшері бар газ тәрізді азот немесе басқа инертті газ (аргон, гелий).

Ескертпелер

1 Жоғарыда көрсетілгендерге ұқсас метрологиялық сипаттамаларды қамтамасыз ететін басқа өлшеу құралдарын, жабдықты, аппаратураны, материалдарды және реактивтер мен стандартты үлгілерді қолдануға жол беріледі.

2 Барлық қолданылатын өлшеу құралдары типті бекіту мақсатында сынақтарға немесе метрологиялық аттестаттауға, салыстырып тексеруге жатады, сынақ жабдығы өлшем бірліктерін қамтамасыз ету саласында заңнамаға сәйкес аттестатталуға тиіс.

3 Қышқыл реактивтерінің сапасын бақылаудың теріс нәтижелері кезінде ГОСТ 28165 бойынша аппараттарды қолдану арқылы айдалуы мүмкін.

7 Өлшеуді орындауға дайындық

7.1 Құралды жұмысқа дайындау

Вольтамперометриялық талдағышты дайындауды және тексеруді пайдалану жөніндегі нұсқаулыққа сәйкес, сондай-ақ кобальтты анықтау үшін 1-кестеге және қалайы мен қорғасынды анықтау үшін 2-кестеге сәйкес жүргізеді.

1-кесте. Су сынамаларында кобальттың массалық концентрациясын анықтау кезінде құрал жұмысының берілген режимдері

Құрал жұмысының режимі	Жұмыс режимінің параметрлері
Өлшеу жүйесі	Үш электродты
Электродтар: - жұмыс - салыстыру - қосымша	 РПЭ ХСЭ ХСЭ
Тармақ	катодты
Вольтамперограммаларды тіркеу режимі	дифференциалды-импульстік
Электр жиналуы үшін полярлайтын кернеу, В	-0,8
ВА-қисықты тіркеуінің басталу потенциалы, В	-1,0
Тармақтың соңғы керенуі, В	-1,5
Электродты тазарту потенциалы, В	-1,3
Электродты тазарту уақыты, с	20
Потенциалдың сызықтық өзгерісі жылдамдығы, мВ/с	30
Электролиз уақыты (сынамадағы элемент мөлшеріне байланысты), с	15
Сараптамалық жоғары нүкте потенциалы, В (бағдарланған мән)	-1,17
Фондық электролит	хлорлы-аммиакты буферлік ерітінді pH 9 +диметилглиоксим

2-кесте – Су сынамаларында қалайы мен қорғасынның массалық концентрацияларын анықтау кезінде құрал жұмысының берілген режимдері

Құрал жұмысының режимі	Жұмыс режимінің параметрлері	
	Қалайы	Қорғасын
Өлшеу жүйесі	қос электродты	
Тармақ	анодты	
Вольтамперограммаларды тіркеу режимі	тұрақты токты	
Электр жинау үшін полярлайтын кернеу, В	-1,30	
Электролиз уақыты, с	10 - 60	60 - 180
Вольтамперлі қисықты тіркеудің басталу потенциалы, В	-0,80	
Тармақтың соңғы потенциалы, В	-0,05	
Құрал жұмысының режимі	Анықталатын элемент	
	Қалайы	Қорғасын
Электродты тазарту потенциалы, В	-0,05	
Тазарту уақыты, с	20	
Потенциалдың сызықтық өзгерісінің жылдамдығы, мВ/с	60	
Вольтамперограмманы тіркеу кезінде құрал сезімталдығы (А/мм)	$(1 - 10)\cdot10^{-9}$ (талданатын сынамадағы элемент мөлшеріне байланысты)	
Фондық электролит	қалайы мен қорғасынның жиынтық концентрациясы анықталады - 2 моль/дм^3 молярлық концентрациялы тұз қышқылы ерітіндісі	0,1 моль/дм^3 молярлық концентрациялы қымыздық қышқылды натрий ерітіндісі немесе 0,3 моль/дм^3 молярлық концентрациялы лимон қышқылы ерітіндісі
Анодты жоғары нүкте потенциалы, В	қалайы мен қорғасынның жиынтық жоғары нүкте -(0,4 ± 0,1) В	-(0,4 ± 0,1)

7.2 Зертханалық ыдысты дайындау

7.2.1 Жаңа зертханалақы шыны ыдысты, ауысымды дозатор ұштықтарды, тамызғыларды азот қышқылымен жуады, содан кейін күкірт қышқылымен және 3-4 рет бидистилденген сумен жуады.

Ластанған кварцтық стақаншаларды сүзгілеу қағазының көмегімен құрғақ ас тұзымен үйкелейді, 3-4 рет ең алдымен су құбырынан аққан сумен, содан кейін бидистилденген сумен шаяды. Содан кейін әр стақаншаға 0,1 -ден 0,2 см^3 дейін концентрацияланған күкірт қышқылын қосады, стақаншаларды 300 °С -тан 350°С дейінгі

температуралар кезінде электр плиткаға немесе «Темос-Экспресс» (қақпағы ашық кезінде) сынама дайындау кешеніне салады. Күкірт қышқылы буларының бөлінуі толық аяқталғаннан кейін стақаншалар қабырғасынан оларды 500 °С –тан 600 °С дейін температура кезінде 10 минуттан 105 минутқа дейін муфельді пеште немесе «Темос-Экспресс» сынама дайындау кешенінде (қақпағы жабық кезінде) қыздырады.

Ауыстырылатын кварцтық стақаншаларды эксикаторда сақтайды.

Элементтердің массалық концентрациясын өлшеуді орындау кезінде тікелей дайындалған ыдысты қолданар алдында қосымша 0,1 моль/дм^3 молярлық концентрациялы азот қышқылы ерітіндісімен жуады және бидистилденген сумен мұқият шаяды.

7.2.2 Талдауға арналған стақаншаларды тазалыққа тексеруді фондық электролит вольтамперограммаларды тіркеу жолымен жүргізеді.

Өлшеу кезінде қолданылатын ең жоғарғы жинау уақыты кезінде нөлге жақын немесе тең фондық электролит ерітіндісіндегі элементтердің сараптамалық сигналдарын алған жағдайда реактивтердің мұндай сапасы мен ыдыс тазалығы ұтымды болып табылады.

7.3 Электродтарды дайындау және сақтау

7.3.1 Индикаторлық (жұмыс) сынаптық-үлдірлік электродты дайындау

Индикаторлық сынаптық-үлдірлік электрод (бұдан әрі СҮЭ) 5 мм-ден 7 мм дейін ұзындықта 0,8 мм диаметрлі қыспақталған күміс сымы бар полиэтилен өзекшесін ұсынады, бет ауданы шамамен 0,2 см^2 құрайды. СҮЭ жұмысқа дайындау үшін амальгамациялауды жүргізеді, яғни күміс сым бетіне 10 мкм-дан 20 мкм дейін сынап үлдірін салады.

Сынаппен жабуды 2-ден 3 с дейін металл сынапқа СҮЭ (күміс сым) жұмыс блігін түсіру жолымен жүргізеді, содан кейін сынапты күміс беті бойынша біркелкі бөлу үшін сүзгілеу қағазымен үйкелейді. Егер күміс сым ұшында сынаптың артық мөлшері «тамшы» түрінде салпылдап тұрса, оны сынабы бар бюкске алып тастайды. Электродты бидистилденген сумен жуады.

Электродтың жұмыс бетін амальгамациялау шарасын электрод бетінде амальгамацияланбаған учаскелерінің пайда болуы кезінде қайталайды. Бетінде сұр қақтың түзілуі кезінде электродты сүзгілеу қағазымен үйкелейді.

Талдау жүргізгеннен кейін электродтардың жұмыс бетін бидистилденген сумен шаяды. Жұмыс бөлігін бидистилденген суға батыра отырып, электродтарды сақтайды.

7.3.2 Салыстыру электроды – хлор-күмісті электролдты дайындау

Салыстыру электроды – хлор-күмісті электрод (бұдан әрі ХКЭ) жартылай өткізетін тығыны бар тефлонды корпусқа салынған күмік хлоридімен жабылған күміс сымнан жасалған шиыршықты ұсынады. Күміс сым ұшы құралға қосуға арналған ток шығаратын контакті бар.

ХКЭ дозатормен немесе шприцпен 1 моль/дм^3 концентрациялы калий хлориді ерітіндісін толтырады, тығынмен жабады және потенциалдың тепе-тең мәнін белгілеу үшін кем дегенде 2 сағат ұстайды.

1 моль/дм^3 молярлық концентрациялы калий хлориді ерітіндісінде электродтарды сақтайды. Электродтарды толтыруды 2 аптада 1 рет жүргізеді.

7.3.3 Қосымша электрод – шыны-көміртекті электродты жұмысқа дайындау

Жұмыста ине тәрізді немесе тік қойылған электродты қолданады. Ине тәрізді қосымша электрод тефлон түтікшеге желімделген шыны тәрізді графиттен дайындалған. Қосымша шыны-көміртекті электрод фторқабатты ұстағышта қыспақталған 2 мм диаметрдегі және 10-нан 15 мм дейін ұзындықта көрсетеді.

Жұмыс алдында электродты сүзгіде тегістейді, этил спиртінде 2 минуттан 5 минутқа дейін ұстайды (беттік-белсенді органикалық заттарды алып тастау үшін, сондай-ақ

адсорбцияланған бөлшектерден тазарту үшін).

7.3.4 Индикаторлық электродтың, салыстыру электродының және қосымша электродтың жұмысын тексеруді 8-бөлімге сәйкес жүргізеді.

7.4 Ерітінділерді дайындау

7.4.1 100 мг/дм^3 массалық концентрациялы кобальт, қалайы және қорғасын иондарының негізгі ерітінділерін (бұдан әрі НЕ) кобальттың, қалайының және қорғасынның 1 мг/см^3 (1000 мг/дм^3) массалық концентрациясының аттестатталған мәндері бар мемлекеттік стандартты үлгілерінен (бұдан әрі МСҮ) дайындайды.

7.4.1.1 Кобальттың НЕ дайындау

50 см^3 сыйымдылықтағы өлшеу құтысына тамызғының немесе дозатордың көмегімен 1 мг/см^3 (1000 мг/дм^3) концентрациялы кобалттың 5 см^3 стандартты үлгісін енгізеді және белгіге дейін бидистилденген сумен көлемін жеткізеді.

7.4.1.2 Қорғасынның НЕ дайындау

50 см^3 сыйымдылықтағы өлшеу құтысына тамызғының немесе дозатордың көмегімен қорғасын құрамының 5 см^3 стандартты үлгісін енгізеді және белгіге дейін 0,1 моль/дм^3 концентрациялы азот қышқылы ерітіндісімен жеткізеді.

7.4.1.3 Қалайының НЕ дайындау

50 см^3 сыйымдылықтағы өлшеу құтысына тамызғының немесе дозатордың көмегімен қалайы құрамының 5 см^3 стандартты үлгісін енгізеді және белгіге дейін 3 моль/дм^3 молярлық концентрациялы тұз қышқылы ерітіндісімен жеткізеді.

Ескертпе – негізгі ерітінділерді дайындау кезінде металл иондарының МСҮ қолдану жөніндегі нұсқаулықты қолдану ұсынылады.

7.4.2 Жұмыс ерітінділерін дайындау

Жұмыс ерітінділерін немесе АҚ-1, АҚ-2, АҚ-3 сериялы аттестаталған қоспаларды 10,0 массалық концентрациясымен дайындайды; 1,0 және 0,5 мг/дм^3 кобальт үшін және 10,0; 5,0 және 1,0 мг/дм^3 қорғасын мен қалайы үшін.

7.4.2.1 кобальт үшін жұмыс ерітінділерді немесе аттестатталған қоспаларды 50,0 см^3 сыйымдылықтағы өлшеу құтыларына ерітінділерді тиісті сұйылтуларымен және 3-кестеге сәйкес белгіге дейін бидистилденген сумен жеткізу арқылы дайындайды.

3-кесте – Кобальт үшін аттестатталған қоспаларды дайындау

АҚ дайындау үшін бастапқы ерітінді концентрациясы, мг/дм^3	АҚ дайындау үшін іріктелетін көлем, см^3	Өлшеу ыдысының көлемі, см^3	Дайындалған АҚ концентрациясы, мг/дм^3	АҚ белгіленуі	Сақтау мерзімі, тәул
100	5,0	50	10,0	АҚ-1	30
10	5,0	50	1,0	АҚ-2	14
10	2,5	50	0,5	АҚ-3	14

7.4.2.2 Жұмыс ерітінділерді немесе аттестатталған қоспаларды 50 см^3 сыйымдылықтағы өлшеу құтыларында ерітінділерді тиісті сұйылту арқылы, 4-кестеге сәйкес қорғасын үшін 0,1 моль/дм^3 концентрациялы азот қышқылымен белгіге жеткізе отырып, қалайы үшін 3 моль/дм^3 молярлық концентрациялы тұз қышқылы ерітіндісімен белгіге жеткізе отырып дайындайды.

4-кесте – Қалайы мен қорғасын үшін аттестатталған қоспаларды дайындау

АҚ дайындау үшін бастапқы ерітінді концентрациясы, мг/дм^3	АҚ дайындау үшін іріктелетін көлем, см^3	Өлшеу ыдысының көлемі, см^3	Дайындалған АҚ концентрациясы, мг/дм^3	АҚ белгіленуі	Сақтау мерзімі, тәул
100	5,0	50	10,0	АҚ-1	30
100	2,5	50	5,0	АҚ-2	30
10	5,0	50	1,0	АҚ-3	15

7.4.3 1,0 моль/дм^3 молярлық концентрациялы калий хлориді ерітіндісін дайындау

Сараптамалық таразыда (7,5 ± 0,1) г салмақта калий хлориді өлшендісін өлшейді, 100 см^3 сыйымдылықтағы өлшеу құтысына ауыстырады, бидистилденген судың шамалы мөлшерін қосады және ерітеді. Толық ерігеннен кейін ерітінді көлемін белгіге дейін бидистилденген сумен жеткізеді және мұқият араластырады.

7.4.4 0,1 моль/дм^3 молярлық концентрациялы диметилглиоксим ерітіндісін дайындау

Сараптамалық таразыда (0,290 ± 0,002) г диметилглиоксим өлшендісін өлшейді, 25 дм^3 сыйымдылықтағы өлшеу құтысына ауыстырады, этил спиртінің шамалы мөлшерін қосады және ерітеді. Толық ерігеннен кейін көлемді белгіге дейін этил спиртімен жеткізеді және мұқият араластырады. Ерітіндіні қараңғы жерде сақтайды.

7.4.5 Фондық электролитті (кобальтты анықтау үшін), pH 9,2 хлоридті-аммиакты буферлік ерітіндіні дайындау

Сараптамалық таразыда (0,534 ± 0,001) г салмақтағы хлорид аммоний өлшендісін алады, 100, см^3 сыйымдылықтағы өлшеу құтысына ауыстырады, бидистилденген судың 1/3 көлемін құяды, тұз өлшендісін ерітеді, 1 -ден 1,5 см^3 дейін аммиактың концентрацияланған су ерітіндісін қосады және белгіге дейін бидистилденген сумен жеткізеді. Ерітіндінің pH мәні индикаторлық қағаз бойынша бақылайды.

7.4.6 Фондық электролитті (қалайы мен қорғасынның жиынтық концентрациясын анықтау үшін) – 2 моль/дм^3 молярлық концентрациялы тұз қышқылының ерітіндісін дайындау

250 см^3 сыйымдылықтағы өлшеу құтысына бидистилденген судың 2/3 көлемін құяды және 41,6 см^3 концентрацияланған тұз қышқылын қосады, араластырады. Құтыдағы ерітінді көлемін белгіге дейін бидистилденген сумен жеткізеді.

7.4.7 0,1 моль/дм^3 молярлық концентрациялы фондық электролитті дайындау (қымыздық қышқылды натрий ерітіндісі)

(3,35 ± 0,01) г салмақтағы қымыздық қышқылды натрий өлшендісін 250 см^3 сыйымдылықтағы өлшеу құтысына ауыстырады, бидистилденген судың 1/3 көлемін құяды, араластырады және әлсіз қыздыру кезінде өлшендіні ерітеді. Құтыда ерітіндіні салқындатады және белгіге дейін бидистилденген сумен жеткізеді.

7.4.8 0,3 моль/дм^3 молярлық концентрациялы фондық электролитті дайындау (лимон қышқылы ерітіндісі)

(14,41 ± 0,01) г салмақтағы лимон қышқылының өлшендісін 250 см^3 сыйымдылықтағы өлшеу құтысына салады, бидистилденген судың 1/3 көлемін құяды және араластырады. Толық ерігеннен кейін көлемді бидистилденген сумен белгіге дейін жеткізеді.

7.5 Сынамаларды дайындау

Су сынамаларын талдауды жүргізу үшін екі параллель және бір «бос» сынаманы немесе екі параллель және бір «резервтік» сынаманы алады.

7.5.1 Кобальт мөлшерін анықтау үшін су сынамасын дайындау

5 -тен 10 $см^3$ дейін көлемі бар су сынамасын (күтілетін концентрацияға байланысты) 20 $см^3$ көлемі бар таза кварцтық стақаншаға салады. Сынамасы бар стақаншаны 130 °С-тан 140 °С дейін температураға дейін қыздырылған плиткаға немесе «Темос-Экспресс» сынаманы дайындау кешеніне салады және стақаншадағы ерітіндіні осы температура кезінде құрғақ тұздарға дейін булайды.

Стақаншаны «Темо-Экспресс» сынаманы дайындау кешенінен алады немесе плиткадан түсіреді, бөлме температурасына дейін (18 °С-тан 21 °С дейін) суытады, 0,3-тен 0,5 $см^3$ дейін концентрацияланған күкірт қышқылын (стақанша қабырғасын мұқият шая отырып) қосады. Содан кейін қайтадан «Темо-Экспресс» сынаманы дайындау кешеніне немесе муфельді пешке қояды, күкірт қышқылы буларын бөлуді толық аяқтағанға дейін 300 С температура кезінде қыздырады. 570°С дейін температураны көбейтеді және осы температурада 15 мин ұстайды.

Стақаншаны алады, бөлме температурасына дейін (18 °С-тан 21 °С дейін) суытады, 0,3 $см^3$ концентрацияланған тұз қышқылын қосады. Қайтадан «Темос-Экспресс» сынаманы дайындау кешеніне немесе плиткаға қояды және 120 °С температурасы кезінде сынама құрғағанға дейін булайды.

Стақаншаны алады, салқындатады, 7.4.5 бойынша фондық электролиттің 10 $см^3$ ерітіндісін құяды, 0,1 моль/$дм^3$ молярлық концентрациялы 0,03 $см^3$ диметилглиоксимді қосады.

7.5.2 Қалайы мен қорғасын мөлшерін анықтау үшін су сынамасын дайындау

5 $см^3$ –ден 10 $см^3$ дейін көлемі бар су сынамасын (күтілетін концентрацияға байланысты) 20 $см^3$ көлемдегі таза кварцтық стақанға салады. Сынамасы бар стақанды 130 °С -тан 140 °С дейін температураға дейін қыздырылған плиткаға немесе «Темос-Экспресс» сынаманы дайындау кешеніне қояды, құрғақ тұзға дейін стақаншада ерітіндіні булауға дейін осы температура кезінде ұстайды.

Стақаншаны «Темос-Экспресс» сынама дайындау кешенінен шығарады немесе плиткадан алады, бөлме температурасына дейін (18 °С -тан 21 °С дейін) салқындатады, 0,3 –тан 0,5 $см^3$ дейін концентрацияланған күкірт қышқылын (стақан қабырғасын мұқият шая отырып) қосады. Содан кейін қайтадан (Темос-Экспресс» сынама дайындау кешеніне немесе муфельді пешке салады, күкірт қышқылынан бу бөліну толық аяқталғанға дейін 300 °С температура кезінде қыздырады. 450°С дейін температураны көбейтеді және осы температура кезінде 15 мин ұстайды.

Содан кейін стақаншаны шығарады, бөлме температурасына дейін (18 °С-тан 21 °С дейін) суытады. 0,3 $см^3$ концентрацияланған тұз қышқылының ерітіндісін қосады. Қайтадан «Темос-Экспресс» сынама дайындау кешенінен немесе плиткаға салады және 120 °С температура кезінде сынаманы құрғағанша булайды.

Стақанды шығарады, салқындатады, 10 -нан 12 $см^3$ дейін фондық электролит ерітіндісін құяды: қалайы мен қорғасынның жиынтық мөлшерін анықтау үшін – 2 моль/$дм^3$ молярлық концентрациялы тұз қышқылы ерітіндісі; қорғасынды анықтау үшін - 0,3 моль/$дм^3$ молярлық концентрациялы лимон қышқылы ерітіндісі немесе 0,1 моль/$дм^3$ молярлық концентрациялы қымыздық қышқылды натрий ерітіндісі.

7.5.4 Барлық элементтердің концентрациясын анықтау кезінде «бос» сынаманы дайындау

Барлық элементтердің концентрациясын анықтау кезінде «бос» сынаманы дайындауды талданатын бидистилденген судың орнына қолдана отырып, сол мөлшерде және жүйелілікте сол реактивтерді қоса отырып, 7.5.1-7.5.3 ұқсас жүргізеді. «Бос»

сынаманы өлшеуді реактивтер топтамасының ауысуы, ыдыстарды ауыстыру және т.б кезінде міндетті түрде жүргізеді.

Егер – Егер сынамадағы элемент концентрациясы анықталатын концентрация ауқымының жоғарғы шекарасынан шықса, өлшеуге дайындалған сынаманы сұйылтуға жол береді. Егер элемент концентрациясы анықталатын концентрация ауқымының төменгі шекарасынан шықса, талданатын сынаманың көп көлемін алуға және булау жолымен элементті концентрациялауға жол береді.

8 Өлшеулерді орындау

Сараптамалық вольтамперометриялық кешен құралға арналған нұсқауға сәйкес жұмысқа алдын ала дайындалуға тиіс.

Кобальттың, қалайының және қорғасынның массалық концентрациясын анықтау үшін өлшеулердің ВА орындауын кезінде мынадай операцияларды орындайды:

- 1, 2-кестелерге сәйкес өлшеу параметрлерін белгілейді;
- құралға арналған нұсқауға сәйкес тазалыққа электр-химиялық ұяшықтарды (электродтар, фондық электролит ерітіндісі) тексеруді жүргізеді;
- құралға арналған нұсқауға сәйкес дайындалған ерітіндіде құрауыштың сараптамалық сигналы (I_1) – вольтамперограмманы тіркеуді жүргізеді;
- құралға арналған нұсқауға сәйкес құрауыштың АС енгізілген қоспасы бар сынама ерітіндісінде құрауыштың сараптамалық сигналы (I_2) – вольтамперограмманы тіркеуді жүргізеді.

