Методика зарегистрирована в
Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора

Регистрационный код ФР.1.29.2010.07102

МУ 08-47/203

(по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

Почва.

Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, никеля, кобальта, железа, мышьяка, селена и ртути методом инверсионной вольтамперометрии

Томск

gost.e-ecolog.ru

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-08 от 22.02.08)

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

№ 08-47/203

Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, никеля, кобальта, железа, мышьяка, селена и ртути в пробах почв различных типов методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/203 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

Почва. Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, никеля, кобальта, железа, мышьяка, селена и ртути методом инверсионной вольтамперометрии

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

Аттестация осуществлена по результатам теоретического и экспериментального исследования МВИ.

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

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Цинк	От 1,0 до 500 включ.	10	15	33
Кадмий	От 0,1 до 50 включ.	9	14	30
Свинец	От 0,2 до 100 включ.	9	14	30
Медь	От 1,0 до 300 включ.	10	15	32
Марганец	От 20 до 600 включ.	11	16	35
Никель	От 2,0 до 100 включ.	11	16	35
Кобальт	От 0,5 до 100 включ.	9	14	32
Железо	От 500 до 40000 включ.	9	14	30
Мышьяк	От 0,02 до 10,0 включ.	10	13	30
Селен	От 0,004 до 0,4 включ.	10	13	30
Ртуть	От 0,03 до 0,5 включ.	12	16	35

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Цинк	От 1,0 до 500 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{X}$	$0{,}42 \cdot \overline{\overline{X}}$
Кадмий	От 0,1 до 50 включ.	$0{,}25 \cdot \overline{X}$	$0{,}39 \cdot \overline{\overline{X}}$
Свинец	От 0,2 до 100 включ.	$0{,}25 \cdot \overline{X}$	$0{,}39 \cdot \overline{\overline{X}}$
Медь	От 1,0 до 300 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{X}$	$0{,}42 \cdot \overline{\overline{X}}$
Марганец	От 20 до 600 включ.	$0{,}31 \cdot \overline{X}$	$0{,}45 \cdot \overline{\overline{X}}$
Никель	От 2,0 до 100 включ.	$0{,}31 \cdot \overline{X}$	$0{,}45 \cdot \overline{\overline{X}}$
Кобальт	От 0,5 до 100 включ.	$0{,}25 \cdot \overline{X}$	$0{,}39 \cdot \overline{\overline{X}}$
Железо	От 500 до 40000 включ.	$0{,}25 \cdot \overline{X}$	$0{,}39 \cdot \overline{\overline{X}}$
Мышьяк	От 0,02 до 10,0 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{X}$	$0{,}36 \cdot \overline{\overline{X}}$
Селен	От 0,004 до 0,4 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{X}$	$0{,}36 \cdot \overline{\overline{X}}$
Ртуть	От 0,03 до 0,5 включ.	$0{,}34 \cdot \overline{X}$	$0{,}45 \cdot \overline{\overline{X}}$

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

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

3 Дата выдачи свидетельства **25 июня** **2009 г**

Метролог аккредитованной
метрологической службы ТПУ

Н.П. Пикула
" 25 " июня 2009 г.

"СОГЛАСОВАНО"

Главный метролог ТПУ

Е.Н. Рузаев
" " 2009 г.

"СОГЛАСОВАНО"

Директор
ФГУ "Томский ЦСМ"

М. М.Чухланцева
" " 2009 г.

"УТВЕРЖДАЮ"

Проректор по НРиИ ТПУ

В.А.Власов
" " 2009 г.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-08 от 22.02.08)

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «ЮМХ»

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НРиИ ТПУ
_____ В.А. Власов
"___" _____ 200___ г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ЮМХ»
_____ Слепченко Г.Б.
"___" _____ 200___ г.

МУ 08-47/203

(по реестру аккредитованной метрологической службы
Томского политехнического университета)

Почва.
Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, никеля, кобальта, железа, мышьяка, селена и ртути методом инверсионной вольтамперометрии

«СОГЛАСОВАНО»
Метролог аккредитованной
метрологической службы ТПУ
_____ Н.П. Пикула
" 25 " июня 2009 г

ВНИИМС

Федеральное государственное унитарное предприятие
"Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы"

119361, Москва, ул.Озерная, 46
Тел.: (495) 437 5577
E-mail: Office@vniims.ru
Факс:(495) 437 5666
Office.vniims@g23.relcom.ru
http:\\www.vniims.ru

04.05.10 № 103.5-37/1081

На №

Проректору по НРиИ ТПУ
А.В. Власову
634050, г. Томск-50, пр. Ленина, 30, ТПУ

по вопросу ведения
Федерального реестра
методик измерений

Сообщаю порядковые номера и коды регистрации методик измерений, аттестованных Вашим предприятием, в Федеральном реестре методик измерений.

Приложение: Выписка из ФР МВИ в 1 экз. (на 1 листе)

Зам. директора В.А. Сковородников

Исп. Николаева П.Ю.
437-37-01

gost.e-ecolog.ru

Порядковые номера и коды регистрации методик измерений в Федеральном реестре методик измерений.

Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру	**ФР.1.29.2010.07102**
Обозначение и наименование документа на МВИ	МУ 08-47/203 Почва. Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, никеля, кобальта, железа, мышьяка, селена и ртути методом инверсионной вольтамперометрии
Дата и номер свидетельства об аттестации	Свидетельство об аттестации № 08-47/203 от 25.06.2008 г.
Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру	**ФР.1.29.2010.07103**
Обозначение и наименование документа на МВИ	МУ 08-47/224 Зерно и продукты его переработки, корма, комбикорма, комбикормовое сырье и кормовые добавки. Инверсионно-вольтамперометрическая методика определения содержания токсичных элементов (цинка, кадмия, свинца, меди)
Дата и номер свидетельства об аттестации	Свидетельство об аттестации № 08-47/224 от 31.12.2009 г.
Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру	**ФР.1.29.2010.07104**
Обозначение и наименование документа на МВИ	МУ 08-47/229 Сахар. Инверсионно-вольтамперометрический метод измерения массовой концентрации ртути
Дата и номер свидетельства об аттестации	Свидетельство об аттестации № 08-47/229 от 23.06.2009 г.

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08-47/203) устанавливает методику выполнения измерений валового содержания (массовых концентраций) цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, никеля, кобальта, железа, мышьяка, селена и ртути в пробах почв различных типов методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Диапазон определяемых концентраций элементов приведен в таблице 1.

Если содержание элементов в пробе выходит за верхнюю границу диапазонов определяемых содержаний, допускается дополнительное разбавление подготовленной к измерению пробы или взятие меньшей аликвоты подготовленной пробы. Если содержание элементов выходит за нижнюю границу (не более, чем на порядок), допускается взятие большей аликвоты или увеличение времени электронакопления.

Химические помехи, влияющие на результаты определения массовых концентраций элементов, устраняются в процессе пробоподготовки.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

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

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

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

ГОСТ 17.4.3.01-85 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 17.4.4.02-84 Охрана природы. Почвы. Метод отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа

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

ГОСТ 2156-76 Реактивы. Натрий двууглекислый. Технические условия

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

ГОСТ 4463-76 Реактивы. Натрий фтористый. Технические условия

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3760-79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 3773-72 Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4658-73 Реактивы. Ртуть. Технические условия

ГОСТ 5381-72 Редуктор. Технические условия

ГОСТ 5828-77 Реактивы. Диметилглиоксим. Технические условия

ГОСТ 5841-74 Реактивы. Гидразин сернокислый. Технические условия

ГОСТ 5848-73 Реактивы. Кислота муравьиная. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9293-74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

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

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

ГОСТ 10929-76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11088-75 Реактивы. Магния нитрат. Технические условия

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

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

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

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

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

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

ГОСТ 18300-87 Реактивы. Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 20490-75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

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

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

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

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

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

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

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

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

РМГ 60-2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

РМГ 76-2004 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

3 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика включает в себя предварительную подготовку пробы почвы путем минерализации вытяжки из почвы и проведение инверсионно-вольтамперометрических измерений раствора подготовленной пробы.