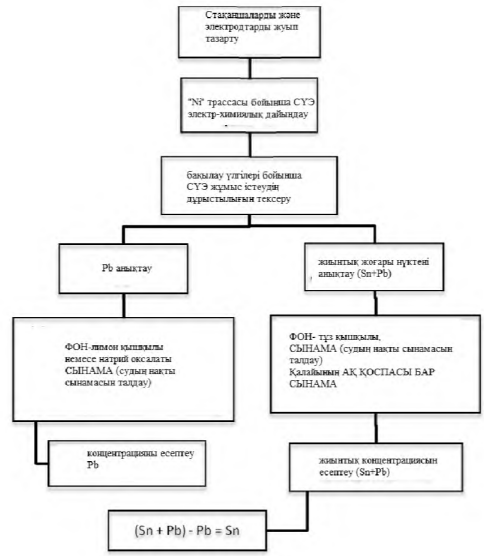
Құрауыштың сараптамалық сигнал (жоғары нүкте) шамасы құрауыштың массалық концентрациясына пропорционал.

Әр элемент бойынша үш стақанда екі параллель және бір резервтік сынаманы талдауды бір уақытта жүргізу ұсынылады.

СТА кешенінде өлшеуді орындау үлгілері Б, В қосымшаларында келтірілген.

Ескертпе – Тұз қышқылы фонында қалайы мен қорғасын жалпы анодты жоғары нүктені береді. Қалайы мөлшерін қымыздық қышқылды натрий немесе лимон қышқылы фонында табылған (қалайы осы фондарда пайда болмайды), тұз қышқылы мен қорғасынның массалық концентрациясы фонында табылған қалайы мен қорғасынның жиынтық массалық концентрациясының әртүрлілігі бойынша анықтайды. Элементтердің массалық концентрациясын өлшеуді жүргізудің жалпы схемасы 2-суретте келтірілген.

Қалайы мен қорғасынның массалық концентрациясын анықтау үшін ИВ-өлшеулерін немесе қалайы немесе қорғасынды өлшеуді жүргізу кезінде трассада кейбір мәндерді өзгерте отырып, бір және сол трассаны қолданалы (егер бұл қажет болса, мысалы, жинау уақытын көбейтеді және бөледі).



2-сурет – Қалайы мен қорғасынның массалық концентрациясын өлшеу схемасы

9 Нәтижелерді есептеу және рәсімдеу

Талданатын сынамадағы кобальттың, қалайының және қорғасынның массалық концентрациясын құралға программалық қамтамасыз ету көмегімен есептейді.

Концентрациялар есебі осы сәтте алынған қисықтарды өңдеу нәтижелерінің орташа мәні бойынша жүргізеді. Орташалаудан кейін есеп орташа «фон, сынама және қоспа» қисықтар бойынша жүргізіледі.

9.1 Сынамада кобальт пен қорғасынның массалық концентрациясын X, мг/дм^3; қалайы мен қорғасынның жиынтық концентрациясын $X_{1сум}$, мг/дм^3, (1) формула бойынша есептейді:

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

мұнда $I_{\text{сынама}}$ – қисық сынамада элементтің жоғарғы нүктесі тогының биіктігі;

$C_{\text{қоспа}}$ – АС элементтің массалық концентрациясы, мг/дм^3;

$V_{\text{қоспа}}$ – қоспа көлемі, см^3;

$V_{\text{минерализат}}$ – минерализат көлемі, см^3;

$I_{\text{қоспасы бар сынама}}$ – АС элементінің қоспасы бар сынаманың ВА-қисығындағы күміс жоғары нүктесі тогының биіктігі;

$V_{\text{аликвоттары}}$ – аликвот көлемі, см^3;

$M_{\text{өлшенді}}$ – сынама көлемі, дм^3.

9.2 Қалайының массалық концентрациясын X_{1Sn}, мг/дм^3, қалайы мен қорғасынның жиынтық концентрациясының айырмашылығы бойынша, және сынамадағы қорғасынның массалық концентрациясын (2) формула бойынша есептейді:

$$X_{1Sn} = X_{1сум} - X, \quad (2)$$

Есептеулерді X_1 және X_2 мәндерін ала отырып екі параллель талданған сынамалардың әрқайсысы үшін жүргізеді.

10 Өлшеу нәтижелерінің тиімділігін тексеру

10.1 Өлшеу нәтижесі үшін $\overline{X}$ (3) шарт орындалатын X_1 және X_2 (параллель анықтаулар) қайталанушылық жағдайында алынған өлшеудің екі нәтижелерінің орташа арифметикалық мәнін қабылдайды:

$$\left|X_1 - X_2\right| \le 0{,}01 \times r \times \frac{X_{1_1} + X_2}{2}, \qquad (4)$$

мұнда r – салыстырмалы бірліктерде өрнектелген қайталанушылық шегі. Қайталанушылық шегі мәндері 5-кестеде келтірілген.

10.2 (2) шартты орындау кезінде тағы да бір өлшеу нәтижемін қосымша алады. Өлшеу нәтижелері үшін (3) шарт орындалатын қайталанушылық жағдайында алынған өлшеулердің орташа арифметикалық үш нәтижелерін қабылдайды:

$$\left|X_{\max} - X_{\min}\right| \le 0{,}01 \times CR_{0{,}95}(3) \times \frac{X_1 + X_2 + X_3}{3}, \qquad (4)$$

мұнда $CR_{0{,}95}(3)$ – ауыспалы ауқым

Ауыспалы ауқым мәндері 5-кестеде келтірілген.

10.3 (3) шартты орындамаған кезде өлшеудің соңғы нәтижесі ретінде қайталанушылық жағдайында алынған өлшеулердің үш нәтижесінің (параллель анықтаулар) медианын қабылдайды.

10.4 Екі зертханада алынған өлшеу нәтижелері арасындағы айырмашылық (5) шарт кезінде жаңғыртушылық шегінен аспауға тиіс:

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le 0{,}01 \times R \times \frac{\overline{X}_1 + \overline{X}_2}{2}, \qquad (5)$$

мұнда $\overline{X}_1$ және $\overline{X}_2$ - әртүрлі зертханаларда алынған күмістің массалық концентрациясын өлшеу нәтижелері – (2) шарт орындалатын қайталанушылық жағдайында алынған өлшеулердің орташа арифметикалық екі нәтижелері;

R – салыстырмалы бірліктерде өрнектелген жаңғыртушылық шегі. Жаңғыртушылық шегінің мәндері 5-кестеде келтірілген.

10.5 (4) шартты орындау кезінде өлшеудің екі нәтижесі де тиімді, және соңғысы ретінде олардың орташа арифметикалық мәні қолданылуы мүмкін.

5-кесте - P = 0,95 сенімді ықтималдық кезінде қайталанушылық шегінің, ауыспалы ауқымның және жаңғыртушылық шегінің мәндері

Көрсеткіш атауы	Өлшеу ауқымы, мг/дм³	Қайталанушылық шегі, r	Ауыспалы ауқым, $CR_{0{,}95}(3)$	Жаңғыртушылық шегі, R
Кобальт	0,01-ден 1,0 дейін қоса алғанда	$0{,}33 \times \overline{X}$	$0{,}40 \times \overline{X}$	$0{,}47 \times \overline{\overline{X}}$

Қалайы	0,01-ден 10,0 дейін қоса алғанда	$0,31\times\overline{X}$	$0,36\times\overline{X}$	$0,42\times\overline{\overline{X}}$
Қорғасын	0,0002-ден 0,02 дейін қоса алғанда	$0,33\times\overline{X}$	$0,40\times\overline{X}$	$0,45\times\overline{\overline{X}}$
	0,02-ден 1,0 дейін қоса алғанда	$0,20\times\overline{X}$	$0,23\times\overline{X}$	$0,25\times\overline{\overline{X}}$
$\overline{X}$ - элементтің массалық концентрациясын параллель анықтаулар нәтижесінің орташа арифметикалық мәні $\overline{\overline{X}}$ - екі зертханада алынған талдау нәтижелерінің орташа арифметикалық мәні				

11 Өлшеу нәтижелерін рәсімдеу

11.1 Өлшеу нәтижелерін, мг/дм^3, Р = 0,95 кезінде мынадай түрде ұсынады:

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

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

$\Delta_Л$ – зертханада әдістемені іске асыру кезінде белгіленген өлшеу нәтижелерінің қателік сипаттамаларының мәні;

Δ – (6) формуласы бойынша есептелетін өлшеулерді орындау қателігі сипаттамаларының мәні:

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

мұнда δ - 6-кестеге сәйкес әдістің дәлдік көрсеткіштерінің (қателік сипаттамалары) салыстырмалы мәні.

6-кесте - Р = 0,95 сенімді ықтималдық кезінде әдіс дәлдігі көрсеткішінің салыстырмалы мәні

Көрсеткіш атауы	Өлшеу ауқымы, мг/дм^3	Дәлдік көрсеткіші (әдістеме қателігі болатын шекара), δ^1, %
Кобальт	0,01-ден 1,0 дейін қоса алғанда	34
Қалайы	0,01-ден 10,0 дейін қоса алғанда	30
Қорғасын	0,0002-ден 0,02 дейін қоса алғанда	31
	0,02-ден 1,0 дейін қоса алғанда	20
δ^1 – k = 2 қамту коэффициенті бар кеңейтілген салыстырмалы белгісіздік сәйкес келеді		

11.2 Өлшеу нәтижесінің сандық мәні параллель анықтаулар нәтижелерінің қайталанушылық шегіндегі мән сияқты разрядтың цифрымен аяқталуға тиіс. Қайталанушылық шегі мәні екі маңызды цифрден артық емес құрауға тиіс.

12 Зертханада әдісті іске асыру кезінде өлшеу нәтижелерінің сапасын бақылау

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

- талдау шарасын оперативті бақылау (жеке алынған бақылау шарасын іске асыру кезінде талдау нәтижелерінің қателігін бағалау негізінде);

- талдау нәтижелерінің тұрақтылығын бақылау (зертханаішілік дәлме-дәлдік, қателік, қайталанушылықтың орташа шаршылық ауытқуы тұрақтылығын бақылау негізінде).

12.2 Талдау шарасын оперативті бақылау (өлшеуді орындау) жүргізеді:

- зертханада өлшеуді орындау әдісін енгізу кезінде;

- талдау процесінің тұрақтылығына әсер етуі мүмкін факторлар пайда болған кезде (мысалы, реактивтер топтамасының ауысуы кезінде, құралды жөндегеннен кейін, талдаулар арасында ұзақ уақыт аралығы кезінде және т.б.).

Талдау шарасының оперативті бақылауын жұмыс сынамаларын талдауды жүргізуге олардың дайындығын тексеру мақсатында орындаушының өзі жүргізеді.

Талдау шарасын оперативті бақылауды А қосымшасына сәйкес немесе [5] бойынша жүргізеді.

12.3 Талдау нәтижелерінің тұрақтылығын бақылау нысандарының бірі

- өлшеу нәтижелерінің қателігінің қажетті деңгейінде бақылау және ұстау жолымен;

- зертхана ішілік дәлме-дәлдіктің қажетті деңгейінде бақылау және ұстау жолымен;

- параллель анықтаулар нәтижелерінің қайталанушылығының қажетті деңгейінде бақылау және ұстау жолымен іске асырылған бақылау карталарын қолдану арқылы зертхана шегінде талдау нәтижелерінің тұрақтылығын бақылау болып табылады.

12.4 Зертхана шегінде алынған өлшеу нәтижелерінің дәлдігін бақылау шаралары мен кезеңділігін ГОСТ ИСО 5725-6 немесе [5] бойынша талаптарды есепке ала отырып жүргізеді.

13 Екі зертханалар үшін өлшеу нәтижелеренің тиімділігін тексеру

13.1 Жаңғыртушылық жағдайында алынған өлшеу нәтижелерінің тиімділігін тексеруді (екі зертханаларда, m = 2), 3-кестеге сәйкес жаңғыртушылық шегіне немесе ГОСТ ИСО 5725-6 сәйкес өлшеудің екі орташа арифметикалық нәтижелері үшін ауыспалы айырмашылыққа қатынасы бойынша ГОСТ ИСО 5725-6 талаптарын есепке ала отырып жүргізеді.

Екі зертханада алынған өлшеу нәтижелері арасындағы айырмашылық жаңғыртушылық шегінен аспауға тиіс. Жаңғыртушылық шегінің мәні 3-кестеде келтірілген.

Осы шартты орындау кезінде өлшеудің екі нәтижесі де тиімді, және соңғысы ретінде олардың жалпы орташа мәні қолданылуы мүмкін.

Жаңғыртушылық шегі артқан кезде ГОСТ ИСО 5725-6 сәйкес өлшеу нәтижелерінің тиімділігін бағалау әдістері қолданылуы мүмкін.

13.2 Екі зертханалар нәтижелері арасындағы қайшылықтарды шешуді ГОСТ 5725-6 сәйкес жүргізеді.

14 Өлшеу дәлдігі көрсеткіштерінің сипаттамалары

Вольтамперометрия әдісімен су сынамасын талдау кезінде кобальттың, қалайының және қорғасынның массалық концентрациясын өлшеу әдістемесі 7-кестеге сәйкес мәндерден аспайтын қателігі бар өлшеу нәтижелерін алуды қамтамасыз етеді.

7-кесте - Р=0,95 сенімді ықтималдылық кезінде қайталанушылық және жаңғыртушылық көрсеткіштерінің мәндеріне қатысты өлшеу ауқымы

Көрсеткіш атауы	Өлшеу ауқымы, мг/дм^3	Қайталанушылық көрсеткіші (қайталанушылықтың орташа арифметикалық ауытқуы), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Жаңғыртушылық көрсеткіші (жаңғыртушылықтың орташа арифметикалық ауытқуы), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %
Кобальт	0,01-ден 1,0 дейін қоса алғанда	12	17
Қалайы	0,01-ден 10,0 дейін қоса алғанда	11	15
Қорғасын	0,0002-ден 0,02 дейін қоса алғанда	12	16
	0,02-ден 1,0 дейін	7	9

А қосымшасы
(ақпараттық)

Талдау шарасын оперативті бақылау алгоритмдері

А.1 Жалпы ережелер

А.1.1 Талдау шарасының оперативті бақылауын бақылау құралдарын қолдану арқылы жеке алынған бақылау шарасын іске асыру кезінде алынған ақпарат негізінде орындаушы тікелей жүзеге асырады.

А.1.2 Бақылау құралдарының рөлі мыналарды орындайды:
– бақылауға арналған үлгілер ([3] бойынша АС);
– анықталатын құрауыштың белгілі бір қоспасы бар жұмыс қоспалары;
– тұрақты құрамдағы жұмыс қоспалары.

А.1.3 Талдау шарасын оперативті бақылау схемасы қарастырады:
– бақылау шарасын іске асыруды;
– бақылау шарасы нәтижесін есептеуді;
– бақылау нормативін есептеуді;
– бақылау нормативі бар бақылау шарасының нәтижесін салыстыруды;
– бақылау нәтижелері бойынша шешімдер қабылдауды.

А.2 Бақылау өлшеулері нәтижелерінің қайталануышылығын оперативті бақылау алгоритмі

А.2.1 Кез келген бақылау құралынының параллел анықтауларының екі нәтижесін алады (А.1.2 бойынша).

А.2.2 Параллель анықтаулардың екі нәтижесін ала отырып, қайталанушылықты бақылау схемасын (А.1.3 бойынша) іске асырады. Бақылау шарасының нәтижесі (А.1) тең:

$$r_K = \left| X_1 - X_2 \right|, \qquad (А.1)$$

Қайталанушылықты бақылау нормативі 4-кестеде келтірілген мән n=2 кезінде қайталанушылықтың r шегіне тең. Нәтиже (А.2) шартын қанағаттандыруға тиіс:

$$r_K \le r, \qquad (А.2)$$

А.2.3 Егер (А.2) шарты орындалса, онда екі параллель анықтаулар нәтижелерінен алынған орташа арифметикалық мән ретінде талдаудың бақылау шарасының нәтижесін есептейді.

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

Қайталанушылық шегінің қайтадан артуы кезінде талдау шарасын тоқтатады және қанағатанарлықсыз нәтижелерге әкелген себептерді анықтайды.

А.3 Зертхана ішілік дәлме-дәлдік жағдайында талдау шарасын оперативті бақылау алгоритмі

А.3.1 Осы шараны орындауға арналған үлгілер А.1.2 бойынша бақылау құралдары болып табылады. Бақылауға арналған іріктелген сынама көлемі өлшеуді жүргізу үшін қажетті екі еселенген көлемге (массаға) сәйкес келуге тиіс.

Іріктелген көлемді (массаны) екі бөлікке бөледі және зертханаішілік дәлме-дәлдік жағдайында немесе әртүрлі операторларға, немесе әртүрлі уақытта немесе өлшеудің әртүрлі құралдарын қолдану арқылы және т.б осы стандарт талаптарына сәйкес, сынамаларды сақтау шарттары мен мерзімдерін сақтау кезінде талдайды. Тиісінше $\overline{X_1}$ және $\overline{X_2}$, мг/дм³ алады.

А.3.2 Бақылау шарасының нәтижесін (А.3) формуласы бойынша есептейді:

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

Зертхана ішілік дәлме-дәлдікті бақылау нормативін (А.4) формуласы бойынша есептейді немесе белгілейді:

$$R_{Л} = 0{,}84 \times R, \qquad (А.4)$$

мұндағы R – 4-кестеде келтірілген жаңғыртушылық шегінің мәні;

$\overline{\overline{X}}$ – зертхана ішілік (аралық) дәлме-дәлдік жағдайында алынған нәтижелердің орташа арифметикалық мәні.

А.3.3 Зертхана ішілік дәлме-дәлдік жағдайында алынған нәтижелерді ($\overline{X_1}, \overline{X_2}$), (А.5) жағдайында қанағаттанарлық деп санайды:

$$R_{ЛК} \le R_{Л}, \qquad (А.5)$$

А.3.4 (А.5) шартын орындау кезінде жалпы орташа арифметикалық $\overline{\overline{X}}$ бақылау шарасының нәтижесі ретінде ұсынады.

(А.5) шартын орындау кезінде өлшеуді қайталайды.

(А.5) шартын қайтадан орындамау кезінде қанағаттанарлықсыз нәтижелерге әкелетін себептерді анықтайды және оларды жояды.

А.4 Қоспалар әдісін қолдану арқылы өлшеуді орындау шарасын бақылау алгоритмі

А.4.1 Өлшеуді орындау шарасын орындаушысын бақылауды Кд бақылау нормативі бар Кк жеке алынған бақылау шарасының нәтижесін салыстыру жолымен жүргізеді.

А.4.2 Кк бақылау шарасының нәтижесін (А.6) формуласы бойынша есептейді:

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

мұнда $\overline{X}'$ – белгілі бір қоспасы бар сынамадағы құрауыштың массалық концентрациясын бақылап өлшеу нәтижесі – араларындағы айырмашылығы қайталанушылық шегін r аспайтын параллель анықтаулардың орташа арифметикалық екі нәтижелері. r мәні 4-кестеде келтірілген.

$\overline{X}$ – қоспасыз сынамадағы құрауыштың массалық концентрациясын бақылап өлшеу нәтижесі – араларындағы айырмашылығы қайталанушылық шегін r аспайтын параллель анықтаулардың орташа арифметикалық екі нәтижелері;

С – қоспа шамасы.

Ескертпе – Қосымша көлемі қоспасыз сынамадағы құрауыш бөліктің массалық концентрациялануынан 50 %бастап 150 % дейін құрауы тиіс.

А.4.3 Жедел бақылаудың көрсеткішін $К_д$ (А.7) формула бойынша анықтайды:

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

мұнда $\Delta_{л\overline{X}'}$, $\Delta_{л\overline{X}}$ – сәйкесінше қосымшасы бар сынама мен қосымшасыз сынамадағы құрауыш бөліктердің массалық концентрациялануына сәйкес әдістемені жүзеге асыруда зертханада белгіленген өлшемдердің нәтижелерінің терістік сипаттамаларының мәні.

А.4.4 Соңғы шара сапасы (А.8) шарттары орындалған жағдайда қанағаттанарлық болып саналады:

$$К_к \le К_д, \quad (А.8)$$

(А.8) шарттар орындалмаған жағдайда тәжірибе қайталанады.

(А.8) қайталанған шарттар орындалмаған жағдайда қанағаттанарлық емес нәтиже алып келген себептер анықталады.

А.5 Бақылауға арналған үлгілерді қолдануда орындалатын өлшемдер шарасын жедел бақылау алгоритмі

А.5.1 Бақылауға арналған үлгі дегеніміз іздеп отырған құрауыш бөліктің нақты концентрацияланған мөлшері енгізілген құрауыш бөлігі жоқ талданатын объектілердің жұмыс сынамалары болып табылады (аттестацияланатын сипаттама - С). Концентрацияланған құрауыш бөлікті С сынама дайын болған кезге дейін сынамаға енгізеді.

А.5.2 Бақылауға арналған үлгілерді қолдану арқылы дәлдікті бақылауды өткізу алгоритмі дәлдікті жедел бақылау нормативі ($К$) бар аттестацияланған мән ($С$) мен бақылауға ($Х$) арналған үлгілердегі аттестацияланған сипаттамаларды соңғы өлшемнің нәтижелері арасындағы айырмашылыққа тең соңғы шара нәтижесімен $К_к$, салыстырылады.

Соңғы шара нәтижесі (А.9) формулаға тең:

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

Дәлдікті бақылау нормативі (А.10) формула бойынша есептеледі:

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

А.5.3 Соңғы өлшем дәлдігі (А.11) шарттар жағдайында қанағаттанарлық болып саналады:

$$К_к \le К, \quad (А.11)$$

(А.11) шарттар орындалмаған жағдайда тәжірибе қайталанады.

(А.11) қайталанған шарттар орындалмаған жағдайда қанағаттанарлық емес нәтиже алып келген себептер анықталады.

Б қосымшасы
(ақпараттық)

Вольтамперометриялық талдамалы кешенді қолдану арқылы кобальттың массалық концентрациялануын анықтау СТА

Вольтамперометриялық талдамалы кешен алдын ала осы вольтамперометриялық кешеннің «Пайдаланушының жетекшілігіне» сәйкес жұмыс істеуге дайындайды.

Су сынамаларын алдын ала азот қышқылы (1 : 1), тазартылған су мен талданатын сынамамен жуылған сыйымдылығы 0,1 бастап 0,5 $дм^3$ дейінгі полимер материал немесе шыныдан дайындалған ыдысқа сұрыптайды. Егер өлшемдерді сұрыптаудан кейін 6 сағаттан кейін жүргізсе, онда сынамаларды pH мәнін индикатор қағаз бойынша бақылай отырып, қойылтылған тұз қышқылын pH2 тамшылай қосып, консервілейді. Кобальтті анықтауда консервіленген сынамаларды сақтау мерзімі 10 тәулік. Талдау үшін екі параллель сынама қолданылады.

Вольтамперометриялық талдамалы кешен кобальтты анықтауға арналған қондырғы кешенінен тұруы тиіс:

- индикатор электрод – 0,03 бастап 0,2 $см^3$ дейінгі жұмыс беті мен 10 бастап 20 мкм дейінгі сынап таспасының қалыңдығымен бірге күміс төсемедегі сынап таспалы;
- салыстыру электроды - қарсылығы 3,0 кОм артық емес концентрациялануы 1 моль/$дм^3$ калий хлориді ерітіндісімен толтырылған хлор күмісті;
- қосалқы электрод – қарсылығы 3,0 кОм артық емес концентрациялануы 1 моль/$дм^3$ калий хлориді ерітіндісімен толтырылған хлор күмісті;
- сыйымдылығы 20 бастап 25 $см^3$ дейінгі кварц шыныдан тұратын ауыстырылатын кішкентай стақандар;
- ерітіндіден оттегіні алып тастауға және оны араластыруға арналған инертті газды жеткізуге арналған соңдары созылған тефлон түтік.