Количественный химический анализ проб почв на содержание цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, никеля, кобальта, железа, мышьяка, селена и ртути основан на инверсионно-вольтамперометрическом методе (ИВ) определения массовых концентраций элементов в растворе подготовленной пробы.

Инверсионно-вольтамперометрический метод основан на способности определяемого элемента электрохимически накапливаться на поверхности рабочего электрода и растворяться в процессе анодной или катодной поляризации при определенном потенциале, характерном для каждого элемента. Регистрируемый на вольтамперограмме максимальный ток (пик) элемента прямо пропорционален массовой концентрации определяемого элемента в растворе.

Массовые концентрации каждого элемента в измеряемых растворах и, соответственно, в анализируемых пробах определяют по методу добавок в них аттестованных смесей с установленным содержанием определяемого элемента.

Общая схема анализа методом ИВ представлена на рисунке 1.

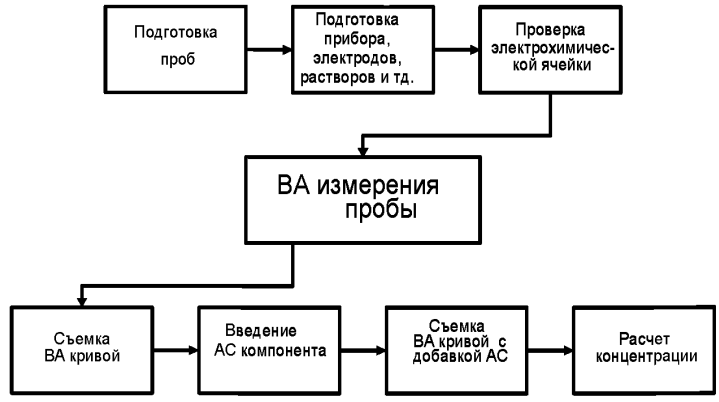


Рисунок 1. Общая схема анализа методом ИВ

4 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

4.1 Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, никеля, кобальта, железа, мышьяка, селена и ртути в пробах почв методом инверсионной вольтамперометрии обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Цинк	От 1,0 до 500 включ.	10	15	33
Кадмий	От 0,1 до 50 включ.	9	14	30
Свинец	От 0,2 до 100 включ.	9	14	30
Медь	От 1,0 до 300 включ.	10	15	32
Марганец	От 20 до 600 включ.	11	16	35
Никель	От 2,0 до 100 включ.	11	16	35
Кобальт	От 0,5 до 100 включ.	9	14	32
Железо	От 500 до 40000 включ.	9	14	30
Мышьяк	От 0,02 до 10,0 включ.	10	13	30
Селен	От 0,004 до 0,4 включ.	10	13	30
Ртуть	От 0,03 до 0,5 включ.	12	16	35

4.2 Значения показателя точности методики используют при:

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

– оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ 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 Приборы в процессе эксплуатации должны быть надежно заземлены.

5.1.3 При выполнении аналитических измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами.

5.1.4 Электробезопасность при работе с электроустановками - по ГОСТ 12.1.019.

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

5.1.6 Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021.

5.1.7 Источник ультрафиолетового облучения должен находиться в вытяжном шкафу.

5.1.8 Запрещается работать без защитного экрана, не пропускающего ультрафиолетовое излучение.

5.1.9 Металлическую ртуть (не более 1 мл) хранят под слоем воды в бюксе, помещенном в толстостенную склянку.

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

5.1.11 Соединения селена и мышьяка ядовиты, поэтому их хранят в безопасном месте. При приготовлении аттестованных смесей этих элементов соблюдают осторожность.

5.2 Требования к квалификации исполнителя

Выполнение измерений производится лаборантом или химиком-аналитиком, владеющим техникой вольтамперометрического анализа и изучившим инструкцию по эксплуатации используемой аппаратуры.

5.3 Условия выполнения измерений

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях:

– температура окружающего воздуха	(25 ± 10) °С;
– атмосферное давление	(760 ± 30) мм.рт.ст ;
– относительная влажность воздуха	(65 ± 15) %;
– частота переменного тока	(50 ± 5) Гц;
– напряжение питания в сети	(220 ± 22) В

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор и хранение проб почв проводится в соответствии с требованиями к отбору проб почв при общих и локальных загрязнениях, изложенными в ГОСТ 17.4.3.01, ГОСТ 17.4.4.02 или в «Методических указаниях по агрохимическому обследованию почв сельскохозяйственных угодий» и «Методических указаниях по проведению полевых и лабораторных исследований при контроле загрязнения окружающей среды металлами».

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

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

7.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование:

7.1.1 Комплекс аналитический вольтамперометрический СТА [1] в комплекте с IBM-совместимым компьютером. Порядок проведения измерений изложен в приложениях Б - Ж.

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

7.1.2 Электрохимическая ячейка, в состав которой входят:

- электроды:
  - **индикаторный электрод**:
    - *ртутно-пленочный (РПЭ) на серебряной подложке* с толщиной пленки ртути 10 - 15 мкм и рабочей поверхностью около 0,2 $см^3$ (при определении цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, никеля и кобальта);
    - *графитовый (ГЭ)*, на основе графита, модифицированный золотом в режиме *in situ* (при определении ртути);
    - *золотографитовый (ЗГЭ)*, на основе графита, модифицированный золотом (при определении мышьяка и железа);
    - *графитовый (РГЭ)*, модифицированный ртутью в режиме *in situ* (при определении селена);
  - **электрод сравнения** - *хлорсеребряный (ХСЭ)* с сопротивлением не более 3,0 кОм.
  - для трехэлектродной ячейки – ***вспомогательный электрод*** - *хлорсеребряный (ХСЭ)* с сопротивлением не более 3,0 кОм.
- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 – 25 $см^3$;
- трубка для подвода инертного газа с целью удаления растворенного кислорода и перемешивания раствора.

7.1.3 Весы лабораторные с наименьшим пределом взвешивания 0,1 мг и с наибольшим пределом взвешивания 200 г, по ГОСТ 24104.

7.1.4 Дозаторы пипеточные типа ДП-1-5-40; ДП-1-40-200; ДП-1-200-1000 или другого типа с дискретностью установки доз 1,0 – 2,0 мкл и погрешностью не более 5% отн.

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

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

или муфельная печь типа ПМ - 8 или МР-64-0215 по ГОСТ 9736

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

7.1.7 Шланги полиэтиленовые для подвода газа к ячейке.

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

7.1.9 Аппарат для дистилляции воды по ГОСТ 28165 или [2].

7.1.10 Щипцы тигельные [3].

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

7.2 Посуда

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

7.2.2 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336 или посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0 и 100,0 $см^3$; цилиндры вместимостью 10,0 $см^3$ или пробирки мерные вместимостью 10,0; 15,0 $см^3$; колбы конические вместимостью 100 - 300 $см^3$.

7.2.3 Эксикатор по ГОСТ 25336.

7.2.4 Крышки-дефлегматоры из термостойкого стекла конусообразной формы диаметром 25 – 35 мм высотой 20 – 25 мм.

7.2.5 Сборник для слива отработанных растворов.

7.3 Реактивы и материалы

7.3.1 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, никеля, кобальта, железа, мышьяка, селена и ртути с погрешностью не более 1 % отн. при P = 0,95. Концентрация элемента в каждом стандартном образце должна быть не менее 0,1 мг/$см^3$ и не более 10,0 мг/$см^3$.

Например:

Государственные стандартные образцы состава растворов ионов:

- цинка ГСО 7256-96, ГСО 7471-98 и др.;
- кадмия ГСО 7472-98 и др.;
- свинца ГСО 7252-96 и др.;
- меди ГСО 7255-96, ГСО 7098-96 и др.;
- марганца ГСО 7226-96, ГСО 8056-94 и др.;
- никеля ГСО 7265-96 и др.;
- кобальта ГСО 7268-96 и др.;
- железа ГСО 7476-98, ГСО 8034-98 и др.;
- мышьяка ГСО 7264-96, ГСО 7143-96 и др.;
- селена ГСО 7340-96, ГСО 7341-96 и др.;
- ртути ГСО 7263-96, ГСО 8004-95 и др.;
- золота ГСО 3398-90П и др.

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

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

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

7.3.5 Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

7.3.6 Диметилглиоксим по ГОСТ 5828.

7.3.7 Магния нитрат по ГОСТ 11088, ч.

7.3.8 Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841

7.3.9 Аммиак водный по ГОСТ 3760.

7.3.10 Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156 (сода пищевая).

7.3.11 Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

7.3.12 Вода бидистиллированная [4] или дистиллированная по ГОСТ 6709, перегнанная в присутствии серной кислоты и перманганата калия (0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 3,0 см3 3%-ного раствора перманганата калия на 1,0 $дм^3$ дис-

тиллированной воды).

7.3.13 Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N`,N`-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) [5] или по ГОСТ 10652.

7.3.14 Калий хлористый [6].

7.3.15 Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

7.3.16 Ртуть металлическая по ГОСТ 4658.

7.3.17 Азот газообразный по ГОСТ 9293 ос.ч или другой инертный газ (аргон, гелий) с массовой долей кислорода не более 0,01 %.

7.3.18 Кислота муравьиная концентрированная по ГОСТ 5848.

7.3.19 Аммоний хлористый по ГОСТ 3773 х.ч.

7.3.20 Натрий фтористый по ГОСТ 4463-76.

7.3.21 Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300.

7.3.22 Бумага индикаторная универсальная pH (1-14) [7].

7.3.23 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026 или фильтры обеззоленные.

Все реактивы должны быть квалификации ос.ч. или х.ч..

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка приборов к работе

Подготовку и проверку вольтамперометрического анализатора (типа СТА и др.), компьютера производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора согласно таблице 2.

Таблица 2 – Задаваемые режимы работы прибора при определении массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, никеля, кобальта, железа, мышьяка, селена и ртути в пробах почв методом инверсионной вольтамперометрии

Режим работы прибора	**Определяемый элемент**							
	Zn, Cd, Pb, Cu	***Mn***	***Ni***	***Co***	***Fe***	***As***	***Se***	***Hg***
Система измерений	двухэлектродная	трехэлектродная	трехэлектродная	трехэлектродная	двухэлектродная	двухэлектродная	трехэлектродная	двухэлектродная
Электроды: - рабочий - сравнения - вспомогательный	РПЭ ХСЭ -	РПЭ ХСЭ ХСЭ	РПЭ ХСЭ ХСЭ	РПЭ ХСЭ ХСЭ	ЗГЭ ХСЭ -	ЗГЭ ХСЭ -	РГЭ ХСЭ ХСЭ	ГЭ ХСЭ -
Развертка	анодная	анодная	катодная	катодная	анодная	анодная	катодная	анодная
Режим регистрации вольтамперограмм	постояннотоковый	постоянно-токовый	дифференциально-импульсный	дифференциально-импульсный	постоянно-токовый, 1-я производная	постоянно-токовый	дифференциально-импульсный	постоянно-токовый
Поляризующее напряжение для электронак., В	-1,4; (-1,15)*	-1,9	-0,7	-0,8	-1,0	-1,0	-0,2	0,0
Потенциал начала регистрации в-а кривой, В	-1,2; (-0,85)*	-1,75	-0,7	-1,0	-0,6	-0,6	-0,2	0,0
Конечное напряжение развертки, В	+0,15	-0,10	-1,3	-1,5	+0,6	+0,6	-1,2	0,85
Потенциал очистки электрода, В	+0,10	-0,6	-1,3	-1,3	+0,6	+0,6	-1,2	0,85

Режим работы прибора	Определяемый элемент							
	Zn, Cd, Pb, Cu	*Mn*	*Ni*	*Co*	*Fe*	*As*	*Se*	*Hg*
Время очистки электрода, с	20	20	20	20	20	20	40	20
Скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	50…100	30…50	30	30	80	80	50	50
Время электролиза (в зависимости от содержания элемента в пробе), с	20…180	60…180	30	15	30	60…180	60…180	60-120
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	*Zn* -0,9 *Cd* -0,6 *Pb* -0,4 *Cu* -0,05	-1,45	-1,05	-1,17	-0,15	0,05	-0,70	0,60
Фоновый электролит	Муравьиная кислота 0,36 моль/дм^3	Хлористый натрий 0,1 моль/дм^3	Хлоридно-аммиачный буферный раствор pH 9 + диметилглиоксим	Хлоридно-аммиачный буферный раствор pH 9 + диметилглиоксим	Трилон Б 0,02 моль/дм^3		Соляная кислота 0,6 моль/дм^3 + 0,2 см^3 100 мг/дм^3 Cu^{2+} + 0,3 см^3 100 мг/дм^3 Hg^{2+}	Азотная кислота 1 моль/дм^3 + 0,04 см^3 100 мг/дм^3 $AuCl_3$
*) для Cd, Pb, Cu при избытке Zn								

8.2 Подготовка лабораторной посуды

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

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

Сменные кварцевые стаканчики хранят в эксикаторе.

При выполнении измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди непосредственно перед использованием подготовленную посуду дополнительно промывают раствором азотной или соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 и тщательно ополаскивают бидистиллированной водой.

Для ультрафиолетового (УФ) - облучения используют только стаканчики из оптически прозрачного кварца, соблюдая правила работы с подобным материалом: стаканчик берут только за верхнюю часть, перед помещением в ячейку протирают наружные стенки стаканчика фильтровальной бумагой.

*8.3 **Приготовление и хранение индикаторных электродов, электродов сравнения и вспомогательных электродов***

8.3.1 **Подготовка индикаторного ртутно-пленочного электрода (РПЭ)** *(при определении цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, никеля, кобальта)*

Индикаторный ртутно-пленочный электрод представляет собой полиэтиленовый стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром (0,8 – 1,1) мм длиной (5 – 10) мм, площадь поверхности составляет (0,2 – 0,3) $см^2$. Для подготовки электрода к работе проводят амальгамирование, то есть нанесение на поверхность серебра пленки ртути толщиной (10 - 15) мкм. Покрытие ртутью производят путем опускания рабочей части электрода (серебряной проволоки) в металлическую ртуть на (2 – 3) с, затем ртуть растирают фильтровальной бумагой для равномерного распределения по поверхности серебра. В том случае, если на конце серебряной проволоки "свисает" избыточное количество ртути в виде капли, ее удаляют мокрой фильтровальной бумагой или стряхиванием в бюкс со ртутью. Электрод промывают бидистиллированной водой.

Процедуру амальгамирования рабочей поверхности электрода повторяют при появлении не амальгамированных 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.

8.3.2 Подготовка индикаторного графитового электрода (ГЭ) **(при определении ртути)**

ГЭ представляет собой графитовый торцевой электрод, изготовленный из пропитанного различными веществами графитового стержня с диаметром рабочей поверхности 3 – 5 мм. Рабочую поверхность графитового электрода перед работой предварительно отшлифовывают на фильтре. Электрохимическое нанесение пленки золота на рабочую поверхность графитового электрода – торец графитового электрода – производят непосредственно в процессе электролиза ртути и золота (*in situ*) в исследуемом растворе.