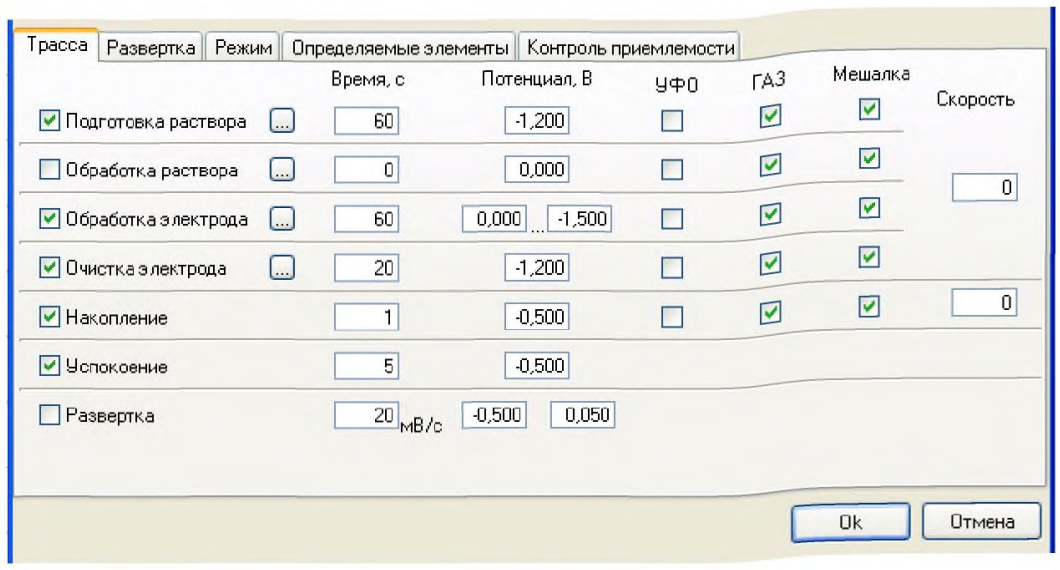
Б.1 Кішкентай стақан, бедерсіз бір түсті ерітінді мен электродтардың тазалығын тексеру

Б.1.1 Индикатор электродты электрлік химиялық тазарту

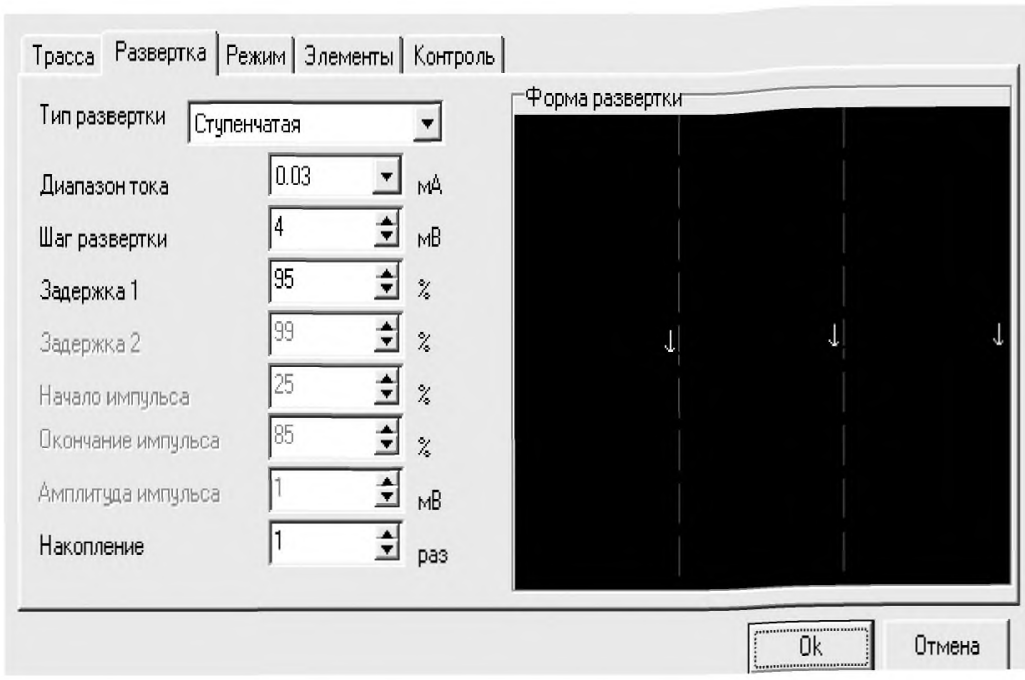
Б.1.1.1 Сыйымдылығы 20 бастап 25 $см^3$ дейінгі үш таза кварц кішкентай стақандарға 9 бастап 10 $см^3$ дейінгі тазартылған су құяды, 0,1 $см^3$ бойынша қойылтылған азот қышқылын қосады (қ.б.). бұл ерітінді сынап таспалы электрод бетін тазартуға керек.

Б.1.1.2 Ерітіндіге индикатор электрод, салыстыру электроды, қосалқы электрод, азот түтіктерін салады және оларды әр ұяшықтағы сәйкес клеммаларға қосады.

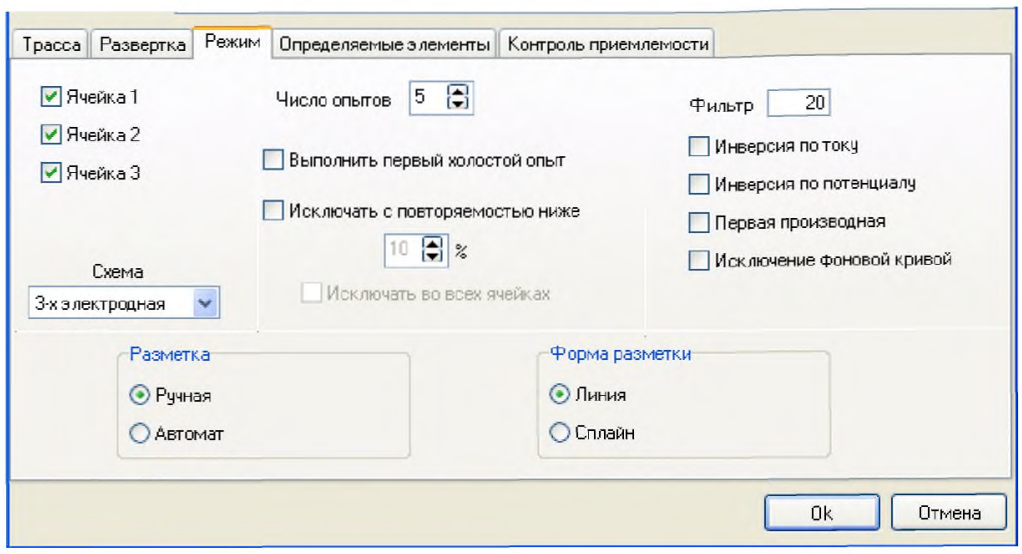
Б.1.1.3 Құрастырылған әдістеменің файлын бас мәзірге жүктейді, «Әдістеме / Ашу» бөлімін таңдайды немесе Б.1, Б.2, Б.3-суреттерге сәйкес мынандай параметрлі индикатор электродының бетін тазартуға арналған жаңа әдістеме құрайды.



Б.1-сурет - Әдістеме



Б.2-сурет - Әдістеме



Б.3-сурет - Әдістеме

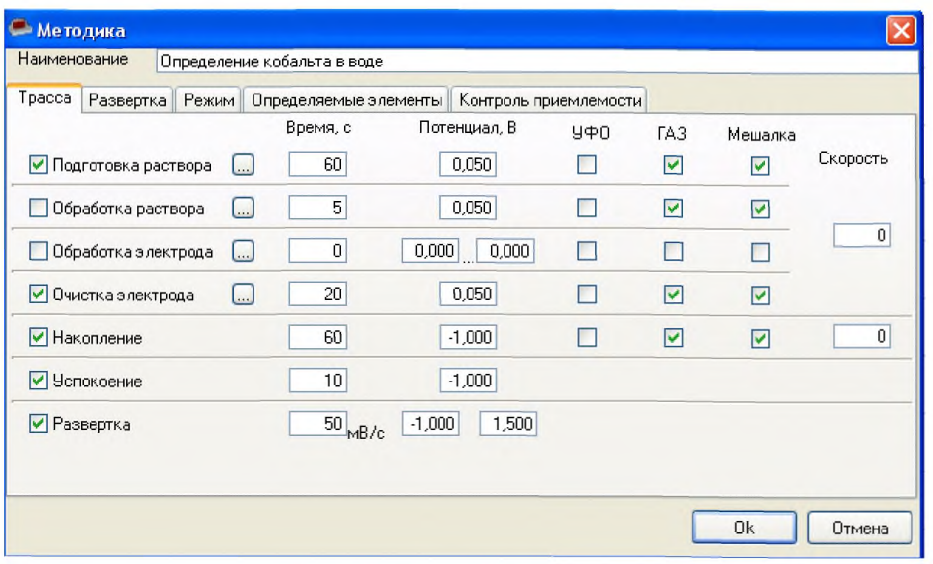
Әдістемені сақтайды: немесе бас мәзір командасында (Әдістемені сақтау) немесе басқару панельдері (мысалы «Кобальтті анықтауға арналған электродтарды электрлік химиялық өңдеу»). «Фонды талдау» командасын қосады және 3 бастап 5 дейінгі вольтамперограмм түсіреді.

Азот қышқылды кішкентай стақанды алып тастайды, ерітіндіні құяды, электродтарды тазартылған сумен шаяды. Электродтар кобальт ионын анықтау үшін дайын.

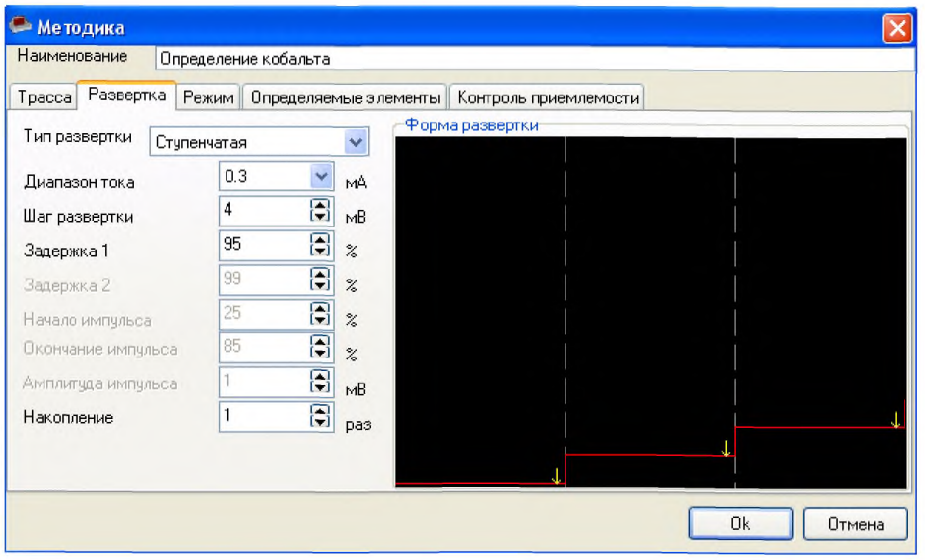
Б.2.2 Дайын болған электродтардың сапасын бағалау

Б.2.2.1 Алдын ала құрастырылған әдістеменің («Судағы кобальтты анықтау») файлын жүктейді, бас мәзірде «Әдістеме / Ашу» бөлімін таңдайды немесе жаңа әдістеме құрастырады.

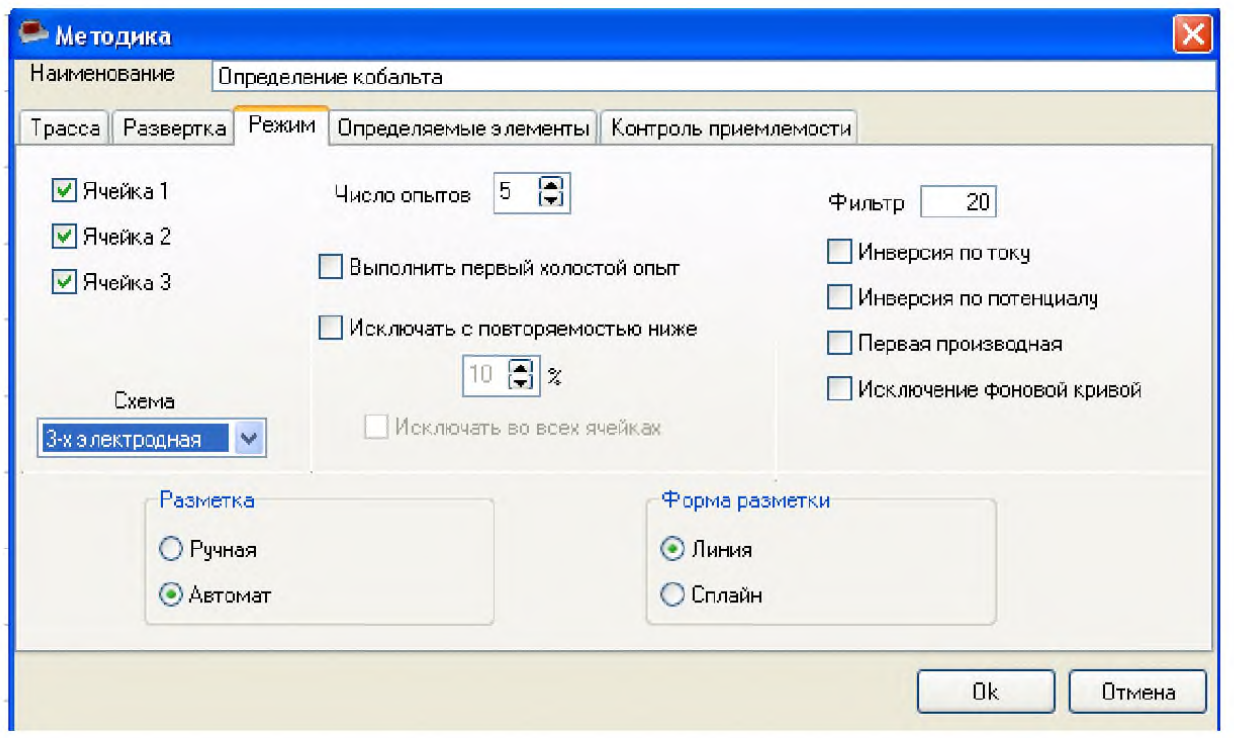
Жаңа әдістеме құрастыру: бас мәзірде «Әдістеме / Жаңа әдістеме» бөлімін таңдайды және Б.4, Б.5, Б.6, Б.7, Б.8-суреттерге сәйкес мынандай параметрлер енгізеді.



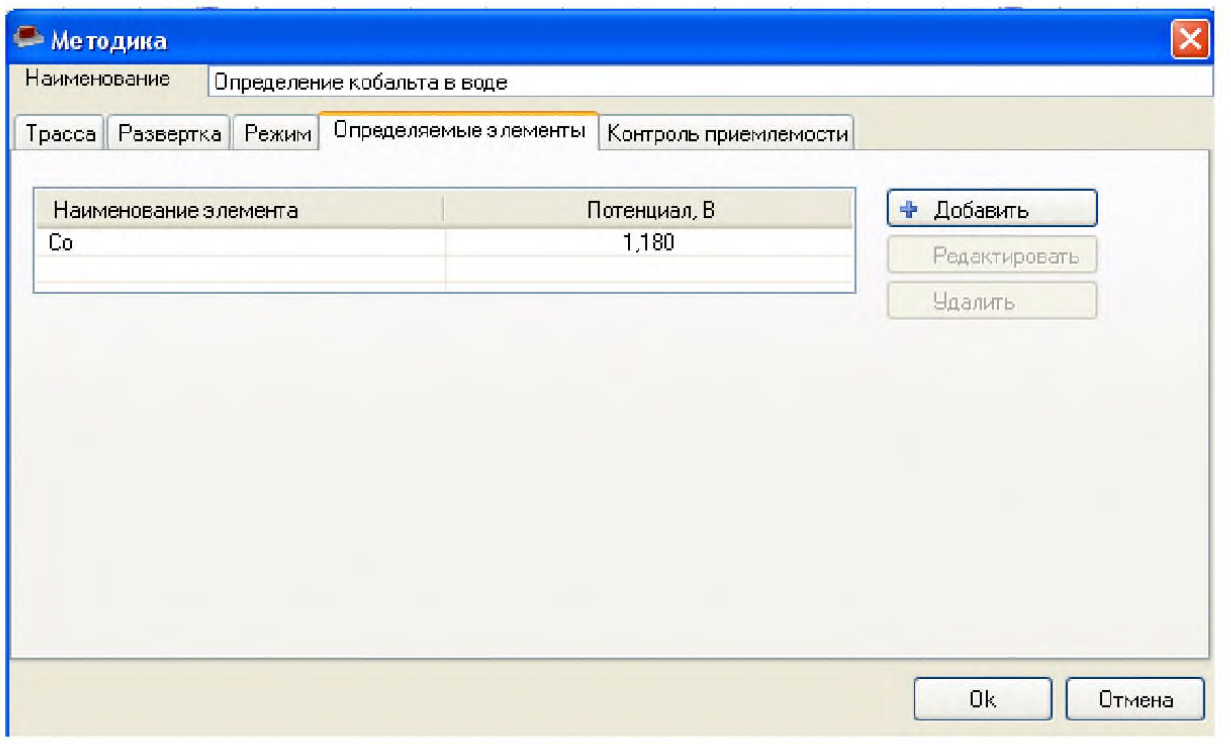
Б.4-сурет - Әдістеме



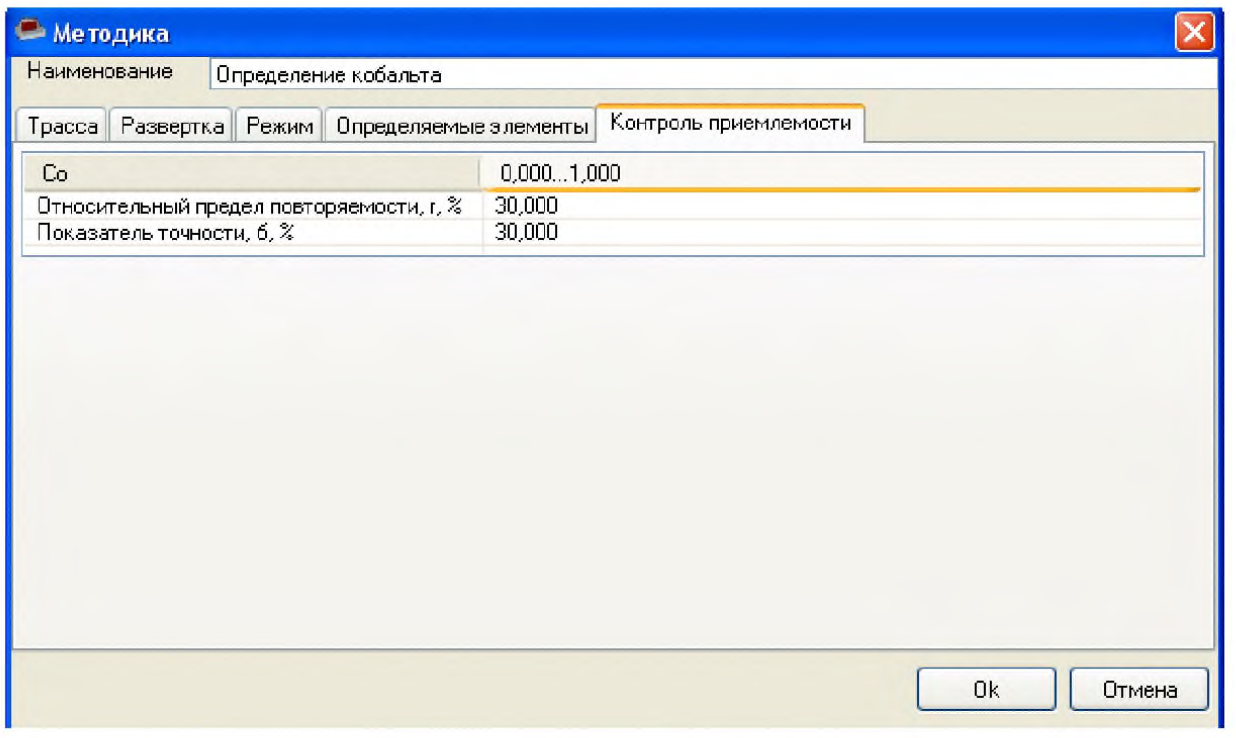
Б.5-сурет - Әдістеме



Б.6-сурет - Әдістеме



Б.7-сурет - Әдістеме



Б.8-сурет - Әдістеме

Әдістемені сақтайды: немесе бас мәзір командасында «Әдістемені сақтау» немесе басқару панельдерінде (мысалы «Судағы кобальтты анықтау»).

Б.2.2.2 Фонды өлшеу

Таза кішкентай стақандарға бойынша бедерсіз бір түсті электролит ерітіндісін құяды (pH 9,2 бар хлорид аммиакты буферлік ерітінді), кішкентай стақандарды ұяшыққа салады, электродтарды қосады және «Фонды талдау» командасын қосады.

3 бастап 5 дейін вольтамперограмм түсіреді, оларды белгілейді, «түсіп қалатын» қисықты алып тастайды.

0,001 мкА артық биіктіктегі анықталатын элементтің вольтампер қисық шыңдары болған жағдайда кішкентай стақанның ішіндегісін төгеді, кішкентай стақандарды және таза фонда анықталатын элементтің шыңдары болмау үшін (немесе 0,001 мкА кем болу үшін) электродтарды жуады.

Б.2.2.3 Сынаманы өлшеу

Бедерсіз бір түсті электролит бар кішкентай стақанға тамызғыш немесе мөлшерлеуішпен 0,01 $см^3$ бойынша АС-1 концентрациялануы 10,0 $мг/дм^3$ кобальт қосады. Алынған ерітінді 10 $см^3$ көлемді сынамадағы құрамы 0,01 $мг/дм^3$ соңғы сынама болып табылады.

«Сынаманы талдау» командасын қосады, 3 бастап 5 дейін вольтамперограмм түсіреді, оларды белгілейді, «түсіп қалатын» қисықты алып тастайды.

Б.2.2.4 Қосымшасы бар сынаманы өлшеу

Бағдарламамен кобальттың АС бір немесе екі қосымшасы бойынша концентрациялануын бағалау мүмкіндігі қарастырылған.

Сынамасы бар кішкентай стақандарға көлемді АС концентрациялануы 10,0 $мг/дм^3$ кобальттың 0,01 $см^3$ көлемін қосады. «Қосымшаны талдау» командасын қосады, 3 бастап 5 дейін вольтамперограмм түсіреді, оларды белгілейді, «түсіп қалатын» қисықты алып тастайды.

Вольтамперограмм барлық түрлеріне арналған белгі нәтижелері көрсетілген «Дабылды өлшеу нәтижелерін қарау» терезесін ашады.