После проведения анализов ГЭ ополаскивают и хранят в сухом виде.

8.3.3 Подготовка индикаторного золотографитового электрода (ЗГЭ) **(при определении железа, мышьяка)**

ЗГЭ представляет собой графитовый торцевой электрод с нанесенной на него пленкой золота. Графитовый торцевой электрод изготавливают из пропитанного различными веществами графитового стержня с диаметром рабочей поверхности 3-5 мм.

8.3.3.1 Для получения ЗГЭ рабочую поверхность графитового электрода, предварительно отшлифованную на фильтре, обезжиривают электрохимической очисткой. Для этого стаканчик (бюкс) с раствором 0,1 моль/$дм^3$ серной кислоты (около 10 $см^3$) помещают в электрохимическую ячейку, опускают в раствор индикаторный электрод (катод) и электрод сравнения (анод) и подключают их к соответствующим клеммам прибора. Включают газ и пропускают его через раствор в течение 60 с. Затем проводят катодную (при минус 1,0 В) и анодную (при 1,2 В) поляризацию попеременно через (1 – 2) с в течение (100 – 200) с.

8.3.3.2 Ополаскивают рабочую поверхность электрода бидистиллированной водой и сразу наносят на рабочую поверхность электрода золотую пленку электрохимически из раствора хлористого золота ($AuCl_3$). Для этого в электрохимической

ячейке стаканчик (бюкс) с раствором серной кислоты заменяют на стаканчик (бюкс) с раствором хлористого золота (около 10 $см^3$) концентрации 100,0 мг/$дм^3$. Включают газ и пропускают его через раствор в течение 60 с. Затем проводят процесс накопления золота при потенциале минус 0,5 В в течение 180 с. После чего ополаскивают рабочую поверхность электрода бидистиллированной водой. На торце электрода должна быть видна пленка золота желтого цвета.

8.3.3.3 После проведения анализа ЗГЭ хранят в сухом виде. Перед работой (в последующие дни) рабочую поверхность электрода **не протирают**, а только ополаскивают бидистиллированной водой и проводят электрохимическую очистку по 8.3.3.1.

8.3.4 **Подготовка индикаторного ртутно-графитового электрода (РГЭ)** *(при определении селена)*

РГЭ представляет собой графитовый торцевой электрод с нанесенной на него пленкой ртути в режиме «*in situ*» непосредственно в процессе анализа.

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

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

Электроды хранят в сухом виде.

8.3.5 Подготовка к работе электрода сравнения

Электрод сравнения заполняют 1,0 моль/$дм^3$ раствором хлорида калия. Хранят электроды в растворе хлорида калия концентрации 1,0 моль/$дм^3$. Заполнение электродов производят не реже 1 раза в 2 недели.

8.3.6 Подготовка к работе вспомогательного электрода

В случае использования трехэлектродной системы измерений в качестве вспомогательного электрода применяют хлорсеребряный электрод, который готовят по 8.3.5.

8.4 Приготовление растворов

8.4.1 **Основные растворы**, содержащие по 100,0 мг/$дм^3$ ионов цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, никеля, кобальта, железа, мышьяка, селена, ртути готовят из государственных стандартных образцов (ГСО) состава растворов с аттестованными концентрациями элементов 1,0 мг/$см^3$:

в мерные колбы вместимостью 50,0 $см^3$ вводят по 5,0 $см^3$ стандартного образца состава ионов **цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, никеля, кобальта, железа, мышьяка, селена** (каждого элемента в отдельную колбу) и доводят объемы до метки бидистиллированной водой для марганца, кобальта, железа, мышьяка, селена и соляной кислотой концентрации 0,1 моль/$дм^3$ - для цинка, кадмия, свинца, меди и никеля.

В мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 вводят 5,0 см^3 стандартного образца состава ионов **ртути**, 0,5 см^3 концентрированной азотной кислоты, доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению государственных стандартных образцов.

Основные растворы устойчивы в течение 6 мес.

8.4.2 **Рабочие растворы (аттестованные смеси)** ионов цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, никеля, кобальта, железа, мышьяка, селена, ртути массовых концентраций 500; 250; 10,0; 5,0; 2,0; 1,0; 0,5 мг/дм^3.

Растворы готовят отдельно для каждого элемента в мерных колбах вместимостью 25,0 см^3 соответствующим разбавлением исходных растворов бидистиллированной водой для марганца, кобальта, железа, мышьяка, селена, ртути и соляной кислотой концентрации 0,1 моль/дм^3 - для цинка, кадмия, свинца, меди и никеля согласно таблице 3.

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

Таблица 3 - Приготовление аттестованных смесей (АС) ионов цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, никеля, кобальта, железа, мышьяка, селена, ртути

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 раствора АС	Срок хранения, сут
10000,0	1,25	25,0	500,0	АС-1	60
1000,0	6,25	25,0	250,0	АС-2	60
100,0	2,50	25,0	10,00	АС-3	30
100,0	1,25	25,0	5,00	АС-4	14
100,0	0,5	25,0	2,00	АС-5	14
10,0	2,50	25,0	1,00	АС-6	14
10,0	1,25	25,0	0,50	АС-7	7

8.4.3 **Азотную кислоту** перегоняют при температуре 120 °С. Перегнанная азотная кислота должна быть концентрации не менее 9 моль/дм^3.

8.4.4 **Соляную кислоту** перегоняют при температуре 120 °С. Перегнанная соляная кислота должна быть концентрации не менее 6 моль/дм^3.

8.4.5 **Раствор азотной кислоты концентрации 1,0 моль/дм^3**

В мерную колбу вместимостью 100 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, вносят 10,0 см^3 раствора азотной кислоты концентрации 10 моль/дм^3 и после перемешивания доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.4.6 **Раствор соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3**

В мерную колбу вместимостью 100 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, вносят 1,67 см^3 раствора соляной кислоты концентрации

6 моль/дм^3 и после перемешивания доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.4.7 **Раствор серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3** (для электрохимической очистки графитового электрода)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, вносят 0,5 см^3 концентрированной серной кислоты, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.4.8 **Раствор хлорида натрия концентрации 1,0 моль/дм^3**

Навеску (5,80 ± 0,01) г хлорида натрия переносят в мерную колбу объемом 100,0 см^3 и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

8.4.9 **Раствор хлорида натрия концентрации 0,1 моль/дм^3**

Навеску (0,58 ± 0,01) г хлорида натрия переносят в мерную колбу объемом 100,0 см^3 и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

8.4.10 **Раствор трилона Б концентрации 0,2 моль/дм^3**

1) Фиксанал 0,1 Моль-эквивалент массой 37,2 г разводят бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 500 см^3;

или

2) Навеску трилона Б (18,60 ± 0,01) г, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, растворяют в теплой бидистиллированной воде, охлаждают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.4.11 **Раствор диметилглиоксима концентрации 0,1 моль/дм^3**

Навеску (0,29 ± 0,01) г диметилглиоксима, переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и доводят объем до метки этиловым спиртом. Раствор хранят в темном месте.

8.4.12 **Раствор муравьиной кислоты** – фоновый электролит (при определении цинка, кадмия, свинца, меди) – готовят непосредственно в процессе проведения ИВ измерений.

В кварцевый стаканчик вместимостью (20 – 25) см^3, наливают 10 см^3 бидистиллированной воды и 0,2 см^3 концентрированной муравьиной кислоты.

8.4.13 **Раствор трилона Б концентрации 0,02 моль/дм^3** – фоновый электролит (при определении мышьяка, железа) – готовят непосредственно в электрохимической ячейке.