«Мөлшер» кестесін толтырады. «Талдама нәтижелері» терезесін ашады.

Егер алынған және енгізілген концентрациялануларарасындағы айырмашылық 30 % аспаса, сынап таспалы электродтар жұмысқа жарамды болып саналады. Осыдан кейін сынамаларды талдау кезіндегі өлшемдерге осындай жүйелілікпен көшеді.

Б.2.3 Кобальт құрамына талданатын су сынамаларын талдау кезінде өлшем орындау

Бір уақытта үш кішкентай стақанда екі параллель және бір бос сынаманы өлшеу ұсынылады.

Б.2.3.1 Сынаманы өлшеу

«Сынаманы дайындау» бөлімі бойынша өлшемдерге арналған талданатын объектінің сынамасы бар кішкентай стақандарды электрлік химиялық ұяшыққа салады, электродтар қосады.

«Сынаманы талдау» командасын қосады, 3 бастап 5 дейін вольтамперограмм түсіреді, оларды белгілейді, «түсіп қалатын» қисықты алып тастайды.

Сынамасы бар кішкентай стақанға тамызғыш немесе мөлшерлеуішпен вольтамперограмм шың биіктігі 2 есе ұлғаятындай кобальт АС-2 қосымшасын қосады.

«Қосымшаны талдау» командасын қосады, 3 бастап 5 дейін вольтамперограмм түсіреді, сынаманы өлшеген кездегідей оларды өңдейді.

Қажет болғанда сынамасы бар кішкентай стақандарға концентрациялануы 1,0 $мг/дм^3$ кобальттың АС екінші қосымшасын енгізеді, «Екінші қосымшаны талдау» командасын қосады, 3 бастап 5 дейін вольтамперограмм түсіреді, оларды өңдейді.

«Дабылды өлшеу нәтижелерін қарау» терезесінен барлық үш ұяшықтағы вольтамперограмм барлық түрлеріне арналған белгі нәтижелерін қарайды (қосымшадан кейін).

Б.2.3.2 Элементтің массалық концентрациялануын есептеу

Әр белсенді ұяшыққа арналған «Мөлшер» кестесінде көлем мен қосымшаның концентрацияланған мөлшерін көрсетеді. Басқару панеліндегі бас терезедегі «Талдау нәтижелерін қарау терезесі» батырмасын басады.

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

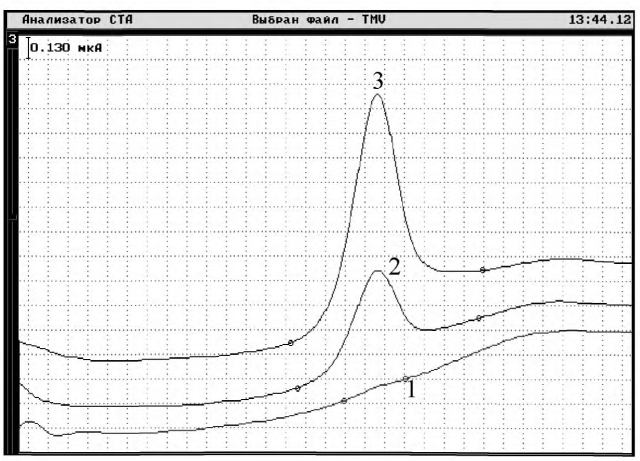
Б.2.3.2 Құжатты сақтау

Бас мәзірде құжатты сақтау үшін мұрағаттан «Құжат / Сақтау» бөлімін таңдайды.

Б.2.3.2 Құжатты басу

Вольтампер қисықтарды басу үшін кестедегі «Құжат / Басу» бөлімін таңдайды. Вольтампер қисықтар мысалы Б.1-суретте көрсетілген.

Талдаудың осы нәтижелері есептің бар шаблоны бойынша Microsoft Word форматындағы хаттама түрінде басыла алады. Сондай-ақ, есепті рәсімдеудің қажетті түрі бойынша шаблон құрастыруға болады.



1 – бедерсіз бір түсті электролит ерітіндісінде; 2 – сынама ерітіндісінде; 3 – қосымшалы сынама ерітіндісінде.

Б.9-сурет – Кобальт вольтамперограмм

В қосымшасы
(ақпараттық)

Вольтамперометриялық талдамалы кешенді қолдану арқылы қалайы мен қорғасынның массалық концентрациялануын анықтау СТА

Вольтамперометриялық талдамалы кешен алдын ала осы вольтамперометриялық кешеннің «Пайдаланушының жетекшілігіне» сәйкес жұмыс істеуге дайындайды.

Вольтамперометриялық талдамалы кешеннің СТА үш электродты электрлік химиялық ұяшығының құрамына кіреді:

- индикатор электрод – 0,03 бастап 0,2 $см^3$ дейінгі жұмыс беті мен 10 бастап 20 мкм дейінгі сынап таспасының қалыңдығымен бірге күміс төсемедегі сынап таспалы;
- салыстыру электроды - қарсылығы 3,0 кОм артық емес концентрациялануы 1 моль/$дм^3$ калий хлориді ерітіндісімен толтырылған хлор күмісті;
- қосалқы электрод – жұмыс беті 25 бастап 30 $мм^2$ дейін инелі шыны көміртекті (СУЭ) ;
- сыйымдылығы 20 бастап 25 $см^3$ дейінгі кварц шыныдан тұратын ауыстырылатын кішкентай стақандар;
- ерітіндіден оттегіні алып тастауға және оны араластыруға арналған инертті газды жеткізуге арналған соңдары созылған тефлон түтік.

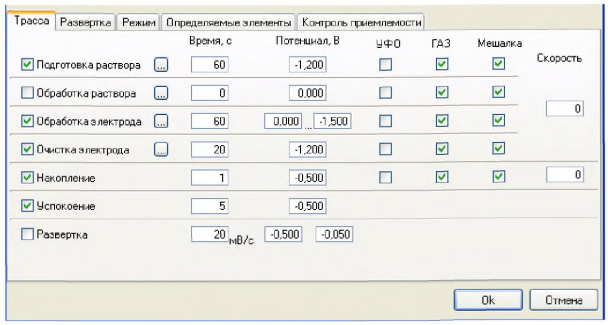
В.1 Тұзы қышқылының аясындағы қалайы мен қорғасынның сомалық концентрациялануын анықтау

В.1.1 Электродтар мен кішкентай стақандарды дайындау. Индикатор электродты электрлік химиялық тазарту

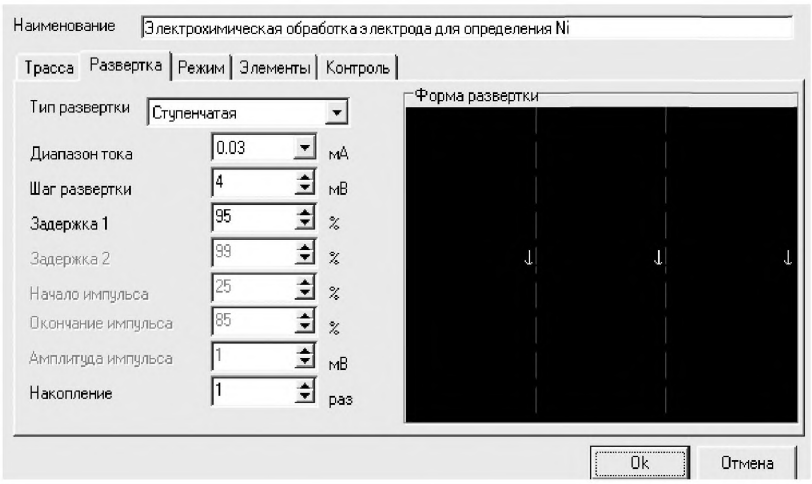
Сыйымдылығы 20 бастап 25 $см^3$ дейінгі үш таза кварц кішкентай стақандарға 9 бастап 10 $см^3$ дейінгі тазартылған су құяды, 0,1 $см^3$ бойынша қойылтылған азот қышқылын қосады (қ.б.). Бұл ерітінді сынап таспалы электрод бетін тазартуға керек.

Әр кішкентай стақандағы ерітіндіге сынап таспалы электрод, салыстыру электроды, қосалқы электрод, азот түтіктерін салады және оларды әр ұяшықтағы сәйкес клеммаларға қосады.

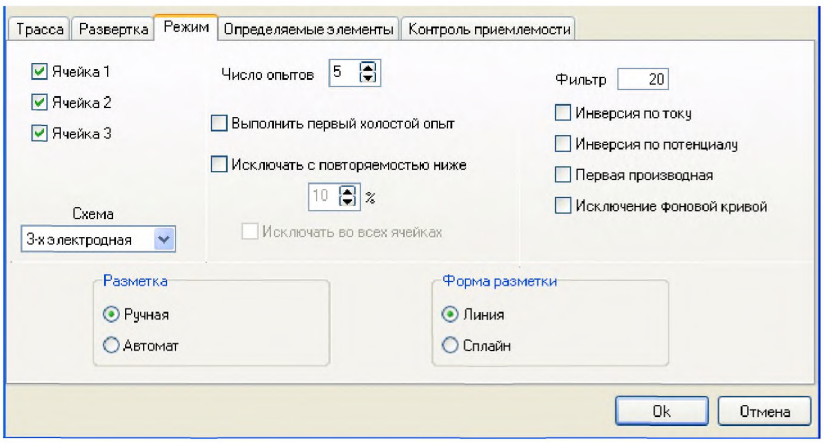
В.1, В.2, В.3-суреттерге сәйкес мынандай параметрлі индикатор электродының бетін тазартуға арналған алдын ала құрастырылған әдістеменің файлын жүктейді.



В.1-сурет - Әдістеме



В.2-сурет - Әдістеме



В.3-сурет - Әдістеме

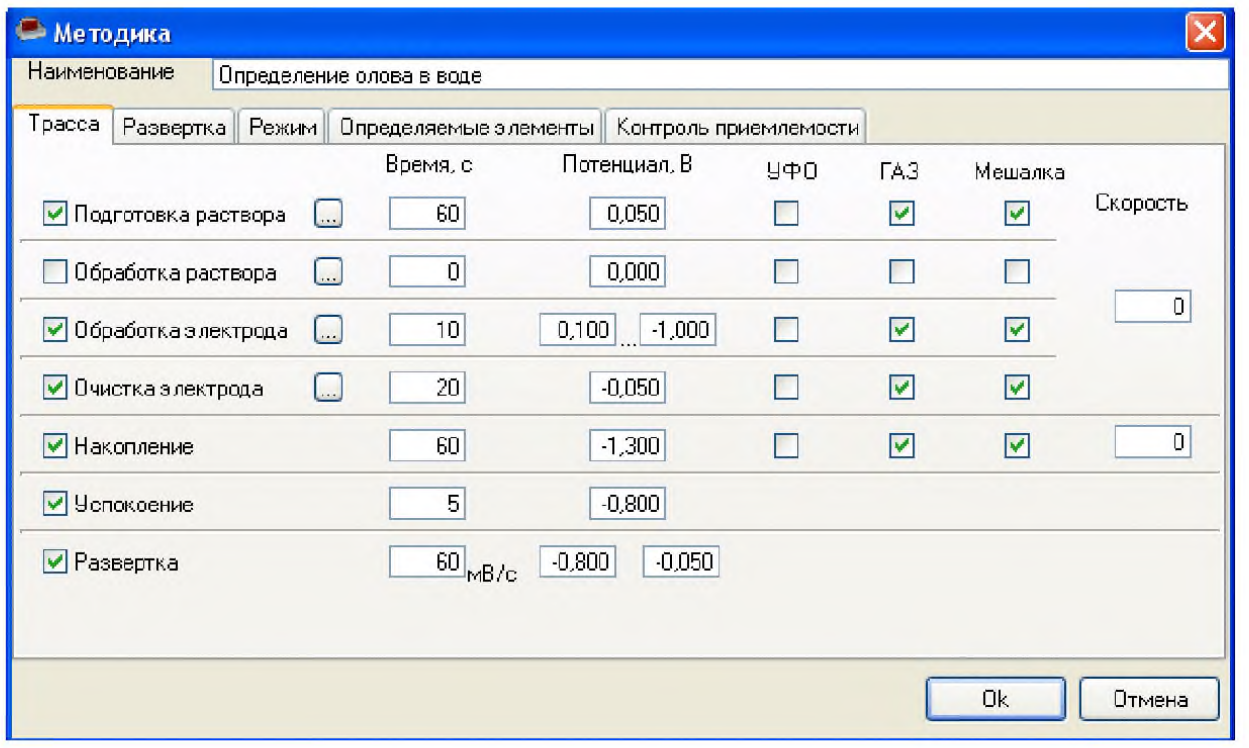
Әдістемені сақтайды, азот қышқылды кішкентай стақандарды алып тастайды, ерітіндіні төгеді, электродтарды тазартылған сумен шаяды. Электродтар қалайы мен қорғасынды анықтау үшін дайын болады.

В.1.2 Соңғы сынама бойынша сынап таспалы электродтардың жұмысын тексеру («енгізілді - табылды» әдісімен)

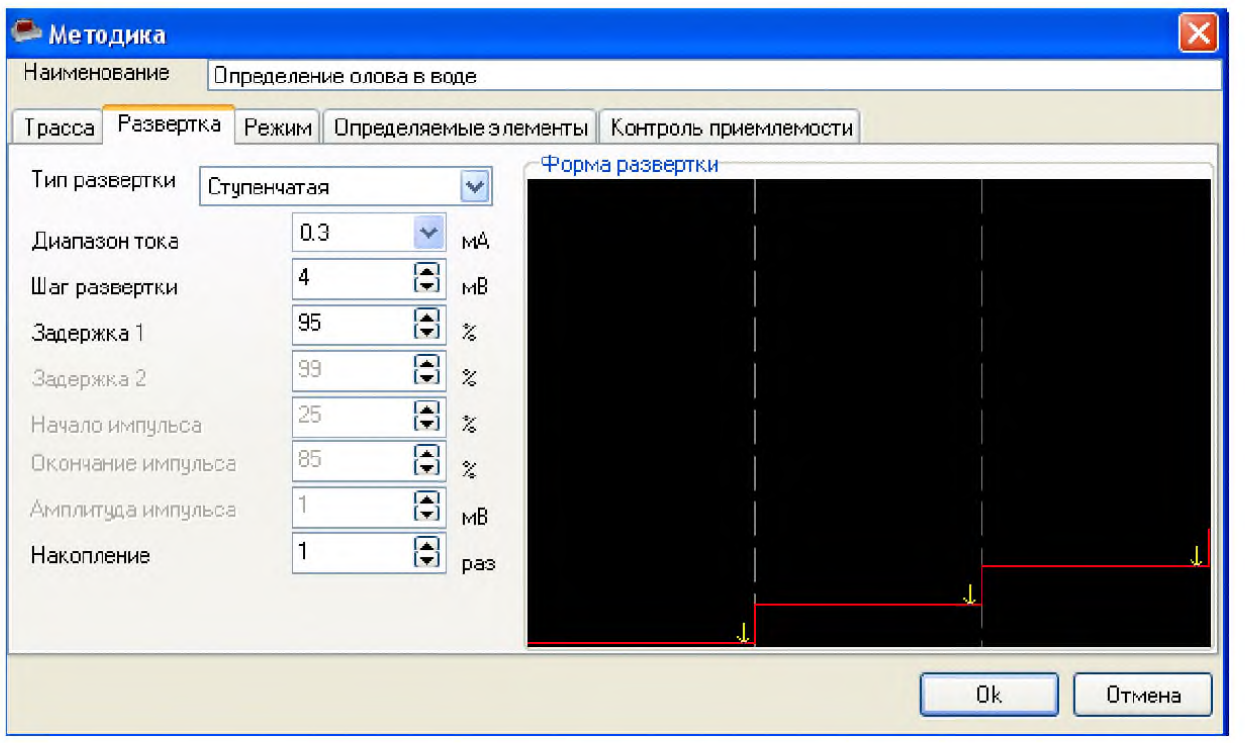
Сынап таспалы электродтардың жұмысының дұрыстығына тексеру анықталатын элементтердің бірі бойынша өткізіледі (қалайы бойынша жақсы).

Сынап таспалы электродтардың (СТЭ) жұмысын тексеру сынап таспасын СТЭ бетке жаққаннан кейін және талдау нәтижелерінің қанағаттанарлықсыз жинақтылығы кезінде жүргізіледі.

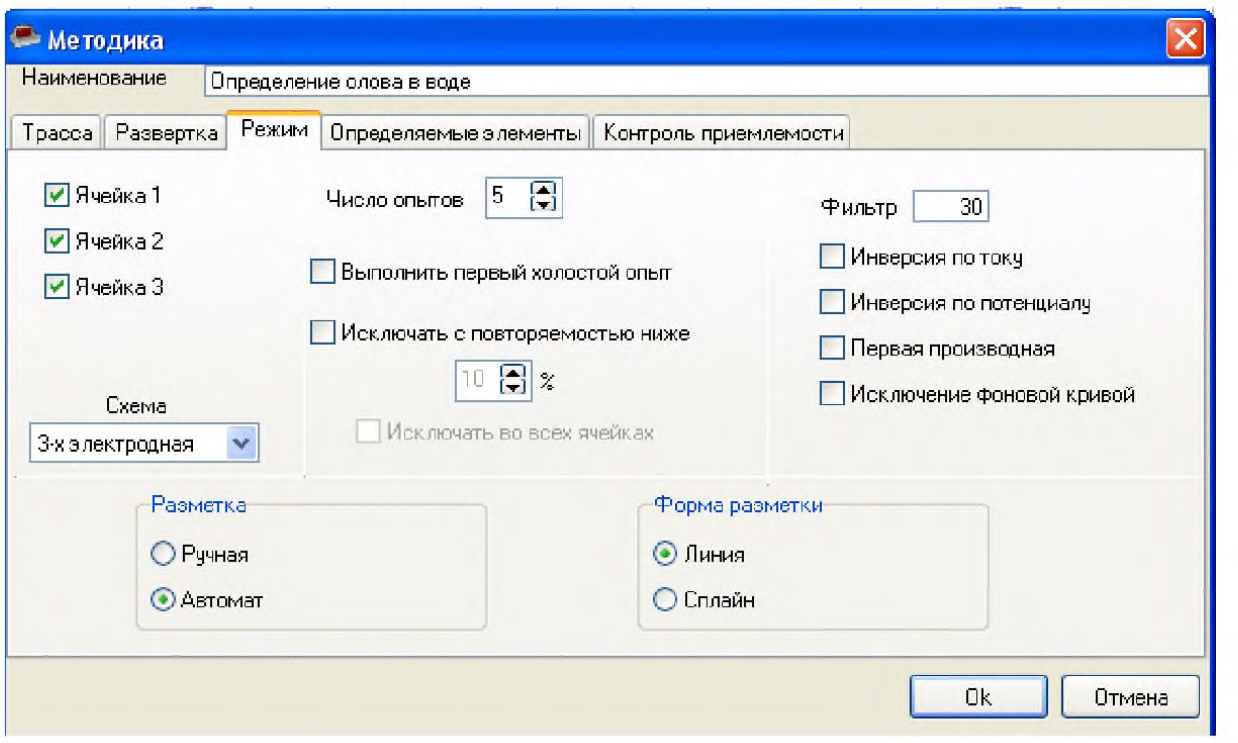
Басқару панелінде «Әдістеме / Ашу» бөлімін таңдайды, «Судағы қалайы» файлын таңдайды немесе мынандай параметрлі жаңа әдістеме құрастырады, әдістемені В.4, В.5,В.6, В.7, В.8-суреттерге сәйкес жаңа атаумен сақтайды.



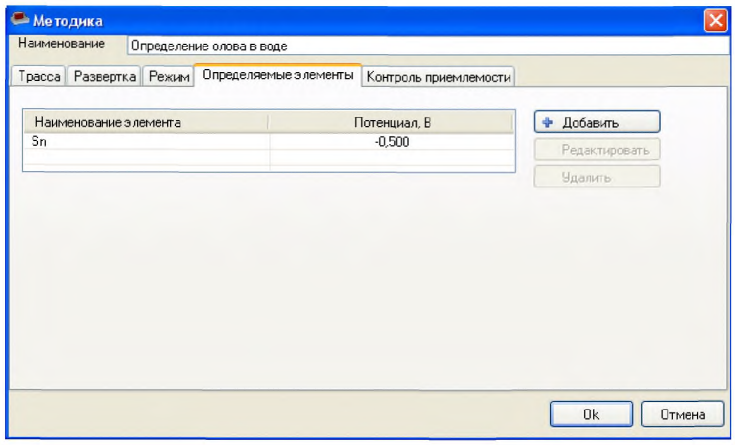
В.4-сурет - Әдістеме



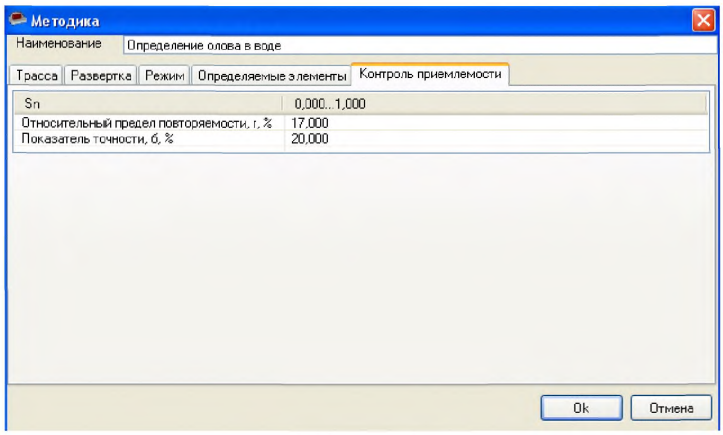
В.5-сурет - Әдістеме



В.6-сурет - Әдістеме



В.7-сурет - Әдістеме



В.8-сурет - Әдістеме

В.1.3 Соңғы сынаманы өлшеу

В.1.3.1 Фонды өлшеу

Бедерсіз бір түсті электролит бар кішкентай стақанға тамызғыш немесе мөлшерлеуішпен 0,01 см^3 бойынша АС-1 концентрациялануы 10,0 мг/дм^3 кобальт қосады. Алынған ерітінді 10 см^3 көлемді сынамадағы құрамы 0,01 мг/дм^3 соңғы сынама болып табылады.

«Сынаманы талдау» командасын қосады, 3 бастап 5 дейін вольтамперограмм түсіреді, оларды белгілейді, «түсіп қалатын» қисықты алып тастайды.

Таза кішкентай стақандарға тамызғыш немесе мөлшерлеуішпен 10 бастап 12 см³ дейін бедерсіз бір түсті электролиттер қосады (молярлы концентрациялануы тұз қышқылының ерітіндісі). Алынған ерітіндісі бар кішкентай стақандарды ұяшыққа салады, электродтар қосады, «Фонды талдау» командасын басады.

3 бастап 5 дейін вольтамперограмм түсіреді, оларды белгілейді, «түсіп қалатын» қисықты алып тастайды.

0,001 мкА артық биіктіктегі анықталатын элементтің вольтампер қисық шыңдары болған жағдайда кішкентай стақанның ішіндегісін төгеді, кішкентай стақандарды және таза фонда анықталатын элементтің шыңдары болмау үшін (немесе 0,001 мкА кем болу үшін) электродтарды жуады.

В.1.3.2 Сынаманы өлшеу

Бедерсіз бір түсті электролит ерітіндісі бар кішкентай стақанға (тұз қышқылының ерітіндісі) тамызғыш немесе мөлшерлеуішпен 10 мг/дм^3 концентрацияланған қалайының 0,02 см^3 аттестацияланған ерітіндісін қосады.

Алынған ерітінді 10 см^3 көлемді сынамадағы құрамы 0,02 мг/дм^3 соңғы сынама болып табылады.

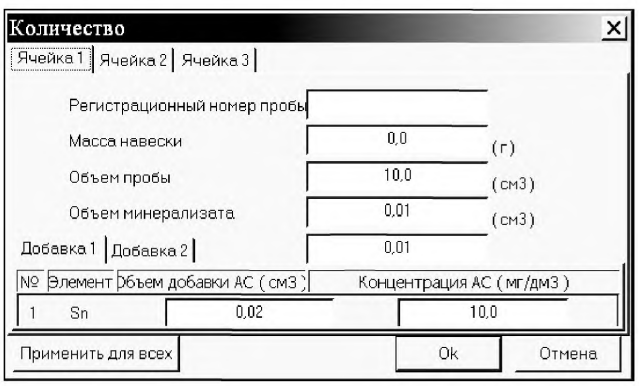
«Сынаманы талдау» командасын қосады, 3 бастап 5 дейін вольтамперограмм түсіреді, оларды белгілейді, «түсіп қалатын» қисықты алып тастайды.

«Дабылды өлшеу нәтижелері» терезесінде вольтамперограмм барлық түрлеріне арналған белгі нәтижелері көрсетіледі.

В.1.4 Қосымшасы бар сынаманы өлшеу

Сынамалы кішкентай стақанға қалайының осындай қосымшасын қосады (10 мг/дм^3 концентрацияланған қалайының 0,02 см^3 аттестацияланған ерітіндісі). «Қосымшаны талдау» командасын қосады, 3 бастап 5 дейін вольтамперограмм түсіреді, оларды белгілейді, «түсіп қалатын» қисықты алып тастайды.

В.9-суретке сәйкес «Мөлшер» кестесін толтырады.



В.9-сурет - Әдістеме

В.1.5 Концентрациялану мөлшерін есептеу

Басқару панеліндегі бас терезедегі «Концентрациялану» кестесіне ауысу үшін «Орындау және талдау нәтижелерін қарау терезесі» батырмасын басады.

Егер алынған және енгізілген концентрацияланулар арасындағы айырмашылық 30 % аспаса, сынап таспалы электродтар жұмысқа жарамды болып саналады. Кері жағдайда сынап таспалы электродтарды қайталама тексереді.

Кішкентай стақандағы ерітіндіні төгеді, электродтар мен кішкентай стақандарды азот пен бұлғауыш көмегімен тазартылған сумен жуады (кішкентай стақанға тазартылған су қосады, электродтар салады, электрлік химиялық ұяшық панелінен «Газ және бұлғауыш» батырмасын басады, газды өткізу және 30 бастап 40 с араластыру кезінде ұстайды және кішкентай стақандағы суды төгеді). Шара 3-4 рет қайталанады.

В.2 Судың шынайы сынамасындағы қалайы мен қорғасынның сомалық құрамын өлшеу

В.2.1 Сынаманы өлшеу

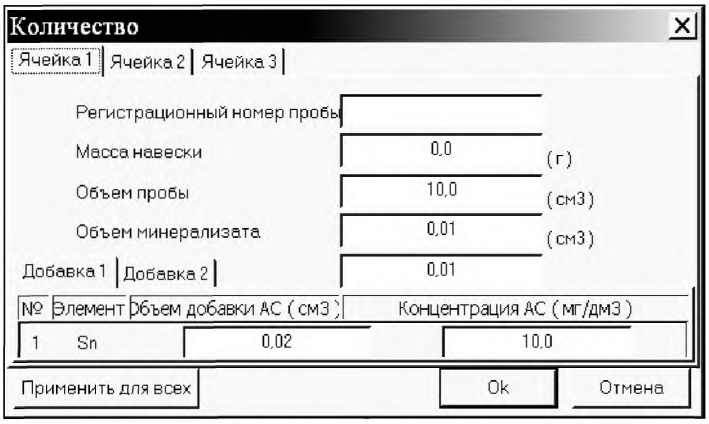
Дайын болған сынамасы бар кішкентай стақанды электрлік химиялық ұяшыққа салады, «Сынаманы талдау» командасын қосады, 3 бастап 5 дейін вольтамперограмм түсіреді, оларды белгілейді, «түсіп қалатын» қисықты алып тастайды.

В.2.1 Қосымшасы бар сынаманы өлшеу

Сынамалы кішкентай стақанға тамызғыш немесе мөлшерлеуіш көмегімен вольтамперограмм шың биіктігі 2 есе ұлғаятындай қалайы АС қосымшасын қосады.

«Қосымшаны талдау» командасын қосады, 3 бастап 5 дейін вольтамперограмм түсіреді, оларды белгілейді, «түсіп қалатын» қисықты алып тастайды.

Әр белсенді ұяшыққа арналған «Мөлшер»кестесінде көрсетіледі: сынама, концентрациялану көлемі мен В.10-суретке сәйкес элемент қосымшасының көлемі.



В.10-сурет - Әдістеме

Кішкентай стақандағы ерітіндіні төгеді, электродтар мен кішкентай стақандарды азот пен бұлғауыш көмегімен тазартылған сумен жуады (кішкентай стақанға тазартылған су қосады, электродтар салады, электрлік химиялық ұяшық панелінен «Газ және бұлғауыш» батырмасын басады, газды өткізу және 30 бастап 40 с араластыру кезінде ұстайды және кішкентай стақандағы суды төгеді). Шара 3-4 рет қайталанады.

В.3 Судың шынайы сынамасындағы қорғасынның сомалық құрамын өлшеу

Бір уақытта үш кішкентай стақанда екі параллель және бір резервтік сынаманы талдау ұсынылады.

В.3.1 Фонды өлшеу

Таза кішкентай стақандарға тамызғыш немесе мөлшерлеуіш көмегімен бедерсіз бір түсті электролит (қымыздық қышқылды натрий немесе лимон қышқылы) ерітіндісін қосады. Ерітінді бар кішкентай стақандарды ұяшыққа салады, электродтар қосады, «Фонды талдау» командасын жібереді. 3 бастап 5 дейін вольтамперограмм түсіреді. Фонды алып тастау электродтардың тазалығын көрсетеді.

В.3.2 Сынаманы өлшеу

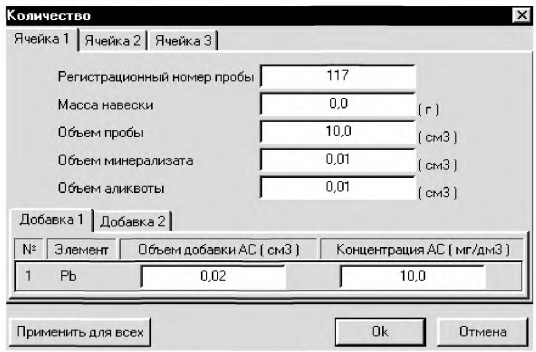
Су сынамасымен дайындалған кішкентай стақандарды электрлік химиялық ұяшыққа салады және электродтар қосады.

«Сынаманы талдау» командасын қосады, 3 бастап 5 дейін вольтамперограмм түсіреді, оларды белгілейді, «түсіп қалатын» қисықты алып тастайды.

В.3.3 Қосымшасы бар сынамаларды талдау

Сынамалы кішкентай стақанға тамызғыш немесе мөлшерлеуіш көмегімен вольтамперограмм шың биіктігі 2 есе ұлғаятындай қорғасын АС қосымшасын қосады.

«Қосымшаны талдау» командасын қосады, 3 бастап 5 дейін вольтамперограмм түсіреді, оларды белгілейді, «түсіп қалатын» қисықты алып тастайды. Әр белсенді ұяшыққа арналған «Мөлшер»кестесінде көрсетіледі: сынама көлемі, минерализат көлемі мен аликвот көлемі, концентрациялану көлемі мен АС В.11-суретке сәйкес қорғасын АС қосымшасының көлемі.



В.11-сурет - Әдістеме

В.3.4 Сынамадағы қорғасынның массалық концентрациялануын есептеу

Басқару панеліндегі «талдау нәтижелерін қарау терезесі» батырмасын басады.

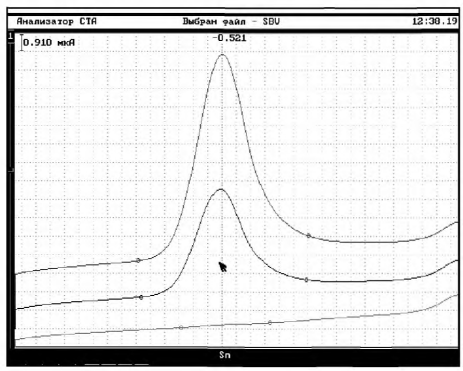
Кестеде параллель сынамалардың әрқайсысына арналған қорғасынның массалық концентрациялануының мәндері көрсетілген. «Жарамды» батырмасын басады. Параллель сынамаларды өлшеу нәтижелері жарамды болған жағдайда талдау нәтижесі ретінде орташа арифметикалық мән есептеледі.

В.3.5 Құжатты сақтау

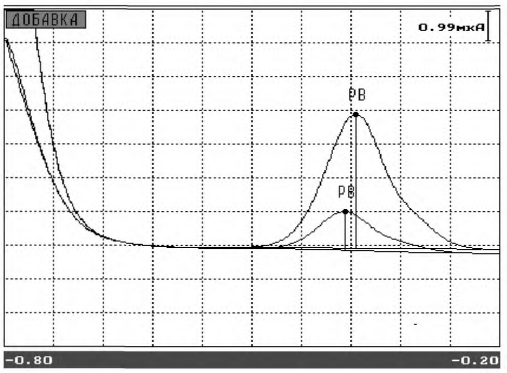
Басқару панелінде құжатты сақтау үшін батырманы басады немесе бас мәзірде мұрағаттағы «Құжат / Сақтау» бөлімін таңдайды.

Вольтампер қисықтарды басу үшін кестедегі «Құжат / Басу» бөлімін таңдайды. Вольтампер қисықтар мысалы В.11. және В.12-суретте көрсетілген.

Талдаудың осы нәтижелері есептің бар шаблоны бойынша Microsoft Word форматындағы хаттама түрінде басыла алады («Пайдаланушының жетекшілігін» қарау). Сондай-ақ, есепті рәсімдеудің қажетті түрі бойынша шаблон құрастыруға болады.



В.11-сурет – Қалайының стандартты ерітіндісі қосылған сынама мен сынамадағы, аясындағы қалайы мен қорғасынды анықтау вольтамперограммасы



В.12-сурет – Стандартты ерітінді қосылған сынама мен сынамадағы қорғасынды анықтау вольтамперограммасы

В.4 Сынамадағы қалайының массалық концентрациялануын есептеу

Тұз қышқылы аясында қалайы мен қорғасын бір анодты шың беретіндіктен, онда қалайының массалық концентрациялануын қалайы жоқ натрий оксалаты аясында табылған қорғасынның концентрацияланған мөлшері мен тұз қышқылы аясында табылған сомалық концентрациялануының айырмашылық бойынша анықталады.

Қалайының концентрациялануын есептеу, X_{Sn}, мг/дм^3, (В.1) формула бойынша жүргізіледі:

$$X_{Sn} = X_{сум} - X_{Pb}, \qquad (В.1)$$

мұнда $X_{сум}$ – тұз қышқылы аясында табылған қалайы мен қорғасынның сомалық құрамы, мг/дм^3;

X_{Pb} – қымыздық қышқылды натрий (немесе лимон қышқылы) аясында табылған қорғасын құрамы, мг/дм^3.

Библиография

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

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

[3] Мемлекетаралық стандарттау бойынша ұсыныс РМГ 60-2003. Өлшем бірлігін қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі. Аттестацияланған қоспалар. Құрастыруға қойылатын жалпы талаптар

[4] Мемлекетаралық стандарттау бойынша ұсыныс РМГ 61-2010. Өлшем бірлігін қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі. Мөлшерлі химиялық талдау әдістемесінің дәлдік, дұрыстық, айқындылық көрсеткіштері. Бағалау әдістері

[5] Мемлекетаралық стандарттау бойынша ұсыныс РМГ 76-2004. Өлшем бірлігін қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі. Мөлшерлі химиялық талдау нәтижелерінің сапасын іштей бақылау

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

Түйін сөздер: кобальтты анықтау, қалайыны анықтау, қорғасынды анықтау, ішуге арналған су, табиғи су, ағынды су, өзгертілген вольтамперометрия.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Охрана природы

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

Определение массовых концентраций кобальта, олова и свинца методом инверсионной вольтамперометрии

СТ РК 2486-2014

Издание официальное

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

Астана

Предисловие

1 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 МУ 08-47/338 «Методика (метод) измерений массовой концентрации кобальта в питьевых, минеральных, природных и сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии», МУ 08-47/339 «Методика (метод) измерений массовой концентрации олова и свинца в питьевых, минеральных, природных и сточных водах 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	6
8	Выполнение измерений	12
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 кобальта с использованием вольтамперометрического аналитического комплекса СТА	21
	Приложение В *(информационное)* Выполнение определения массовой концентрации олова и свинца с использованием вольтамперометрического аналитического комплекса СТА	27
	Библиография	35

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Охрана природы

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

Определение массовых концентраций кобальта, олова и свинца методом инверсионной вольтамперометрии

Дата введения 2016-01-01

1 Область применения

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

Диапазон измерений массовой концентрации кобальта от 0,01 до 1,0 мг/дм^3 включительно, олова от 0,01 до 10,0 мг/дм^3 включительно, свинца от 0,0002 до 1,0 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 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3652-69 (СТ СЭВ 394-88) Реактивы. Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия

ГОСТ 3760-79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 3773-72 Аммоний хлористый. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4234-77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Кислота азотная. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 4658-73 Ртуть. Технические условия

ГОСТ 5828-77 Диметилглиоксим. Технические условия

ГОСТ 5839-77 Реактивы. Натрий щавелевокислый. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9293-74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

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

ГОСТ 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 18300-87 Спирт этиловый ректификованный 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 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 28498-90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний.

ГОСТ 29169-91 Посуда 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

Сущность методики измерений основана на проведении процесса предварительной подготовки проб вод и дальнейшем ИВ измерении аналитических сигналов элементов в растворе подготовленной пробы.

Общая схема анализа проб методом ИВ представлена на рисунке 1.

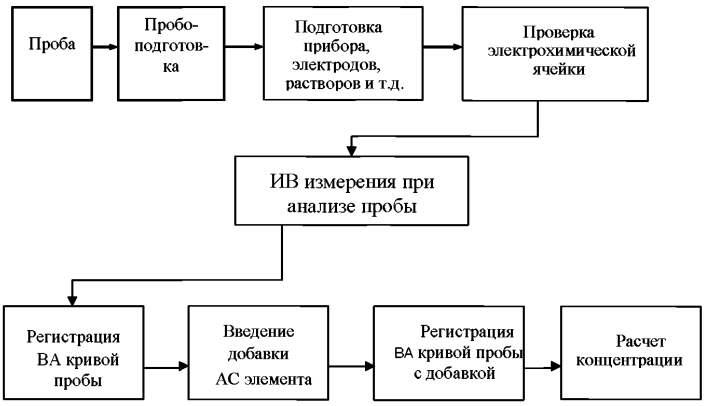


Рисунок 1 - Измерения при анализе проб воды

3.1 Сущность метода определения кобальта

Измерение массовой концентрации кобальта выполняют методом адсорбционной катодной дифференциально-импульсной инверсионной вольтамперометрии. Принцип метода основан на предварительной адсорбции диметилглиоксимата кобальта на индикаторном ртутно-пленочном электроде с последующим катодным восстановлением данного комплекса. Регистрируемый максимальный катодный ток линейно зависит от концентрации кобальта в анализируемом растворе.

Процесс адсорбционного концентрирования диметилглиоксимата кобальта на индикаторном электроде происходит при заданном отрицательном потенциале электролиза, равном минус 1,0 В в течение 30 с.

Процесс катодного восстановления комплекса и регистрация аналитического сигнала (катодного пика) на вольтамперограмме проводится при дифференциально-импульсной развертке потенциала от минус 1,0 В до минус 1,50 В относительно хлорсеребряного электрода при заданной чувствительности прибора.

Потенциал максимума регистрируемого пика (аналитического сигнала) для кобальта на хлоридно-аммиачном фоне со значением pH 9,2 равен (минус 1,18 ± 0,05) В.

3.2 Сущность метода определения олова и свинца

Принцип метода инверсионной вольтамперометрии состоит в концентрировании определяемых элементов на электроде в растворе подготовленной пробы и последующем электрорастворении концентрата при определенном режиме изменения потенциала.

Определение массовой концентрации олова и свинца проводят путем электролиза их ионов на ртутно-пленочном электроде (далее РПЭ) при заданном отрицательном потенциале, равном минус 1,30 В в течение заданного времени.

Процесс электрорастворения элементов с поверхности электрода и регистрацию аналитических сигналов (анодных пиков олова и свинца) проводят при линейно меняющемся потенциале от минус 0,80 В до минус 0,05 В относительно хлорсеребряного электрода при заданной чувствительности прибора. Максимальный анодный ток регистрируется при определенном потенциале, характерном для каждого элемента и линейно зависит от концентрации.

Потенциал максимума суммарного анодного пика олова и свинца на фоне соляной кислоты равен минус (0,4 ± 0,1) В, потенциал максимума анодного пика свинца на фоне лимонной кислоты или оксалата натрия равен минус (0,4 ± 0,1) В.

Аналитические сигналы олова и свинца на фоне разбавленных кислот регистрируются при одном и том же потенциале, имеют одинаковую форму и практически неразделимы. Данный метод основан на разностном способе определения массовых концентраций данных элементов: выполняют измерение суммарной массовой концентрации олова и свинца в пробе на фоне соляной кислоты; выполняют измерение массовой концентрации свинца в пробе на фоне лимонной кислоты; рассчитывают массовую концентрацию олова в пробе по разности предыдущих концентраций.

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

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 В лаборатории необходимо иметь средства сбора и нейтрализации ртути (амальгамированную медную пластинку, раствор хлорного железа).

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

5.1.8 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 специалиста

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 18 °С до 21 °С
– атмосферное давление	от 630 до 800 мм рт.ст. (от 84,0 до 106,7 кПа);
– относительная влажность воздуха	(60 ± 10) %;
– частота переменного тока	(50 ± 5) Гц;
– напряжение питания в сети	(220 ± 22) В.

Примечание - Выполнение измерений на приборах допускается 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 2,0 мкл и относительной погрешностью не более 5 % по ГОСТ 28311.

Термометр лабораторный с пределами от 0 °С до 50 °С по ГОСТ 28498.

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 дистилляции воды АСД-4 по ГОСТ 28165;

Стаканчики из кварцевого стекла вместимостью от 20 до 25 $см^3$ ГОСТ 19908;

Щипцы тигельные ЩТ по действующей нормативной документации;

Шланги полиэтиленовые для подвода газа к ячейке по действующей нормативной документации.

6.3 Посуда

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

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

Цилиндры вместимостью 10,0 $см^3$ по ГОСТ 1770;

Эксикатор по ГОСТ 25336.

6.4 Реактивы и материалы

Государственные стандартные образцы (далее ГСО) состава раствора ионов кобальта, олова и свинца (например, ГСО 7784-2000, ГСО 7268-96 для кобальта; ГСО 5231-90, ГСО 7238-96 для олова; ГСО 7252-96, ГСО 7472-98 для свинца) 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;

Диметилглиоксим, ч.д.а по ГОСТ 5828;

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300;

Аммиак водный, ч.д.а по ГОСТ 3760;

Кислота серная концентрированная ос.ч. по ГОСТ 14262;

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

Лимонная кислота х.ч. по ГОСТ 3652;

Кислота соляная концентрированная ос.ч. по ГОСТ 14261;

Аммоний хлористый х.ч. по ГОСТ 3773;

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);

Ртуть металлическая марки Р-00, х.ч. по ГОСТ 4658;

Калий хлористый х.ч. по ГОСТ 4234;

Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156;

Натрий щавелевокислый х.ч. по ГОСТ 5839;

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490;

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

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026;

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 и 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 таблицы 1 для определения кобальта и таблицы 2 для определения олова и свинца.

Таблица 1 – Задаваемые режимы работы прибора при определении массовых концентраций кобальта в пробах вод

Режим работы прибора	Параметры режима работы
Система измерений	трехэлектродная
Электроды: - рабочий - сравнения - вспомогательный	 РПЭ ХСЭ ХСЭ
Развертка	катодная
Режим регистрации вольтамперограмм	дифференциально-импульсный
Поляризующее напряжение для электронакопления, В	-0,8
Потенциал начала регистрации ВА-кривой, В	-1,0
Конечное напряжение развертки, В	-1,5
Потенциал очистки электрода, В	-1,3
Время очистки электрода, с	20
Скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	30
Время электролиза (в зависимости от содержания элемента в пробе), с	15
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	-1,17
Фоновый электролит	хлоридно-аммиачный буферный раствор pH 9 +диметилглиоксим

Таблица 2 – Задаваемые режимы работы прибора при определении массовых концентраций олова и свинца в пробах вод

Режим работы прибора	Параметры режима работы	
	Олово	Свинец
Система измерений	трехэлектродная	
Развертка	анодная	
Режим регистрации вольтамперограмм	постояннотоковый	
Поляризующее напряжение для электронакопления, В	-1,30	
Время электролиза, с	10 - 60	60 - 180
Потенциал начала регистрации вольтамперной кривой, В	-0,80	
Конечный потенциал развертки, В	-0,05	
Потенциал очистки электрода, В	-0,05	
Время очистки, с	20	
Скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	60	
Чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы (А/мм)	$(1 - 10)\cdot10^{-9}$ (в зависимости от содержания элемента в анализируемой пробе)	
Фоновый электролит	суммарная концентрация олова и свинца определяется – раствор соляной кислоты молярной концентрации 2 моль/дм^3	раствор натрия щавелевокислого молярной концентрации 0,1 моль/дм^3 или раствор лимонной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/дм^3
Потенциал анодного пика, В	суммарный пика олова и свинца -(0,4 ± 0,1) В	-(0,4 ± 0,1)

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 при помощи дозатора или пипетки 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 в течение времени 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 (рабочего) ртутно-пленочного электрода

Индикаторный ртутно-пленочный электрод (далее РПЭ) представляет собой полиэтиленовый стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 0,8 мм длиной от 5 до 7 мм, площадь поверхности составляет около 0,2 $см^2$. Для подготовки РПЭ к работе проводят амальгамирование, то есть нанесение на поверхность серебряной проволоки пленки ртути от 10 до 20 мкм.