В кварцевый стаканчик вместимостью (20 – 25) см^3, наливают 8 см^3 бидистиллированной воды и 1,0 см^3 раствора трилона Б концентрации 0,2 моль/дм^3.

8.4.14 **Раствор соляной кислоты концентрации 0,6 моль/дм^3** – фоновый электролит (при определении селена) – готовят непосредственно в электрохимической ячейке.

В кварцевый стаканчик вместимостью (20 – 25) см^3, наливают 9 см^3 бидистиллированной воды и 1,0 см^3 соляной кислоты концентрации 6,0 моль/дм^3.

8.4.15 **Раствор хлорида аммонии (pH 9,2)** – фоновый электролит (при определении кобальта и никеля)

Навеску (0,534 ± 0,001) г хлорида аммония помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают около 30 см^3 бидистиллированной воды, перемешивают. После растворения навески добавляют 0,7 - 1,0 см^3 концентрированного водного раствора аммиака, доводят объем до метки бидистиллированной водой. Величину pH раствора контролируют по универсальной индикаторной бумаге.

8.4.16 **Рабочим раствором хлорида золота** для приготовления ЗГЭ является ГСО раствора золота концентрации 100,0 мг/дм^3. Рабочий раствор золота хранят в

бюксах с притертыми крышками в темном месте для использования их в качестве электрохимических ячеек при формировании ЗГЭ.

8.5 Подготовка проб

8.5.1 Воздушно-сухую пробу почвы, измельченную и пропущенную через сито 2 мм, высыпают на ровную поверхность, хорошо перемешивают, распределяют слоем толщиной не более 1 $см^3$ и отбирают пробу не менее, чем из пяти мест.

8.5.2 **Приготовление вытяжки для определения валового содержания цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, никеля, кобальта, железа, мышьяка, селена, ртути**

Навеску пробы почвы массой (1,0 ± 0,01) г помещают в коническую колбу вместимостью (100 - 150) $см^3$, добавляют 15,0 $см^3$ азотной кислоты концентрации 1 моль/$дм^3$ и 0,15 г азотнокислого магния ($Mg(NO_3)_2$)*. Вращательным движением колбы осторожно перемешивают содержимое. Помещают колбу на электроплитку, доводят до кипения и кипятят на медленном огне 30 мин. Охлаждают раствор до (50 - 70) ^{0}С, осторожно добавляют 5,0 $см^3$ концентрированного пероксида водорода при перемешивании, вновь помещают на электроплитку, доводят до кипения и кипятят 10 – 15 мин.

После охлаждения до комнатной температуры суспензию отфильтровывают в мерную колбу вместимостью 50,0 $см^3$ через складчатый фильтр «белая лента», предварительно промытый азотной кислотой концентрации 1 моль/$дм^3$. Перед фильтрованием пробу перемешивают и переносят на фильтр по возможности полностью. Коническую колбу ополаскивают азотной кислотой концентрации 1 моль/$дм^3$, переносят суспензию на фильтр с осадком, затем дополнительно промывают осадок азотной кислотой концентрации 1 моль/$дм^3$, доводя объем раствора в колбе до метки.

Для анализа берут навески для двух параллельных проб.

8.5.3 *Для определения массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди*

8.5.3.1

1) В чистые кварцевые стаканчики объемом (15 – 20) $см^3$ вносят аликвоты вытяжки анализируемой пробы почвы (приготовленной по 8.5.2) объемом 1,00 $см^3$, взятые с точностью до 0,01 $см^3$, добавляют по 2,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. Стаканчики помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре 130 ^{0}С – 135 ^{0}С до объема ≈ 0,5 $см^3$.

2) Стаканчики вынимают из комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», добавляют по 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 1,0 $см^3$ концентрированного пероксида водорода. Стаканчики помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре 130 ^{0}С – 135 ^{0}С до объема ≈ 0,5 $см^3$.

3) Стаканчики вынимают из комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», добавляют по 0,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,5 $см^3$ концентрированного пероксида водорода. Стаканчики помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре 130 ^{0}С – 135 ^{0}С до объема ≈ 0,5 $см^3$. Процедуру повторяют еще 2 раза, последний раз раствор упаривают досуха.

---

* В случае, когда не проводят определение массовых концентраций мышьяка и селена, $Mg(NO_3)_2$ добавлять не нужно.

4) Повышают температуру до 450 ^{0}С, закрывают крышку комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», выдерживают 30 мин при этой температуре.

5) Открывают крышку комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», вынимают стаканчики с пробами, выдерживают при комнатной температуре 5 – 7 мин.

8.5.3.2 Температуру в комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» снижают до 130 ^{0}С.

1) В охлажденные стаканчики добавляют по 1,0 см^3 концентрированной азотной кислоты и 1,0 см^3 концентрированного пероксида водорода. Стаканчики помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре 130 ^{0}С – 135 ^{0}С до объема ≈ 0,5 см^3.

2) Стаканчики вынимают из комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», добавляют по 0,5 см^3 концентрированной азотной кислоты и 0,5 см^3 концентрированного пероксида водорода. Стаканчики помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре 130 ^{0}С – 135 ^{0}С до объема ≈ 0,5 см^3.

Процедуру повторяют еще 2 раза, последний раз раствор упаривают досуха.

3) Повышают температуру до 450 ^{0}С, закрывают крышку комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», выдерживают 20 мин.

4) Открывают крышку комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», вынимают стаканчики с пробами, выдерживают при комнатной температуре 5 – 7 мин.

8.5.3.3 Обработку пробы по 8.5.3.2 повторяют до получения золы белого, серого или рыжеватого цвета (без черных угольных включений).

8.5.3.4 В стаканчики с полученным осадком добавляют по 0,5 см^3 концентрированной соляной кислоты, стаканчики помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке), пробы упаривают при температуре (120 – 140) ^{0}С до влажных солей (не досуха !). Стаканчики вынимают из комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», охлаждают, добавляют по 10,0 см^3 бидистиллированной воды в каждый стаканчик. Пробы готовы к ИВ измерениям массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди.

Из полученного минерализата ($V_{мин}$=10,0 см^3) для ИВ измерения массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди отбирают аликвоту объемом ($V_{ал}$) (0,10 - 3,0) см^3 с точностью до 0,01 см^3 (объем аликвоты зависит от содержания элементов в пробе).

Срок хранения раствора не более 8 час.

8.5.3.5 Подготовку холостой пробы проводят аналогично (по 8.5.3.1 – 8.5.3.4), добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, но без анализируемой пробы, используя вместо нее бидистиллированную воду.

8.5.4 ***Для определения массовой концентрации марганца***

В чистые кварцевые стаканчики объемом (15 – 20) см^3 вносят аликвоты вытяжки анализируемой пробы почвы (приготовленной по 8.5.2) объемом 0,05 - 0,1 см^3, взятые с точностью до 0,01 см^3, добавляют по 1,0 см^3 концентрированной азотной кислоты и 0,5 см^3 концентрированного пероксида водорода. Стаканчики помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре 130 ^{0}С – 140 ^{0}С досуха. Операцию повторяют 3-4 раза. Повышают температуру до 580 ^{0}С, закрывают крышку комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», выдерживают стаканчики 30 мин. Открывают крышку комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», вынимают стаканчики с пробами, охлаждают.

Температуру в комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» снижают до 130 °С.

Добавляют в стаканчики по 0,5 см³ концентрированной соляной кислоты и 0,5 см³ бидистиллированной воды, стаканчики помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре 130 °С – 140 °С досуха.

Стаканчики вынимают из комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», добавляют по 2 – 3 см³ бидистиллированной воды, снова помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре 130 °С – 140 °С досуха. Эту операцию повторяют еще раз.