Покрытие ртутью производят путем погружения рабочей части РПЭ (серебряной проволоки) в металлическую ртуть от 2 до 3 с, затем ртуть растирают фильтровальной бумагой для равномерного распределения по поверхности серебра. В том случае, если на конце серебряной проволоки «свисает» избыточное количество ртути в виде капли, ее удаляют в бюкс с ртутью. Электрод промывают бидистиллированной водой.

Процедуру амальгамирования рабочей поверхности электрода повторяют при появлении неамальгамированных участков на поверхности электрода. При образовании серого налета на поверхности, электрод протирают фильтровальной бумагой.

После проведения анализа рабочую поверхность электродов ополаскивают бидистиллированной водой. Хранят электроды, погрузив рабочую часть в бидистиллированную воду.

7.3.2 Подготовка электрода сравнения – хлорсеребряного электрода

Электрод сравнения – хлорсеребряный электрод (далее 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 дозатором или шприцом раствором хлорида калия молярной концентрации 1 моль/$дм^3$, закрывают пробкой и выдерживают не менее 2 ч для установления равновесного значения потенциала.

Хранят электроды в растворе хлорида калия молярной концентрации 1 моль/$дм^3$. Заполнение электродов производят 1 раз в 2 недели.

7.3.3 Подготовка к работе вспомогательного электрода - стеклоуглеродного электрода

В работе используют игольчатый или торцевой электрод. Игольчатый вспомогательный электрод изготовлен из стекловидного графита, вклеенного в тефлоновую трубку. Вспомогательный стеклоуглеродный электрод представляет собой стеклоуглеродный стержень диаметром 2 мм и длиной от 10 до 15 мм, запрессованный в фторопластовый держатель.

Перед работой электрод шлифуют на фильтре, выдерживают от 2 до 5 мин в этиловом спирте (для удаления поверхностно-активных органических веществ, а также для очистки от адсорбированных частиц).

7.3.4 Проверку работы индикаторного электрода, электрода сравнения и вспомогательного электрода проводят в соответствии с разделом 8.

7.4 Приготовление растворов

7.4.1 Основные растворы (далее ОР) ионов кобальта, олова и свинца массовой концентрации 100 мг/дм^3 готовят из государственных стандартных образцов (далее ГСО) с аттестованными значениями массовой концентрации кобальта, олова и свинца 1 мг/см^3 (1000 мг/дм^3).

7.4.1.1 Приготовление ОР кобальта

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 с помощью пипетки или дозатора вводят 5 см^3 стандартного образца кобальта массовой концентрации 1 мг/см^3 (1000 мг/дм^3) и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.4.1.2 Приготовление ОР свинца

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 с помощью пипетки или дозатора вводят 5 см^3 стандартного образца состава свинца массовой концентрации 1 мг/см^3 (1000 мг/дм^3) и доводят объем до метки раствором азотной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3.

7.4.1.3 Приготовление ОР олова

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 с помощью пипетки или дозатора вводят 5 см^3 стандартного образца состава олова массовой концентрации 1 мг/см^3 (1000 мг/дм^3) и доводят объем до метки раствором соляной кислоты молярной концентрации 3 моль/дм^3.

Примечание – При приготовлении основных растворов рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО ионов металлов.

7.4.2 Приготовление рабочих растворов

Готовят рабочие растворы (аттестованные смеси (далее АС)) серий АС-1, АС-2, АС-3 массовой концентрацией 10,0; 1,0 и 0,5 мг/дм^3 для кобальта и 10,0; 5,0 и 1,0 мг/дм^3 для свинца и олова.

7.4.2.1 Рабочие растворы (или АС) для кобальта готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 50,0 см^3 и доведением до метки бидистиллированной водой в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3 - Приготовление рабочих растворов для кобальта

Концентрация исходного раствора для приготовления АС, мг/дм^3	Объем, отбираемый для приготовления АС, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Концентрация приготовленной АС, мг/дм^3	Обозначение АС	Срок хранения, сут.
100	5,0	50	10,0	АС-1	30
10	5,0	50	1,0	АС-2	14
10	2,5	50	0,5	АС-3	14

7.4.2.2 Рабочие растворы (или АС) готовят соответствующим разбавлением растворов в мерных колбах вместимостью 50 $см^3$ для свинца доведением до метки азотной кислотой молярной концентрации 0,1 моль/$дм^3$, а для олова доведением до метки раствором соляной кислоты молярной концентрации 3 моль/$дм^3$ в соответствии с таблицей 4.

Таблица 4 - Приготовление рабочих растворов для олова и свинца

Концентрация исходного раствора для приготовления АС, мг/$дм^3$	Объем, отбираемый для приготовления АС, $см^3$	Объем мерной посуды, $см^3$	Концентрация приготовленной АС, мг/$дм^3$	Обозначение АС	Срок хранения, сут
100	5,0	50	10,0	АС-1	30
100	2,5	50	5,0	АС-2	30
10	5,0	50	1,0	АС-3	15

7.4.3 Приготовление раствора хлорида калия молярной концентрации 1,0 моль/$дм^3$

На аналитических весах взвешивают навеску хлорида калия массой (7,5 ± 0,1) г, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют небольшое количество бидистиллированной воды и растворяют. После полного растворения доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивают

7.4.4 Приготовление раствора диметилглиоксима молярной концентрации 0,1 моль/$дм^3$

На аналитических весах взвешивают навеску (0,290 ± 0,002) г диметилглиоксима, переносят в мерную колбу вместимостью 25 $дм^3$ добавляют небольшое количество этилового спирта и растворяют. После полного растворения доводят объем до метки этиловым спиртом и тщательно перемешивают. Раствор хранят в темном месте.

7.4.5 Приготовление фонового электролита (для определения кобальта), хлоридно-аммиачного буферного раствора с pH 9,2

На аналитических весах берут навеску аммония хлорида массой (0,534 ± 0,001) г, переносят в мерную колбу вместимостью 100, $см^3$, приливают 1/3 объема бидистиллированной воды, растворяют навеску соли, добавляют от 1 до 1,5 $см^3$ концентрированного водного раствора аммиака и доводят до метки бидистиллированной водой. Значение pH раствора контролируют по индикаторной бумаге.

7.4.6 Приготовление фонового электролита (для определения суммарной концентрации олова и свинца) – раствор соляной кислоты молярной концентрации 2 моль/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ наливают 2/3 объема бидистиллированной воды, взятой при помощи мерного цилиндра и 41,6 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, перемешивают. Доводят объем раствора в колбе до метки бидистиллированной водой.

7.4.7 Приготовление фонового электролита (раствор натрия щавелевокислого) молярной концентрации 0,1 моль/$дм^3$

Навеску натрия щавелевокислого массой 35 г, взятую с точностью до второго знака, переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, наливают 1/3 объема бидистиллированной воды, перемешивают и растворяют навеску при слабом нагревании. Охлаждают раствор в колбе и доводят до метки бидистиллированой водой.

7.4.8 Приготовление фонового электролита (раствор лимонной кислоты) молярной концентрации 0,3 моль/$дм^3$

Навеску лимонной кислоты массой 14,41 г, взятую с точностью до второго знака, переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, наливают 1/3 объема бидистиллированной воды, перемешивают. После полного растворения доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.5 Подготовка проб

Для проведения анализа проб воды берут две параллельные и одну «холостую» пробы или две параллельные и одну «резервную» пробы.

7.5.1 Подготовка пробы воды для определения содержания кобальта

Пробу воды объемом от 5 до 10 $см^3$ (в зависимости от ожидаемой концентрации) помещают в чистый кварцевый стаканчик объемом 20 $см^3$. Стаканчик с пробой помещают на разогретую плитку до температуры от 130 °С до 140 °С или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» и упаривают раствор в стаканчике при этой температуре до сухих солей.

Вынимают стаканчик из комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс» или снимают с плитки, охлаждают до комнатной температуры, добавляют при помощи дозатора или мерной пипетки от 0,3 до 0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты (омывая тщательно стенки стаканчика). Затем стаканчик снова помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» или в муфельную печь, нагревают при температуре 300 °С до полного прекращения выделения паров серной кислоты. Увеличивают температуру до 570 °С и выдерживают стаканчик при этой температуре 15 мин.

Стаканчик вынимают, охлаждают до комнатной температуры, добавляют с помощью дозатора или мерной пипетки 0,3 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. Снова помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» или на плитку и выпаривают досуха пробу при температуре 120 °С.

Стаканчик вынимают, охлаждают, приливают 10 $см^3$ раствора фонового электролита по 7.4.5, добавляют 0,03 $см^3$ диметилглиоксима молярной концентрации 0,1 моль/$дм^3$.

7.5.2 Подготовка пробы воды для определения содержания олова и свинца

Пробу воды объемом от 5 до 10 $см^3$ (в зависимости от ожидаемой концентрации) помещают в чистый кварцевый стаканчик объемом 20 $см^3$. Стаканчик с пробой помещают на разогретую плитку до температуры от 130 °С до 140 °С или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс», выдерживают при этой температуре до упаривания раствора в стаканчике до сухих солей.

Вынимают стаканчик из комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс» или снимают с плитки, охлаждают до комнатной температуры, добавляют с помощью дозатора или мерной пипетки от 0,3 до 0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты (омывая тщательно стенки стаканчика). Затем стаканчик снова помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» или в муфельную печь, нагревают при температуре 300 °С до полного прекращения выделения паров серной кислоты. Увеличивают температуру до 450 С и выдерживают стаканчик при этой температуре 15 мин.

Затем стаканчик вынимают, охлаждают до комнатной температуры. Добавляют с помощью дозатора или мерной 0,3 $см^3$ раствора концентрированной соляной кислоты. Снова помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» или на плитку и выпаривают досуха пробу при температуре 120 °С.

Стаканчик вынимают, охлаждают, приливают от 10 до 12 $см^3$ раствора фонового электролита: для определения суммарного содержания олова и свинца – раствор соляной кислоты молярной концентрации 2 моль/$дм^3$; для определения свинца – раствор лимонной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/$дм^3$ или раствор натрия щавелевокислого молярной концентрации 0,1 моль/$дм^3$. Проба готова к проведению ИВ измерений.

7.5.4 Подготовка «холостой» пробы при определении концентраций всех элементов

Подготовку «холостой» пробы при определении концентраций всех элементов проводят 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.

Примечание – 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 к прибору.

При выполнении ВА измерений для определения массовой концентрации кобальта, олова и свинца выполняют следующие операции:

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

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

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

Примеры выполнения измерений на комплексе СТА приведены в приложении Б, В.

Примечание – На фоне соляной кислоты олово и свинец дают общий анодный пик. Содержание олова определяют по разности суммарной массовой концентрации олова и свинца, найденной на фоне соляной кислоты и массовой концентрации свинца, найденной на фоне натрия щавелевокислого или лимонной кислоты (олово на этих фонах не проявляется). Общая схема проведения измерения массовой концентрации элементов приведена на рисунке 2.

Для определения массовых концентраций олова и свинца используют одну и ту же трассу, изменяя лишь некоторые значения в трассе при проведении ИВ-измерений или олова или свинца (если это необходимо, например, увеличивают время накопления и др.)

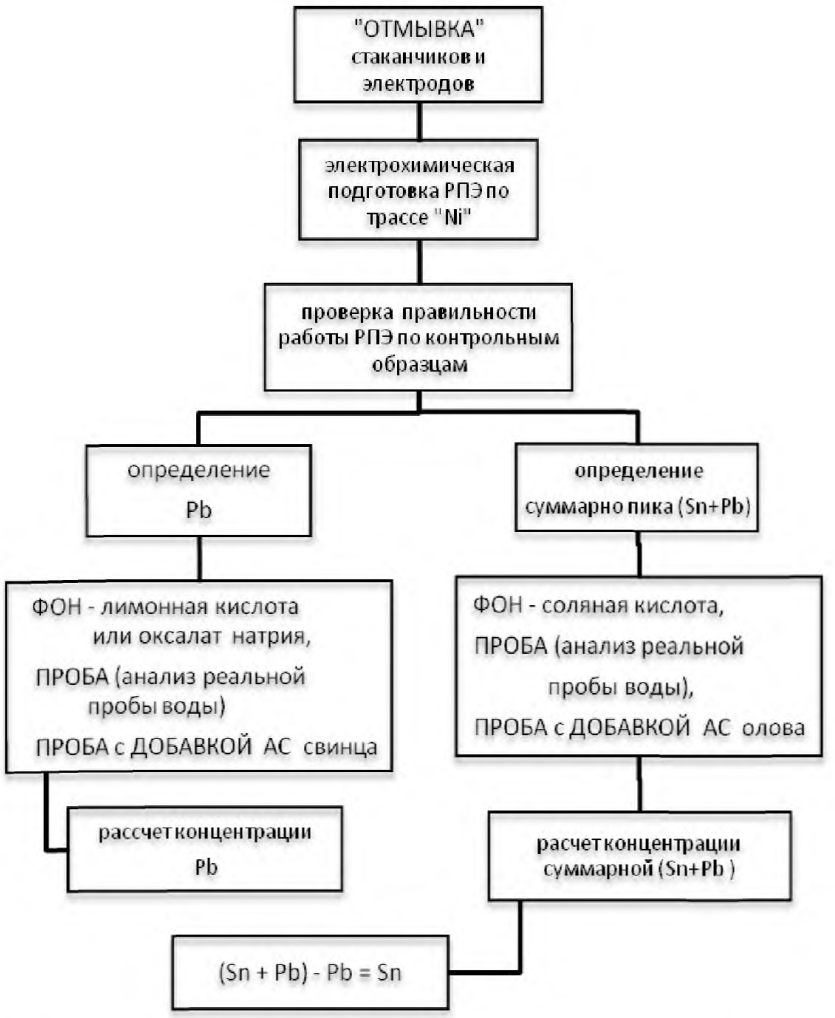


Рисунок 2 - Схема измерения массовой концентрации олова и свинца

9 Вычисление и оформление результатов

9.1 Массовую концентрацию кобальта, олова и свинца в анализируемой пробе вычисляют с помощью программного обеспечения к прибору.

Массовую концентрацию X, мг/дм^3, кобальта и свинца; суммарную концентрацию олова и свинца $X_{1сум}$, мг/дм^3, в пробе вычисляют по формуле (1):

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

где $I_{пробы}$ - высота тока пика элемента на кривой пробы;

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

$V_{добавки}$ - объём добавки, см^3;

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

$I_{пробы\ с\ добавкой}$ - высота тока пика элемента на ВА-кривой пробы с добавкой АС элемента;

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

$M_{навески}$ - объем пробы, дм^3.

9.2 Массовую концентрацию олова X_{1Sn}, мг/дм^3, вычисляют по разности суммарной концентрации олова и свинца и массовой концентрации свинца в пробе по формуле (2):

$$X_{1Sn} = X_{1сум} - X, \quad (2)$$

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 (3):

$$|X_1 - X_2| \le r, \tag{4}$$

где r - предел повторяемости, выраженный в абсолютных единицах. Значения предела повторяемости приведены в таблице 5.

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):

$$|X_{\max} - X_{\min}| \le CR_{0,95}, \tag{4}$$

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

Значения критического диапазона приведены в таблице 5.

10.3 При невыполнении условия (3) в качестве окончательного результата измерений принимают медиану трех результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений).

10.4 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости при условии (5):

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le R, \tag{5}$$

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 5.

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

Таблица 5 – 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
Кобальт	от 0,01 до 1,0 включ.	$0,33\overline{X}$	$0,40\overline{X}$	$0,47\overline{\overline{X}}$
Олово	от 0,01 до 10,0 включ.	$0,31\overline{X}$	$0,36\overline{X}$	$0,42\overline{\overline{X}}$
Свинец	от 0,0002 до 0,02 включ.	$0,33\overline{X}$	$0,40\overline{X}$	$0,45\overline{\overline{X}}$
	от 0,02 до 1,0 включ.	$0,20\overline{X}$	$0,23\overline{X}$	$0,25\overline{\overline{X}}$

$\overline{X}$ - 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/дм³, при Р = 0,95, представляют в виде:

$(\overline{X} \pm \Delta)$ или $(\overline{X} \pm \Delta_Л)$, при условии $\Delta_Л \leq \Delta$,

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 (6):

$$\Delta = 0,01 \times \delta \times \overline{X}, \quad (6)$$

где δ - относительное значение показателя точности (характеристики погрешности) метода, в соответствии с таблицей 6.

Таблица 6 – Относительное значение показателя точности метода при доверительной вероятности Р = 0,95

Наименование показателя	Диапазон измерений, мг/дм³	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ^1, %
Кобальт	от 0,01 до 1,0 включ.	34
Олово	от 0,01 до 10,0 включ.	30
Свинец	от 0,0002 до 0,02 включ.	31
	от 0,02 до 1,0	20

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.

Оперативный контроль процедуры анализа проводят по [4] или в соответствии с приложением А.

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 получаемых результатов измерений в пределах лаборатории проводят с учетом требований ГОСТ ИСО 5725-6 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 7, 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

Методика измерений массовой концентрации кобальта, олова и свинца при анализе проб воды методом вольтамперометрии обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, в соответствии с таблицей 7.

Таблица 7 – Диапазон измерений, относительные значения показателей 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), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %
Кобальт	от 0,01 до 1,0 включ.	12	17
Олово	от 0,01 до 10,0 включ.	11	15
Свинец	от 0,0002 до 0,02 включ.	12	16
	от 0,02 до 1,0 включ.	7	9

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):

$$R_{Л} = 0{,}84 \times R, \quad (А.4)$$

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 4.

$\overline{X}$ – 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 $К_д$ 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):

$$К_к \le К_д, \quad (А.8)$$

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):

$$К_к \le К, \quad (А.11)$$

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 кобальта с использованием вольтамперометрического аналитического комплекса СТА

Комплекс аналитический вольтамперометрический предварительно подготавливают к работе в соответствии с «Руководством пользователя» на данный вольтамперометрический комплекс.

Пробы воды отбирают в посуду вместимостью от 0,1 до 0,5 дм^3, изготовленную из полимерных материалов или стекла, предварительно промытую азотной кислотой (1:1), бидистиллированной водой и анализируемой пробой. Если измерение проводят более чем через 6 час после отбора, то пробы консервируют, добавляя по каплям концентрированную соляную кислоту до pH 2, контролируя значение pH по индикаторной бумаге. Срок хранения законсервированных проб при определении кобальта 10 сут. Для анализа используют две параллельных пробы.

Комплекс аналитический вольтамперометрический должен содержать комплект оборудования для определения кобальта:

- индикаторный электрод - ртутно-пленочный на серебряной подложке с толщиной пленки ртути от 10 до 20 мкм и рабочей поверхностью от 0,03 до 0,2 см^3;
- электрод сравнения - хлорсеребряный, заполненный раствором хлорида калия 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 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

Б.1.1 Электрохимическая очистка индикаторного электрода

Б.1.1.1 В три чистых кварцевых стаканчика вместимостью от 20 до 25 см^3 наливают с помощью дозатора или мерной пипетки от 10 до 12 см^3 бидистиллированной воды, добавляют по 0,1 см^3 концентрированной азотной кислоты (ос.ч.). Этот раствор служит для очистки поверхности ртутно-пленочного электрода.

Б.1.1.2 Опускают в раствор индикаторные электроды, электроды сравнения, вспомогательные электроды, азотные трубочки и подключают их к соответствующим клеммам прибора в каждой ячейке.

Б.1.1.3 Загружают файл созданной методики в главном меню, выбирают пункт «Методика / Открыть» или создают новую методику для очистки поверхности индикаторного электрода со следующими параметрами в соответствии с рисунками Б.1, Б.2, Б.3.

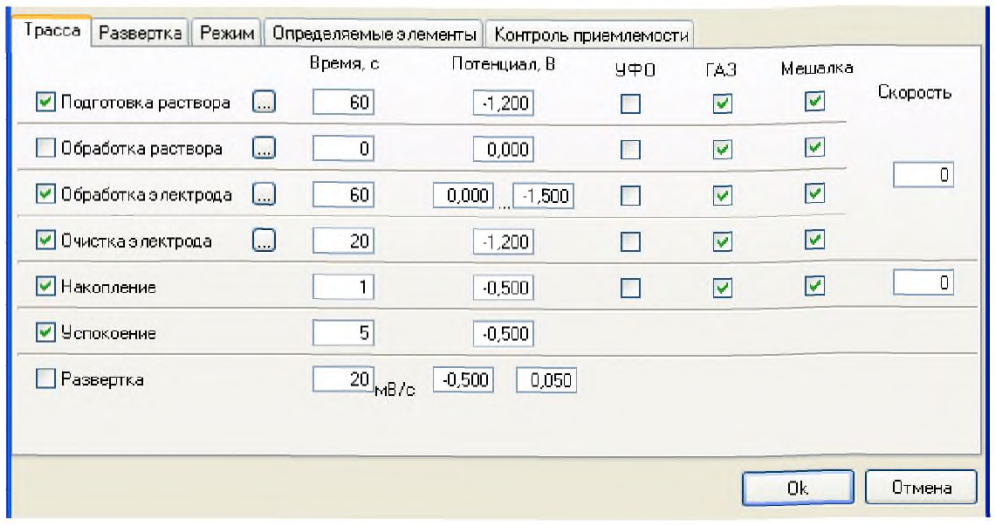


Рисунок Б.1 - Методика

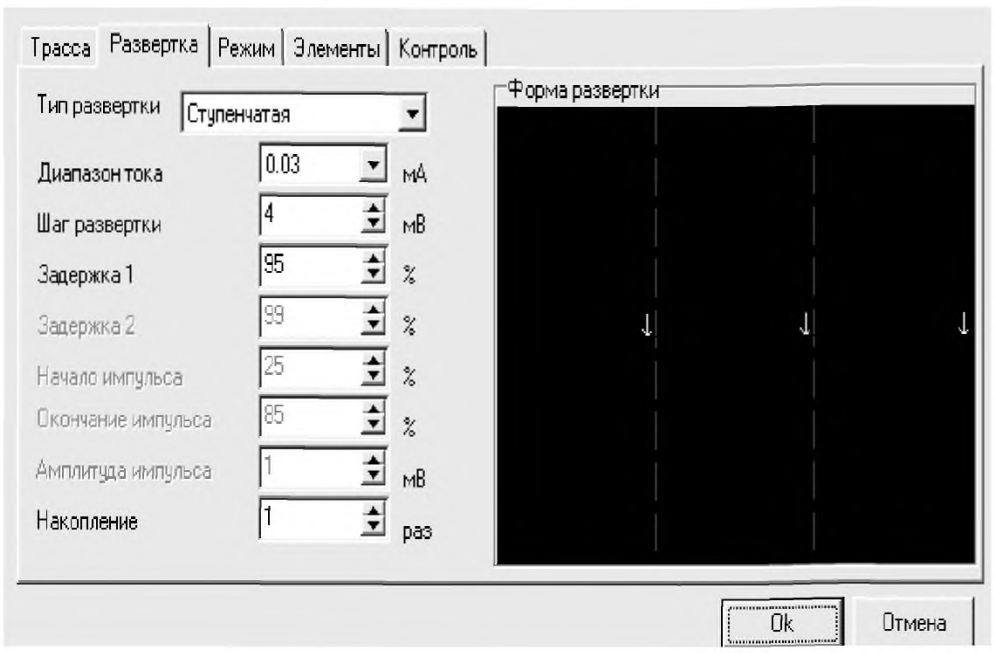


Рисунок Б.2 - Методика

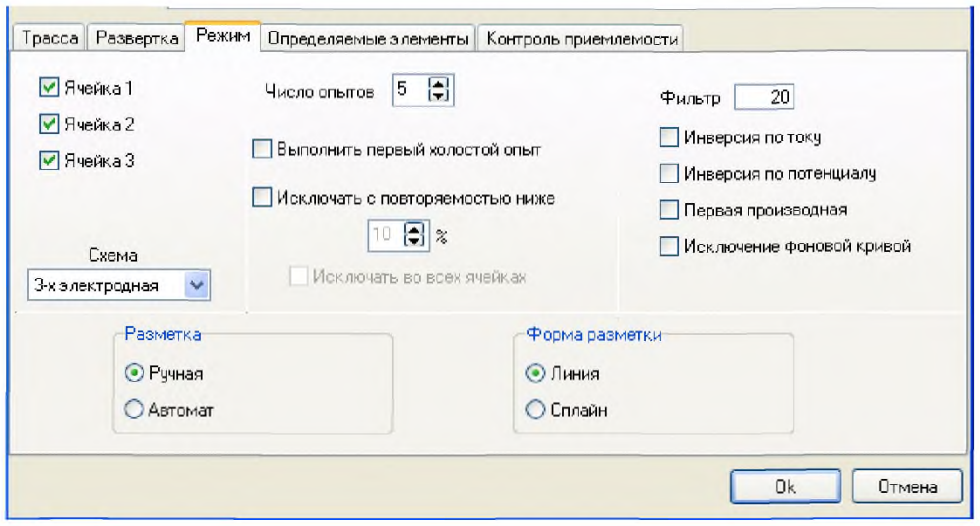


Рисунок Б.3 - Методика

Сохраняют методику: или в команде главного меню «Сохранить методику» или панели управления (например «Электрохимическая обработка электрода для определения кобальта»). Запускают команду «Анализ фона» и регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм.

Убирают стаканчики с азотной кислотой, раствор выливают, ополаскивают электроды бидистиллированной водой. Электроды готовы для определения ионов кобальта.

Б.2.2 Оценка качества приготовленных электродов

Б.2.2.1 Загружают файл созданной заранее методики («Определение кобальта в водах»), в главном меню выбирают пункт «Методика / Открыть» или создают новую методику.

Создание новой методики: в главном меню выбирают пункт «Методика / Новая методика» и вводят следующие параметры в соответствии с рисунками Б.4, Б.5, Б.6, Б.7, Б.8.

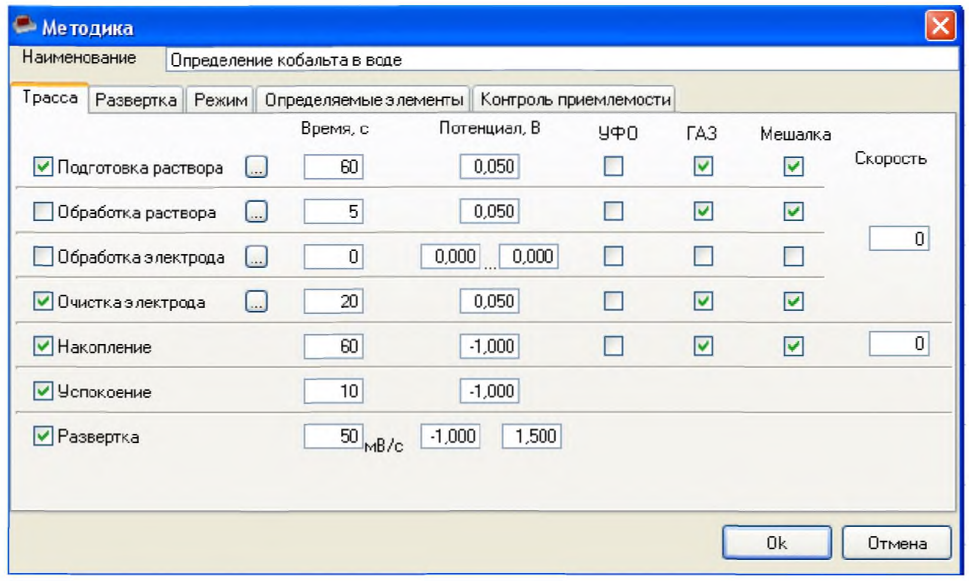


Рисунок Б.4 - Методика

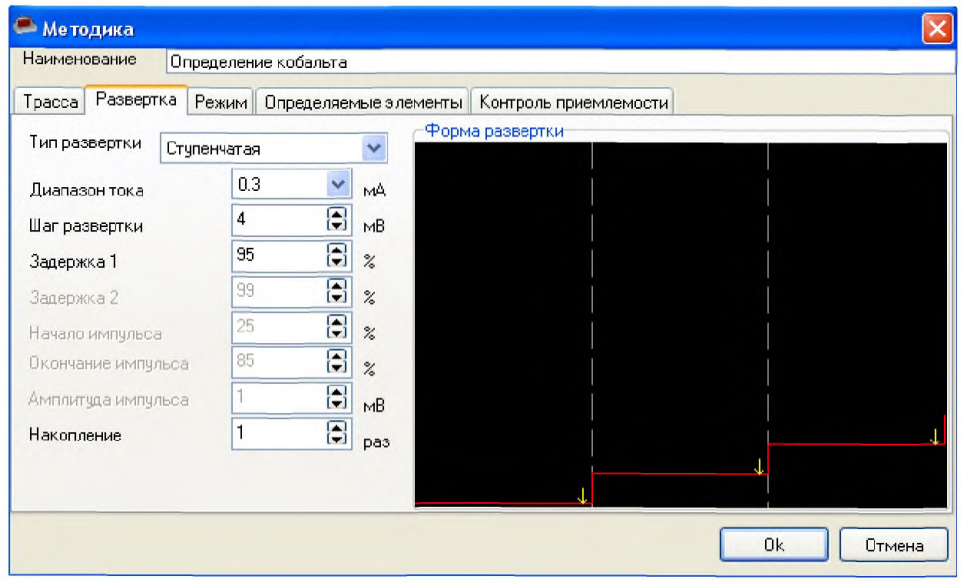


Рисунок Б.5 - Методика

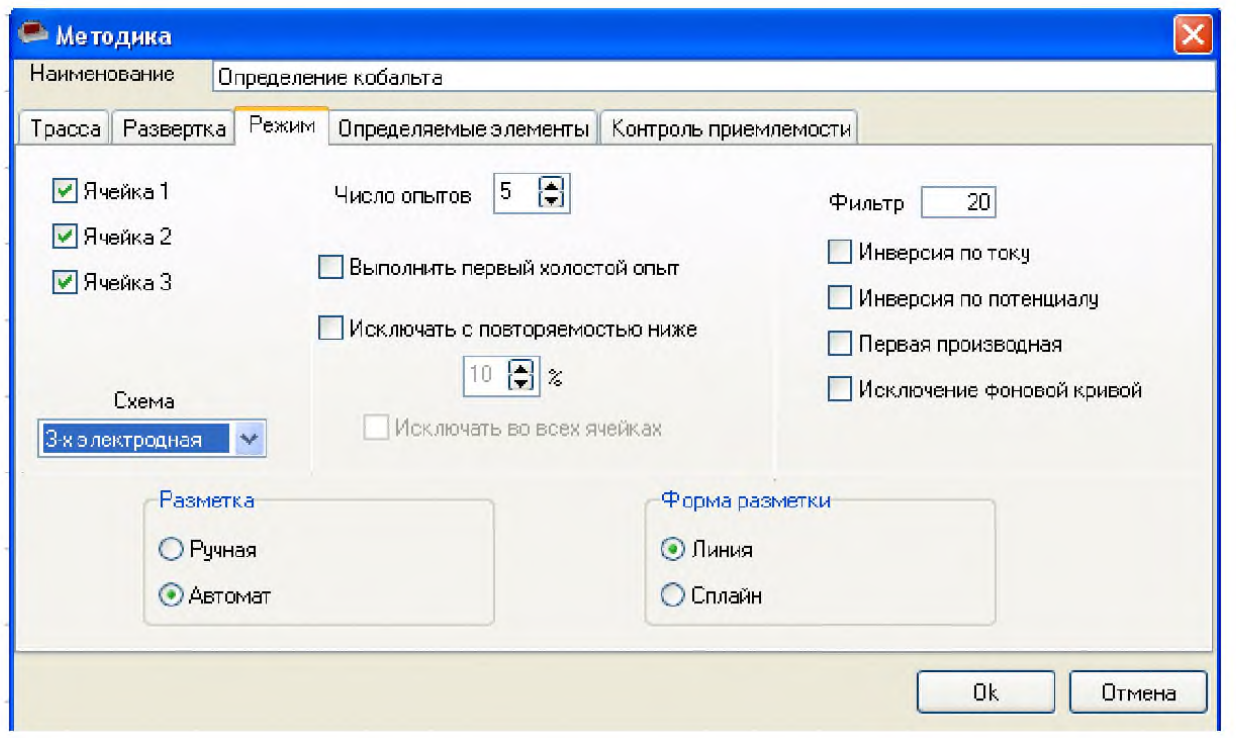


Рисунок Б.6 - Методика

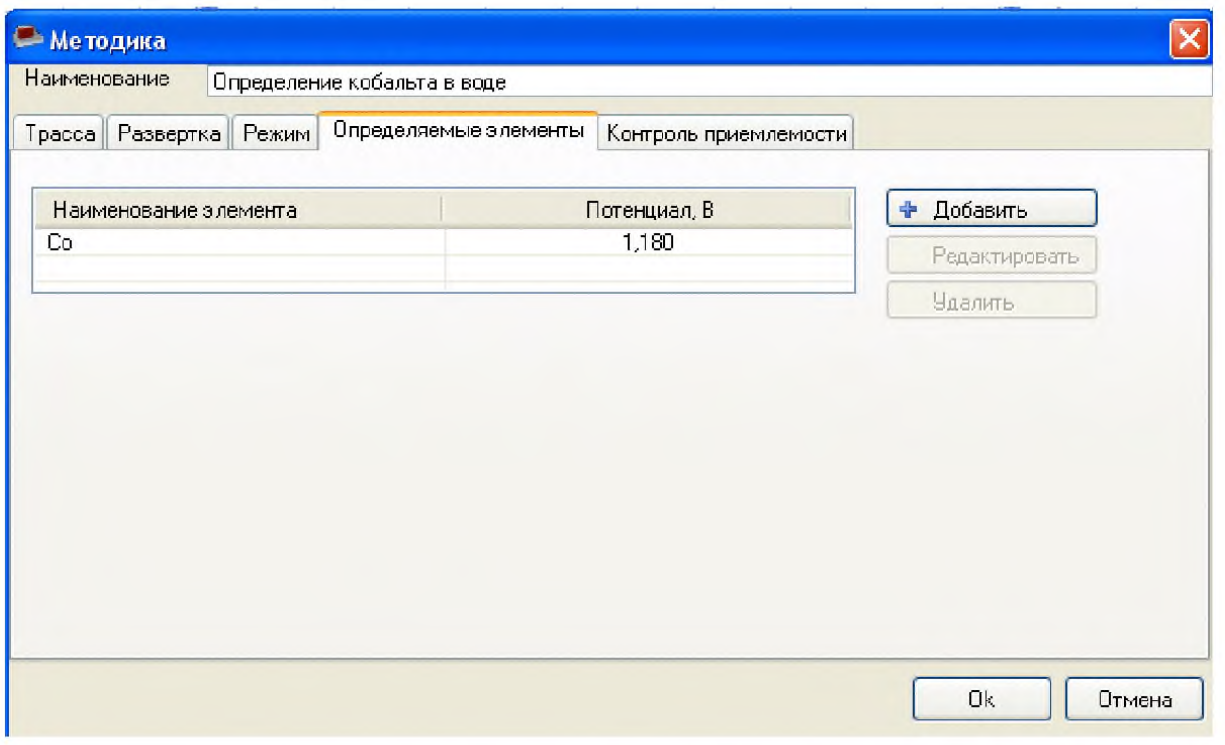


Рисунок Б.7 - Методика

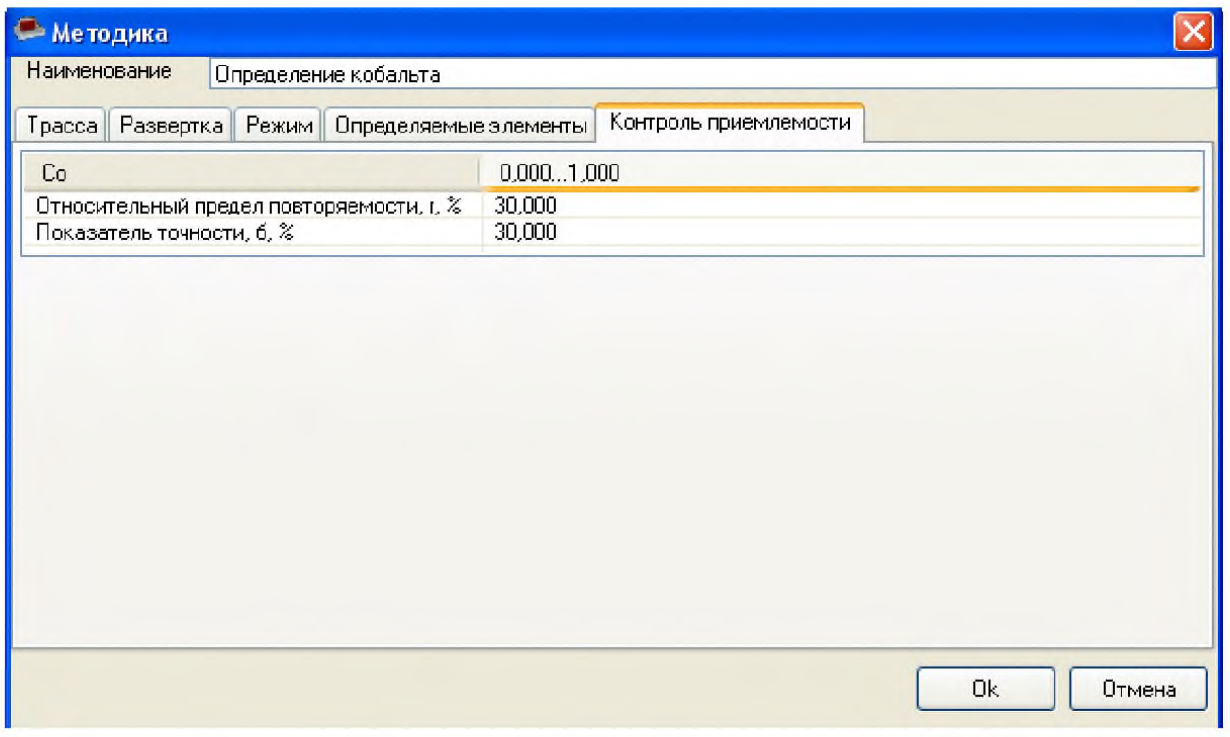


Рисунок Б.8 - Методика

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

Б.2.2.2 Измерение фона

В чистые стаканчики с помощью дозатора или мерной пипетки наливают по 10 $см^3$ раствора фонового электролита (хлоридно-аммиачный буферный раствор с pH 9,2), стаканчики помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду «Анализ фона».

Регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм, проводят их разметку, 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.2.2.3 Измерение пробы

В стаканчик с фоновым электролитом вносят пипеткой или дозатором по 0,01 $см^3$ АС-1 кобальта массовой концентрации 10,0 $мг/дм^3$. Полученный раствор является контрольной пробой с массовой концентрацией кобальта 0,01 $мг/дм^3$ при объеме пробы 10 $см^3$.

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

Б.2.2.4 Измерение пробы с добавкой

Программой предусмотрена возможность оценки концентрации по одной или двум добавкам АС кобальта.

В стаканчики с пробой с помощью мерной пипетки или дозатора добавки объемом 0,01 $см^3$ АС-1 кобальта массовой концентрации 10,0 $мг/дм^3$. Запускают команду «Анализ добавки», регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм, проводят их разметку, удаление «выпадающих» кривых.

Открывают окно «Просмотр результатов измерения сигналов», в котором отображаются результаты разметки для всех типов вольтамперограмм.

Заполняют таблицу «Количество». Открывают окно «Результаты анализа».

Если расхождение между полученными и введенными концентрациями не превышает 30 %, ртутно-пленочные электроды считают пригодными к работе. После этого приступают к измерению при анализе проб в такой же последовательности.

Отмывают электроды (после оценки контрольной пробы). Для этого в три чистых кварцевых стаканчика вместимостью от 20 до 25 $см^3$ наливают от 10 до 12 $см^3$ бидистиллированной воды и опускают индикаторные электроды, электроды сравнения, вспомогательные электроды, трубочки для подачи газа. На лицевой панели электрохимической ячейки нажимают кнопки «газ» и «мешалка», пропускают газ с перемешиванием в течение от 30 до 40 с, останавливают перемешивание повторным нажатием кнопок «газ» и «мешалка», воду из стаканчиков выливают, наливают свежую. Повторяют операцию по отмывке электродов от 3 до 4 раз.

Б.2.3 Выполнение измерений при анализе пробы анализируемой воды на содержание кобальта

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

Б.2.3.1 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».

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС-2 кобальта в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза.

Запускают команду «Анализ добавки», регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм, проводят их обработку так же, как и при измерении пробы.

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

Б.2.3.2 Вычисление массовых концентраций элемента

В таблице «Количество» для каждой активной ячейки указывают объем и концентрацию добавки. 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.

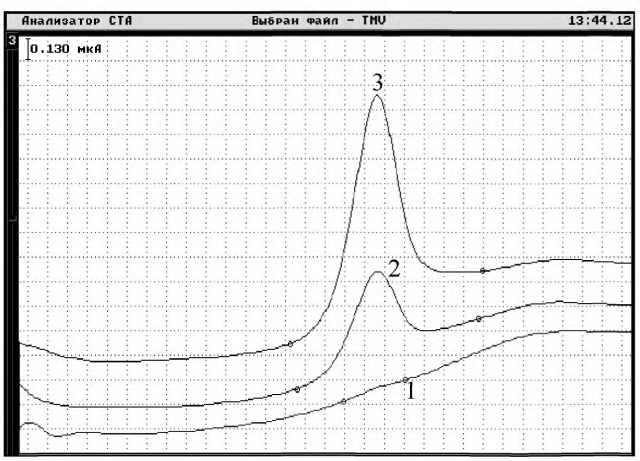
Б.2.3.2 Сохранение документа

Для сохранения документа в главном меню выбирают пункт «Документ / Сохранить» в архиве.

Б.2.3.2 Печать документа

Для печати вольтамперных кривых выбирают пункт «Документ / Печать» графиков. Пример вольтамперных кривых показан на рисунке Б.1.

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



1 - в растворе фонового электролита; 2 - в растворе пробы; 3 – в растворе пробы с добавкой

Рисунок Б.9 - Вольтамперограмма кобальта

Приложение В
(информационное)

Выполнение определения массовой концентрации олова и свинца 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.

В состав трехэлектродной электрохимической ячейки аналитического вольтамперометрического комплекса СТА входят:

- индикаторный электрод - ртутно-пленочный на серебряной подложке с толщиной пленки ртути от 10 до 20 мкм и рабочей поверхностью от 0,03 до 0,2 $см^3$;
- электрод сравнения - хлорсеребряный, заполненный раствором хлорида калия молярной концентрации 1 моль/$дм^3$, с сопротивлением не более 3,0 кОм;
- вспомогательный электрод – игольчатый стеклоуглеродный (СУЭ) с рабочей поверхностью от 25 до 30 $мм^2$;
- 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 Определение суммарной концентрации олова и свинца на фоне соляной кислоты

В.1.1 Подготовка электродов и стаканчиков. Электрохимическая очистка индикаторного электрода

В три чистых кварцевых стаканчика вместимостью от 20 до 25 $см^3$ наливают от 10 до 12 $см^3$ бидистиллированной воды, добавляют с помощью мерной пипетки или дозатора по 0,1 $см^3$ концентрированной азотной кислоты (ос.ч). Этот раствор служит для очистки поверхности ртутно-пленочного электрода.

В каждый стаканчик опускают в раствор ртутно-пленочный электрод, электрод сравнения, вспомогательный электрод, азотные трубочки и подключают их к соответствующим клеммам прибора в каждой ячейке.

Загружают файл созданной заранее методики для очистки поверхности индикаторного электрода со следующими параметрами в соответствии с рисунками В.1, В.2, В.3.

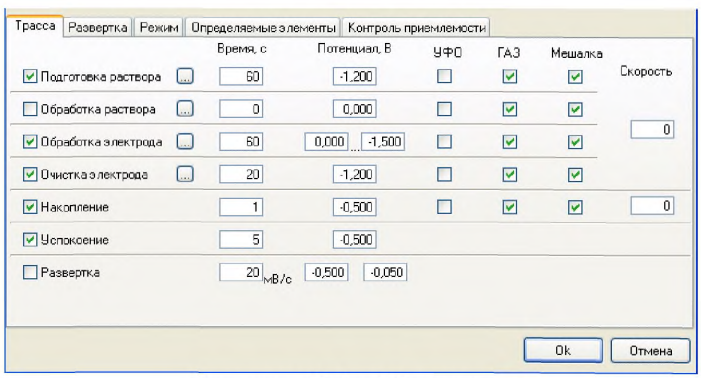


Рисунок В.1 - Методика

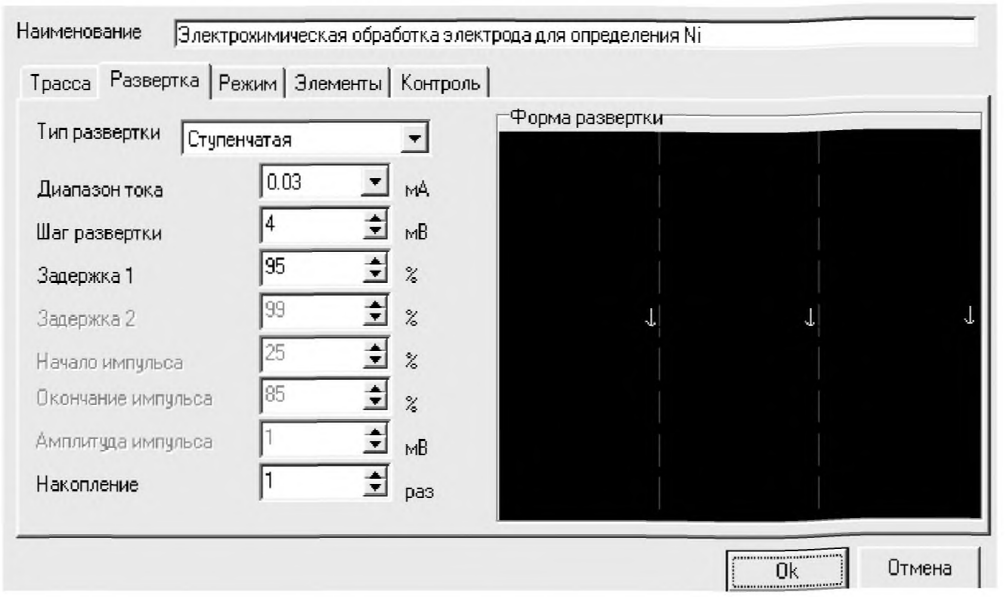


Рисунок В.2 - Методика

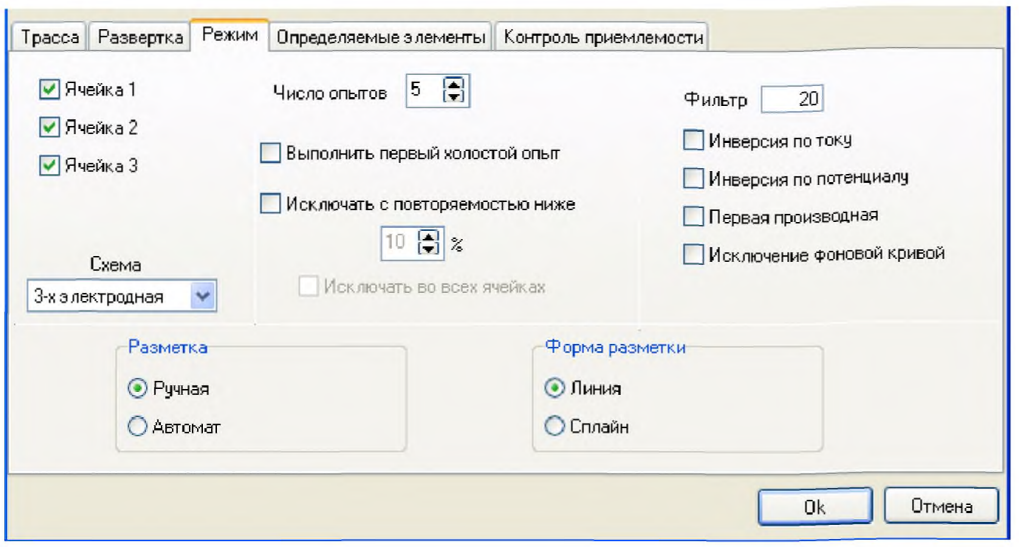


Рисунок В.3 - Методика

Сохраняют методику, убирают стаканчики с азотной кислотой, раствор выливают, ополаскивают электроды бидистиллированной водой. Электроды готовы для определения олова и свинца.