Вынимают стаканчики с пробами, охлаждают. В стаканчики с полученным осадком добавляют по 10 – 12 см³ хлорида натрия концентрации 0,1 моль/дм³. Пробы готовы к ИВ измерениям массовой концентрации марганца.

8.5.5 ***Для определения массовых концентраций никеля и кобальта***

В чистые кварцевые стаканчики объемом (15 – 20) см³ вносят аликвоты вытяжки анализируемой пробы почвы (приготовленной по 8.5.2) объемом 2,0 см³, взятые с точностью до 0,01 см³, добавляют по 0,5 см³ концентрированной азотной кислоты и 0,5 см³ концентрированного пероксида водорода. Стаканчики помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре 130 °С – 140 °С досуха. Операцию повторяют еще раз.

Стаканчики вынимают из комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», охлаждают. Добавляют по 5 см³ бидистиллированной воды и 0,02 см³ азотной кислоты концентрации 1 моль/дм³, раствор перемешивают, добавляют 0,05 г сухого натрия фтористого, снова перемешивают и дают отстояться.

Из полученного минерализата ($V_{мин}$= 5,0 см³) для ИВ измерения массовых концентраций никеля и кобальта отбирают аликвоту объемом ($V_{ал}$) (0,2 – 0,4) см³ с точностью до 0,01 см³ (объем аликвоты зависит от содержания элементов в пробе), эту аликвоту вносят в чистый стаканчик с фоновым электролитом (10,0 см³ аммония хлористого концентрации 0,1 моль/дм³ (pH 9,2) с добавкой 0,03 см³ диметилглиоксима концентрации 0,1 моль/дм³)..

Сначала определяют массовую концентрацию никеля, затем меняют параметры ИВ измерения согласно таблице 2 и проводят измерение массовой концентрации кобальта (в том же растворе).

8.5.6 ***Для определения массовой концентрации железа***

В чистые кварцевые стаканчики объемом (15 – 20) см³ вносят аликвоты вытяжки анализируемой пробы почвы (приготовленной по 8.5.2) объемом (0,10-0,50) см³, взятые с точностью до 0,01 см³, добавляют по 1,0 см³ концентрированной азотной кислоты и 0,5 см³ концентрированного пероксида водорода. Стаканчики помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре 125 °С – 130 °С до влажных солей. Операцию повторяют 3 - 4 раза, последний раз раствор упаривают досуха.

Повышают температуру до 450 °С, закрывают крышку комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», выдерживают 30 мин.

Открывают крышку комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», вынимают стаканчики с пробами, охлаждают.

В стаканчики с полученным осадком добавляют по 1,0 см³ концентрированной соляной кислоты, пробы упаривают при температуре (110 – 120) °С досуха. Стаканчики вынимают из комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», охлаждают. Добавляют по 1 – 2 см³ раствора трилона Б концентрации 0,1 моль/дм³ и 8 – 9 см³ бидистиллированной воды в каждый стаканчик. Пробы готовы к ИВ измерениям массо-

вой концентрации железа.

8.5.7 *Для определения мышьяка*

В чистые кварцевые стаканчики объемом (15 – 20) $см^3$ вносят аликвоты вытяжки анализируемой пробы почвы (приготовленной по 8.5.2) объемом 1,0 $см^3$, взятые с точностью до 0,01 $см^3$, добавляют по 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,5 $см^3$ концентрированного пероксида водорода. Стаканчики помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре 120 ^0C – 125 ^0C до влажных солей. Операцию повторяют 3-4 раза, последний раз раствор упаривают досуха.

Повышают температуру до 450 ^0C, закрывают крышку комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», выдерживают 30 мин.

Открывают крышку комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», вынимают стаканчики с пробами, охлаждают. Температуру в комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» снижают до 300 ^0C.

В стаканчики добавляют по несколько кристаллов сернокислого гидразина (≈ 0,005 г), 0,5 $см^3$ бидистиллированной воды и 0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты, омывая стенки стаканчиков.

Стаканчики помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре 300 ^0C до полного удаления паров серной кислоты и разложения избытка сернокислого гидразина.

Вынимают стаканчики с пробами, охлаждают.

К сухому белому остатку добавляют по 1 – 2 $см^3$ раствора трилона Б концентрации 0,2 моль/$дм^3$, омывая стенки стаканчиков для растворения осадка, затем 8 – 9 $см^3$ бидистиллированной воды (до значения pH раствора 3,5 – 4,5). Пробы готовы к ИВ измерениям массовой концентрации мышьяка.

8.5.8 *Для определения массовой концентрации селена*

В чистые кварцевые стаканчики объемом 15 – 20 $см^3$ вносят аликвоты вытяжки анализируемой пробы почвы (приготовленной по 8.5.2) объемом 1,0 $см^3$, взятые с точностью до 0,01 $см^3$, добавляют по 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,5 $см^3$ концентрированного пероксида водорода. Стаканчики помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке). Раствор упаривают при температуре 120 ^0C – 125 ^0C до влажных солей. Операцию повторяют 3 - 4 раза, последний раз раствор упаривают досуха.

Повышают температуру до 450 ^0C, закрывают крышку комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», выдерживают 30 мин.

Открывают крышку комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», вынимают стаканчики с пробами, охлаждают. Температуру в комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» снижают до 90^0C.

В стаканчики добавляют по 1,0 $см^3$ концентрированной соляной кислоты.

Стаканчики помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке), выдерживают 30 мин при температуре 90 ^0C (проводят восстановление Se^{6+} до Se^{4+}).

Вынимают стаканчики с пробами, добавляют по 9,0 $см^3$ бидистиллированной воды, 0,2 $см^3$ раствора ионов меди концентрации 100 мг/$дм^3$ и 0,3 $см^3$ раствора ионов ртути концентрации 100 мг/$дм^3$. Пробы готовы к ИВ измерениям массовой концентрации селена.

8.5.9 *Для определения массовой концентрации ртути*

В чистые кварцевые стаканчики объемом (15 – 20) $см^3$ вносят аликвоты вытяжки анализируемой пробы почвы (приготовленной по 8.5.2) объемом 0,10 - 0,50 $см^3$, взятые с точностью до 0,01 $см^3$. Добавляют по 0,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, стаканчики накрывают крышечками-дефлегматорами, в углубления которых наливают бидистиллированную воду. Стаканчики помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке), выдерживают 20 мин при температуре 100 ^{0}С.

Вынимают стаканчики с пробами, добавляют по 0,4 $см^3$ концентрированного пероксида водорода. Стаканчики помещают на плитку, выдерживают 30 мин при температуре 120 – 140 ^{0}С. Затем добавляют еще 0,8 $см^3$ концентрированного пероксида водорода порциями по 0,4 $см^3$ с интервалом 30 мин. При этом воду в крышечках-дефлегматорах меняют каждые 7 – 10 мин.

После обработки пробы стаканчики снимают с плитки, охлаждают. Добавляют по 9 – 10 $см^3$ бидистиллированной воды, ополаскивая дно крышечки-дефлегматора, и по 0,02 $см^3$ раствора хлорида золота ($AuCl_3$) концентрации 100 мг/$дм^3$. Пробы готовы к ИВ измерениям массовой концентрации ртути.