В.1.2 Проверка работы ртутно-пленочных электродов по контрольным пробам (методом «введено-найдено»)

Проведение проверки правильности работы ртутно-пленочных электродов проводят по одному из определяемых элементов (лучше по олову)

Проверку работы ртутно-пленочных электродов (РПЭ) проводят после нанесения пленки ртути на поверхность РПЭ и при неудовлетворительной сходимости результатов анализа.

Выбирают на панели управления пункт «Методика / Открыть», выбирают файл «Олово в воде» или создают новую методику со следующими параметрами сохраняют её под новым именем в соответствие с рисунками В.4, В.5,В.6, В.7, В.8.

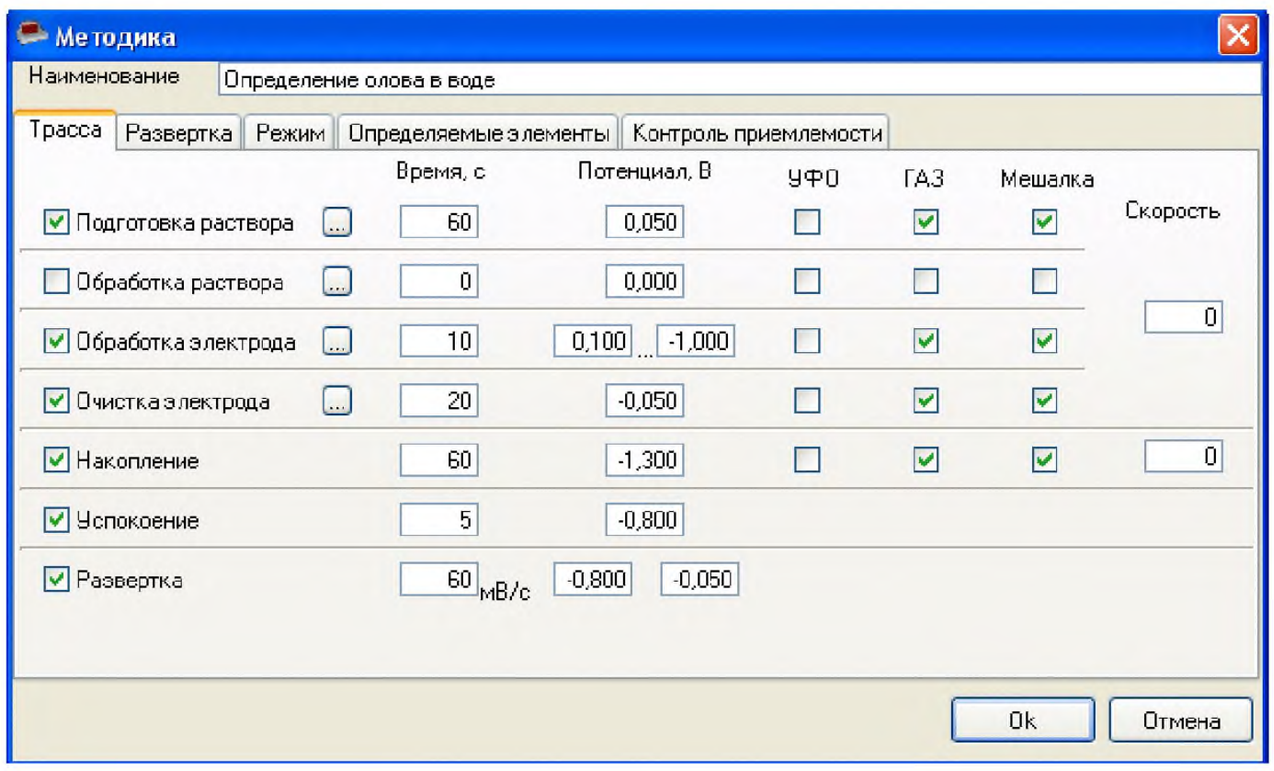


Рисунок В.4 - Методика

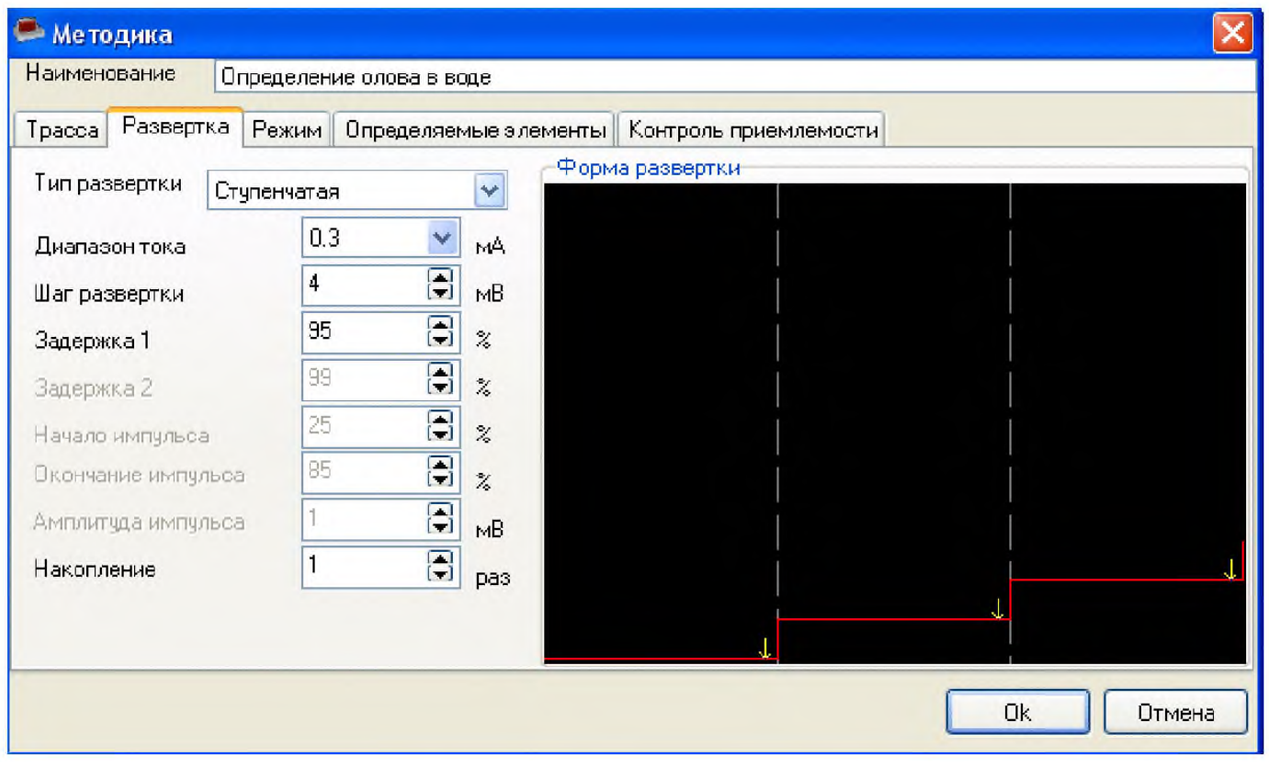


Рисунок В.5 - Методика

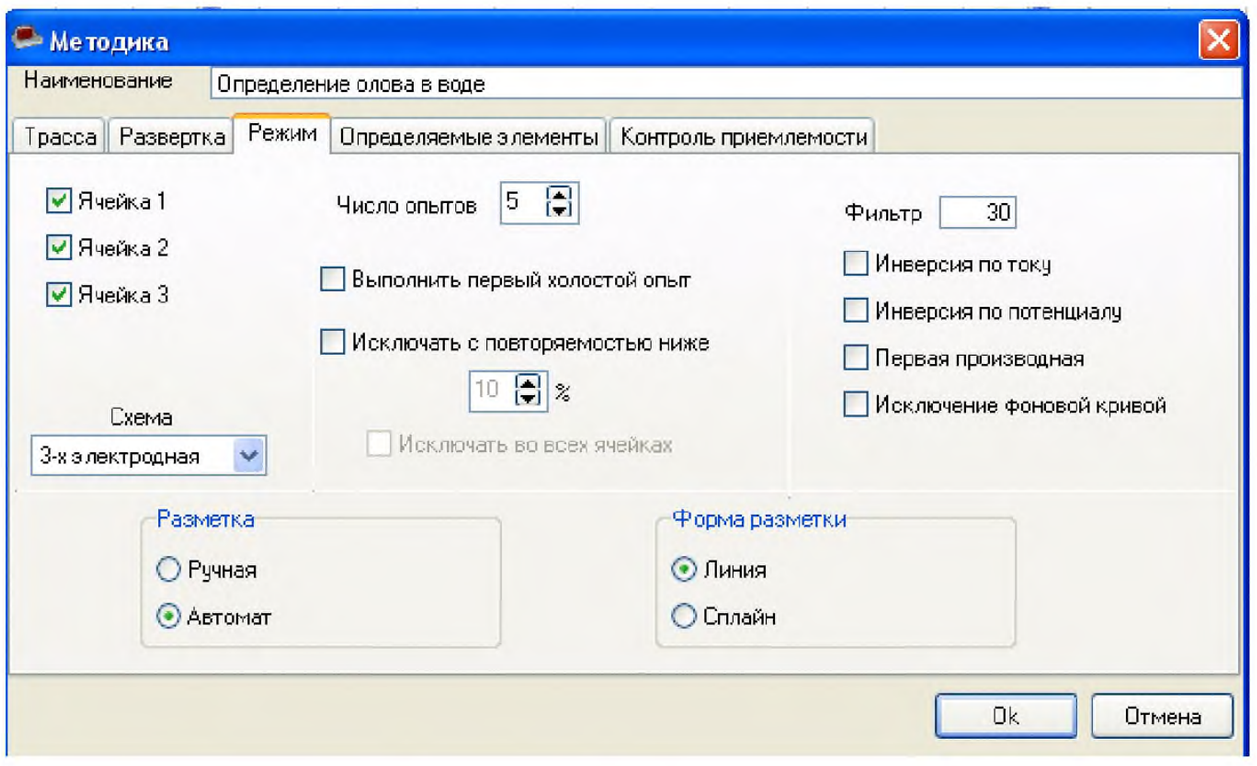


Рисунок В.6 - Методика

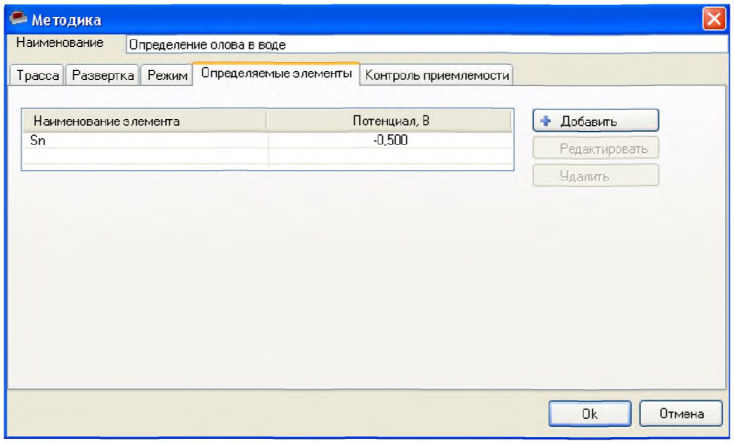


Рисунок В.7 - Методика

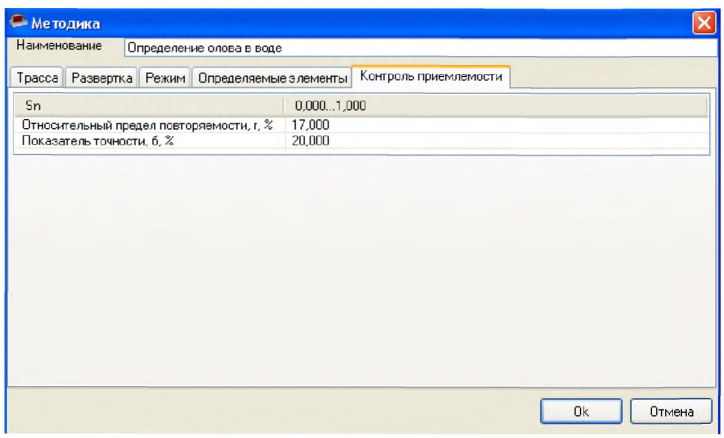


Рисунок В.8 - Методика

В.1.3 Измерение контрольной пробы

В.1.3.1 Измерение фона

В чистые стаканчики с помощью пипетки или дозатора вносят от 10 до 12 $см^3$ раствора фонового электролита (раствор соляной кислоты молярной концентрации 2 моль/$дм^3$). Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают электроды, запускают команду «Анализ фона».

Регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм, проводят разметку полученных вольтамперограмм, 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).

В.1.3.2 Измерение пробы

В стаканчики с раствором фонового электролита (раствор соляной кислоты), с помощью пипетки или дозатора вносят 0,02 $см^3$ рабочего раствора олова концентрации 10 мг/$дм^3$.

Полученный раствор является контрольной пробой с массовой концентрацией олова 0,02 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.

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

В.1.4 Измерение пробы с добавкой

Вносят в стаканчики с пробой при помощи дозатора или мерной пипетки такую же добавку АС олова (0,02 $см^3$ рабочего раствора олова массовой концентрации 10 $мг/дм^3$). Запускают команду «Анализ добавки», регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм, проводят их разметку, удаление «выпадающих» кривых.

Заполняют таблицу «Количество» в соответствии с рисунком В.9.

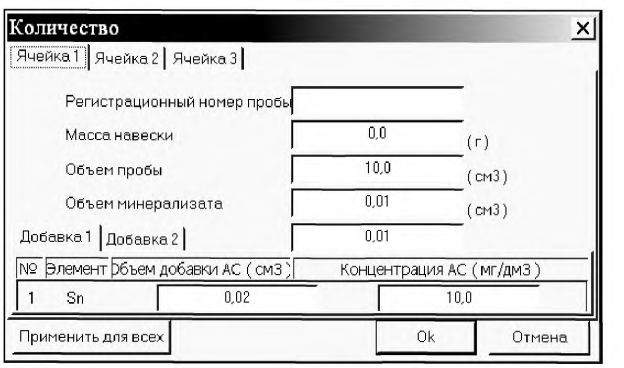


Рисунок В.9 - Методика

В.1.5 Расчет концентрации

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

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

Раствор из стаканчиков выливают. Электроды и стаканчики промывают бидистиллированной водой с помощью азота и мешалки (наливают в стаканчики бидистиллированную воду, опускают электроды, на панели электрохимической ячейки включают кнопки «Газ и мешалка». Выдерживают при пропускании газа и перемешивании в течение времени от 30 до 40 с, воду из стаканчиков выливают. Процедуру повторяют 3 – 4 раза.

В.2 Измерение суммарного содержания олова и свинца в реальной пробе воды

В.2.1 Измерение пробы

Стаканчик с подготовленной пробой помещают в электрохимическую ячейку, запускают команду «Анализ пробы», регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм, проводят их разметку, удаление «выпадающих» кривых».

В.2.1 Измерение пробы с добавкой

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС олова в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограммах увеличились примерно в 2 раза.

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

В таблице «Количество» для каждой активной ячейки указывают: объем пробы, концентрацию и объем добавки элементов в соответствии с рисунком В.10.

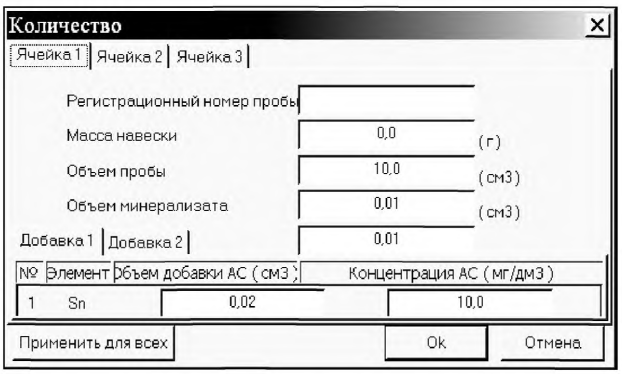


Рисунок В.10 - Методика

Раствор из стаканчиков выливают. Электроды и стаканчики промывают бидистиллированной водой с помощью азота и мешалки (наливают в стаканчики бидистиллированную воду, опускают электроды, на панели электрохимической ячейки включают кнопки «Газ и мешалка». Выдерживают при пропускании газа и перемешивании в течение времени от 30 до 40 с, воду из стаканчиков выливают. Процедуру повторяют 3 – 4 раза.

В.3 Измерение содержания массовой концентрации свинца в реальной пробе воды

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

В.3.1 Измерение фона

В чистые стаканчики с помощью пипетки или дозатора вносят раствор фонового электролита (натрий щавелевокислый или лимонная кислота). Стаканчики с раствором помещают в ячейку, опускают электроды, запускают команду «Анализ фона». Регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм. Снятие фона подтверждает чистоту электродов.

В.3.2 Измерение пробы

Стаканчики, подготовленной пробы воды помещают в электрохимическую ячейку и опускают электроды.

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

В.3.3 Измерение пробы с добавкой

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС свинца в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограммах увеличились в 2 раза.

Запускают команду «Анализ добавки», регистрируют от 3 до 5 вольтамперограмм, проводят их разметку, удаление «выпадающих» кривых». В таблице «Количество» для каждой активной ячейки указывают: объем пробы, объем минерализата и объем аликвоты, концентрацию и объем добавки АС свинца в соответствии с рисунком В.11.

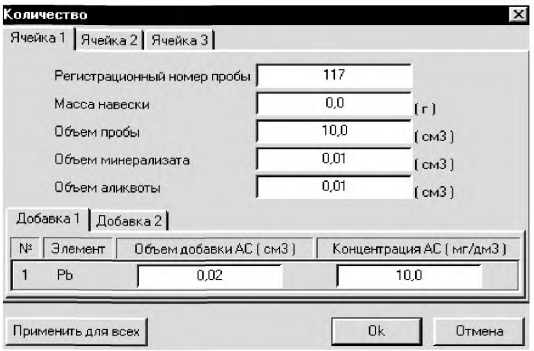


Рисунок В.11 - Методика

В.3.4 Вычисление массовой концентрации свинца в пробе

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

В таблице представлены значения массовых концентраций свинца для каждой из параллельных проб. Нажимают кнопку «Приемлемость». В случае, когда результаты измерений параллельных проб приемлемы, вычисляется среднее арифметическое значение, которое принимают за результат анализа.

В.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». Примеры вольтамперных кривых показаны на рисунке В.11. и В.12.

Данные результата анализа могут быть распечатаны в виде протокола по существующему шаблону отчета (см. «Руководство пользователя»). Так же возможно создание шаблона по требуемому типу оформления отчета.

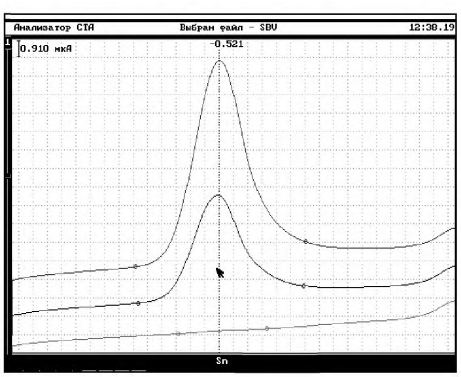


Рисунок В.11 - Вольтамперограмма определения олова и свинца в фоне, в пробе и в пробе с добавкой стандартного раствора олова

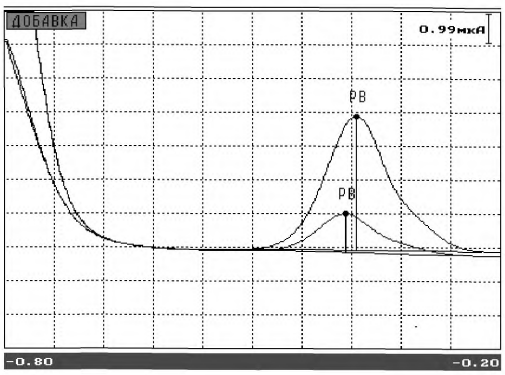


Рисунок В.12 - Вольтамперограмма определения свинца в пробе и в пробе с добавкой стандартного раствора

В.4 Расчет массовой концентрации олова в пробе

Так как на фоне соляной кислоты олово и свинец дают общий анодный пик, то массовую концентрацию олова определяют по разности суммарной концентрации, найденной на фоне соляной кислоты, и концентрации свинца, найденной на фоне оксалата натрия (лимонной кислоты), где олово не проявляется.

Расчет концентрации олова, X_{Sn}, мг/дм^3, проводят по формуле (В.1):

$$X_{Sn} = X_{сум} - X_{Pb}, \qquad (В.1)$$

где $X_{сум}$ – суммарное содержание олова и свинца, найденное на фоне соляной кислоты, мг/дм^3;

X_{Pb} – содержание свинца, найденное на фоне щавелевокислого натрия (или лимонной кислоты), мг/дм^3.

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 кобальта, определение олова, определение свинца, вода питьевая, вода природная, вода сточная, инверсионная вольтамперометрия.

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