8.5.10 Подготовку «холостой» пробы при определении концентраций всех элементов проводят аналогично 8.5.3 – 8.5.9, добавляя те же реактивы, в тех же количествах и последовательности, но без анализируемой пробы, используя вместо нее бидистиллированную воду. Измерения «холостой» пробы обязательно проводят при смене партии реактивов, замене посуды и т.д.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

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

- устанавливают параметры ИВ измерений согласно таблице 2;
- выполняют измерения в соответствии с руководством по эксплуатации, паспортом на прибор или по ***приложениям Б, В, Г, Д, Е*** (для вольтамперометрического комплекса СТА). Для этого:
- проводят проверку электрохимической ячейки на чистоту;
- проводят регистрацию вольтамперограммы – аналитического сигнала (I_1) элемента в растворе подготовленной пробы;
- проводят регистрацию вольтамперограммы – аналитического сигнала (I_2) элемента в растворе пробы с введенной добавкой АС элемента.

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

10 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

При использовании вольтамперометрического анализатора в комплекте с компьютером регистрацию и обработку результатов измерений аналитических сигналов и расчет массовых концентраций элементов в пробе (мг/кг) выполняет система сбора и обработки данных анализатора.

10.1 Расчет массовой концентрации элемента в пробе

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

Такой же расчет проводят и для вольтамперограмм при регистрации раствора анализируемой пробы с добавкой АС соответствующего элемента, получают значе-

ние I_2.

10.1.2 Вычисляют массовую концентрацию (мг/кг) каждого определяемого элемента (X_i) в пробе по формуле (1):

$$X_i = \frac{I_1 \cdot C_{AC} \cdot V_{AC} \cdot V_{мин}}{I_2 - I_1 \cdot V_{ал} \cdot m}, \quad (1)$$

где: X_i – содержание элемента в анализируемой пробе, мг/кг;

C_{AC} – концентрация аттестованной смеси элемента, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

V_{AC} – объем добавки АС элемента, см^3;

I_1 – величина максимального анодного (катодного) тока элемента, в анализируемой пробе, А или мм;

I_2 – величина максимального анодного (катодного) тока элемента в пробе с добавкой АС, А или мм;

m – масса анализируемой пробы, г;

$V_{мин}$ – объем растворенной пробы, см^3;

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

10.1.3 Вычисления проводят по 10.1.2 для каждой из двух параллельных анализируемых проб; получают соответственно значения X_1 и X_2.

10.2 Проверка приемлемости результатов измерений

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

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Критическая разность (для четырех результатов параллельных определений), *r**
Цинк	От 1,0 до 500 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{X}$	$0{,}36 \cdot \overline{X}$
Кадмий	От 0,1 до 50 включ.	$0{,}25 \cdot \overline{X}$	$0{,}32 \cdot \overline{X}$
Свинец	От 0,2 до 100 включ.	$0{,}25 \cdot \overline{X}$	$0{,}32 \cdot \overline{X}$
Медь	От 1,0 до 300 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{X}$	$0{,}36 \cdot \overline{X}$
Марганец	От 20 до 600 включ.	$0{,}31 \cdot \overline{X}$	$0{,}41 \cdot \overline{X}$
Никель	От 2,0 до 100 включ.	$0{,}31 \cdot \overline{X}$	$0{,}41 \cdot \overline{X}$
Кобальт	От 0,5 до 100 включ.	$0{,}25 \cdot \overline{X}$	$0{,}32 \cdot \overline{X}$
Железо	От 500 до 40000 включ.	$0{,}25 \cdot \overline{X}$	$0{,}32 \cdot \overline{X}$
Мышьяк	От 0,02 до 10,0 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{X}$	$0{,}36 \cdot \overline{X}$
Селен	От 0,004 до 0,4 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{X}$	$0{,}36 \cdot \overline{X}$
Ртуть	От 0,03 до 0,5 включ.	$0{,}34 \cdot \overline{X}$	$0{,}44 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации компонента			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

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

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

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

по формуле, которая приведена в таблице 4.

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

10.2.2 При превышении предела повторяемости (r) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом размах ($X_{max} - X_{min}$) результатов четырех параллельных определений равен или меньше Критической разности r^*, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значения критической разности (r^*) для четырех результатов параллельных определений приведены в таблице 4.

Если размах ($X_{max} - X_{min}$) больше r^*, выясняют причины появления неприемлемых результатов параллельных определений. При этом проводят оперативный контроль повторяемости по РМГ 76-2004 [8] или разделу А.2 приложения А настоящего документа на методику.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

$\overline{X} \pm \Delta$, мг/кг , Р=0,95,

или $\overline{X} \pm \Delta_Л$, мг/кг, Р=0,95, при условии $\Delta_Л \le \Delta$,

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

$\pm \Delta_Л$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории;

$\pm \Delta$ - значение характеристики погрешности настоящей методики выполнения измерений, которое рассчитывается по формуле

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

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

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

$$\Delta = 0{,}84 \cdot \Delta, \qquad (6)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе кон-

троля стабильности результатов измерений по разделам 12.3 и 12.4 настоящего документа.

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

12.1 ***Контроль качества результатов измерений*** при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

12.2 ***Оперативный контроль процедуры анализа*** *(выполнения измерений) проводят:*

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

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

Оперативный контроль процедуры анализа проводят по РМГ 76-2004 [8] или по приложению А настоящего документа на методику.

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

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

12.4 ***Процедуры и периодичность контроля точности*** (контроля стабильности) получаемых результатов измерений в пределах лаборатории проводят с учетом требований раздела 6 ГОСТ Р ИСО 5725-6 или по РМГ 76-2004 [8].

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

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

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ДВУХ ЛАБОРАТОРИЙ

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

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

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 5.

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

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Цинк	От 1,0 до 500 включ.	$0{,}42 \cdot \overline{\overline{X}}$
Кадмий	От 0,1 до 50 включ.	$0{,}39 \cdot \overline{\overline{X}}$
Свинец	От 0,2 до 100 включ.	$0{,}39 \cdot \overline{\overline{X}}$
Медь	От 1,0 до 300 включ.	$0{,}42 \cdot \overline{\overline{X}}$
Марганец	От 20 до 600 включ.	$0{,}45 \cdot \overline{\overline{X}}$
Никель	От 2,0 до 100 включ.	$0{,}45 \cdot \overline{\overline{X}}$
Кобальт	От 0,5 до 100 включ.	$0{,}39 \cdot \overline{\overline{X}}$
Железо	От 500 до 40000 включ.	$0{,}39 \cdot \overline{\overline{X}}$
Мышьяк	От 0,02 до 10,0 включ.	$0{,}36 \cdot \overline{\overline{X}}$
Селен	От 0,004 до 0,4 включ.	$0{,}36 \cdot \overline{\overline{X}}$
Ртуть	От 0,03 до 0,5 включ.	$0{,}45 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях		

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа

А.1 Общие положения

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

А.1.2 Роль средств контроля выполняют:

- образцы для контроля (АС по РМГ 60 [9]);
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого элемента;
- рабочие пробы стабильного состава.

А.1.3 Схема оперативного контроля процедуры анализа предусматривает:

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

А.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости результатов контрольных измерений

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

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

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

Норматив контроля повторяемости равен пределу повторяемости r при n=2, значение которого приведено в таблице 5.

Проверяют условие

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

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 делают повторную контрольную процедуру, получая заново два результата параллельных определений.

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

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

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

А.3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры

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

Устанавливают или рассчитывают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

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

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

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

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

$$R_{ЛК} \le R_{Л}. \quad (А.5)$$

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

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

А.4.1 образцами для контроля являются рабочие пробы и рабочие пробы с точно известной введенной добавкой АС элемента. Добавка вводится до стадии пробоподготовки.

А.4.2 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры Кк с нормативом контроля Кд.

А.4.3 Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле:

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

$\overline{X}'$ - результат контрольного измерения массовой концентрации элемента в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости *r*. Значение *r* приведено в таблице 4.

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

С - величина добавки.

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

При установлении $\Delta_Л$ можно использовать примечание в разделе 11.2 настоящего документа.

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

$$Кк \le Кд. \quad (А.8)$$

При невыполнении условия (А.8) эксперимент повторяют.

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

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

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

А.5.2 Алгоритм проведения контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры $K_к$, 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

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

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_Л = 0{,}84 \cdot \Delta. \qquad \text{(А.10)}$$

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$K_к \le K. \qquad \text{(А.11)}$$

При невыполнении условия (А.11) эксперимент повторяют.

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

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА АНАЛИТИЧЕСКОГО ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СТА

(с программным обеспечением Windows)

при определении массовой концентрации цинка, кадмия, свинца и меди

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

Б.1 Подготовка электродов и стаканчиков

Электроды:

- индикаторный электрод – *ртутно-пленочный* (катод) - подготовленный по 8.3.1 – гнездо РЭ;
- электрод сравнения – *хлорсеребряный* (анод) - подготовленный по 8.3.5 – гнездо ХСЭ;

Сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 – 25 см^3.

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

Б.1.1 Для загрузки существующей методики выбирают на панели управления пункт « **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ**». В окне выбора файла выбирают файл методики «**Отмывка для ТМ**» и нажимают кнопку «**ОТКРЫТЬ**».

Б.1.2 **Создание новой методики** (см. «Руководство пользователя» раздел «Создание новой методики»).

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

Трасса

Методика						
Наименование [Отмывка для ТМ]						
Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
Y	**Подготовка раствора**	**120**	0,1000		-		Y
	Обработка раствора	0	0,000		-		
	Обработка электрода	0	0,000	0,000	-		
	Очистка электрода	0	0,000		-		
	Накопление	0	0,000		-		
Y	**Успокоение**	**2**	0,000				
	Развертка	0 мВ/с	0,000				

Развертка

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

Режим

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

Элемент

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

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

Б.1.3 В чистые кварцевые стаканчики с помощью пипетки или дозатора вносят по 12,0 – 15,0 см^3 бидистиллированной воды и 0,05 – 0,07 см^3 концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают электроды: ртутно-пленочный электрод (гнездо РЭ), хлорсеребряный электрод (гнездо ХСЭ). Запускают команду « » «**Запуск подготовки раствора**».

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

Б.1.4 Еще раз повторяют операции по Б.1.3 приложения Б.

Б.2 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении содержания цинка, кадмия, свинца, меди

Б.2.1 Для загрузки существующей методики в главном меню выбирают пункт « МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ». В окне выбора файла выбирают необходимый файл методики и нажимают кнопку «ОТКРЫТЬ ФАЙЛ» (например, «ТМ почвы»).

Б.2.2 **Создание новой методики** (см. раздел 3.1 «Руководства пользователя».)

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

Например, вводят следующие параметры для определения ***цинка, кадмия, свинца и меди в пробах почв***

Трасса

Методика						
Наименование [Определение Zn, Cd, Pb, Cu в почвах]						
Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль
		Время, с	Потенциал, В		УФО / Газ	Мешалка
Y	Подготовка раствора	300	0,1000		Y	Y
Y	Обработка раствора	10	0,100		Y	Y
Y	Обработка электрода	10	-1.400	0,100	Y	Y
Y	Очистка электрода	20	0,100			Y
Y	Накопление	20 ... 180	-1,400		Y	Y
Y	Успокоение	5	-1,200			
Y	Развертка	90 мВ/с	-1,200 ... 0,150			

Развертка

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[Ступенчатая]	[Форма развертки]		
Диапазон тока	0,3 мВ			
Шаг развертки	4 мВ			
Задержка 1	95 %			
Задержка 2	%			
Начало импульса	%			↓
Окончание импульса	%		↓	
Амплитуда	мВ			
Накопление	1 раз	↓		

Режим

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
Y	Ячейка 1	Число опытов [5]	Фильтр 20	
Y	Ячейка 2			
Y	Ячейка 3	Схема [2-х электродная]	Инверсия по току	
			Инверсия по потенциалу	
			Первая производная	
Разметка			Форма разметки	
Ручная		[Автомат]	[Линия]	Сплайн

Элемент

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
	Имя	Потенциал, В	Зона, мВ	
1	Zn	-0.900	100	
2	Cd	-0.600	100	
3	Pb	-0.400	100	
4	Cu	-0.050	100	

Контроль

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
	Элемент	Относительный предел повторяемости, r, %		Характеристика погрешности, σ, %
1	Zn	28		33
2	Cd	25		30
3	Pb	25		30
4	Cu	28		32

Сохраняют методику: в команде главного меню «**Сохранить методику**» или на панели управления «» (например «ТМ почвы»).

Измерение фона. В чистые кварцевые стаканчики, подготовленные по Б.1 приложения Б, с помощью пипетки или дозатора вносят по 10,0 – 12,0 см^3 бидистиллированной воды и 0,2 см^3 концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают электроды.

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

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

При наличии на вольтамперных кривых пиков определяемых элементов высотой более 0,1 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды

по Б.1 так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемых элементов (или были менее 0,1 мкА).

По окончании измерения фона содержимое стаканчиков не выливают.

Б.3 Проверка работы ртутно-пленочных электродов по контрольной пробе

Проверку работы ртутно-пленочных электродов (РПЭ) проводят:

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

Б.3.1 Проводят проверку стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту по Б.2, **установив в трассе время накопления 30 с.**

После проведения измерений фоновый электролит из стаканчиков не выливают.

Б.3.2 В стаканчики с раствором фонового электролита с помощью пипетки или дозатора вносят по 0,02 см^3 аттестованных растворов: **кадмия, свинца** концентрации 1,0 мг/дм^3; **цинка и меди** концентрации 10,0 мг/дм^3.

Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием кадмия, свинца – по 0,02 мг/дм^3; цинка, меди - по 0,2 мг/дм^3 при объеме пробы 1,0 см^3.

Б.3.3 ***Измерение пробы*** (см. «Руководство пользователя» раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»).

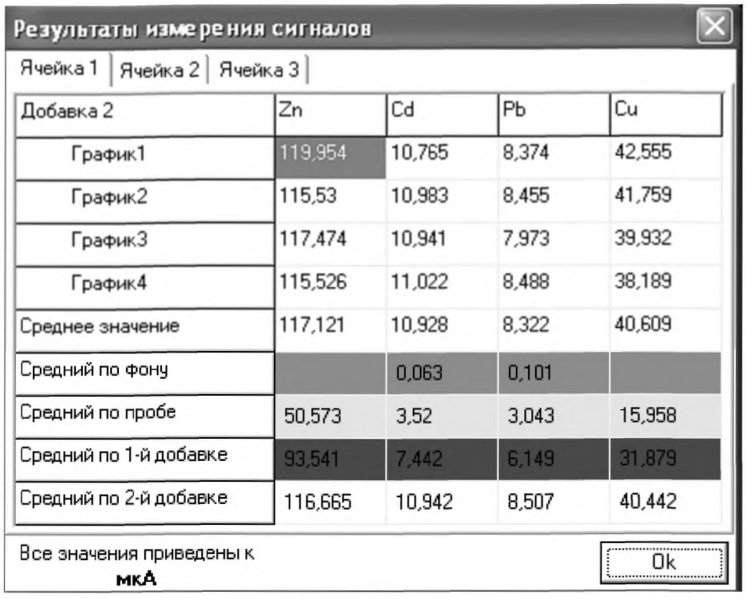
Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

Б.3.4 ***Измерение пробы с добавкой*** (см. «Руководство пользователя», раздел 4.7 «Запуск анализа добавки»).

Вносят в стаканчики с пробой такие же добавки АС элементов - по 0,02 см^3 аттестованных растворов **кадмия, свинца** концентрации 1,0 мг/дм^3; **цинка и меди** концентрации 10,0 мг/дм^3.

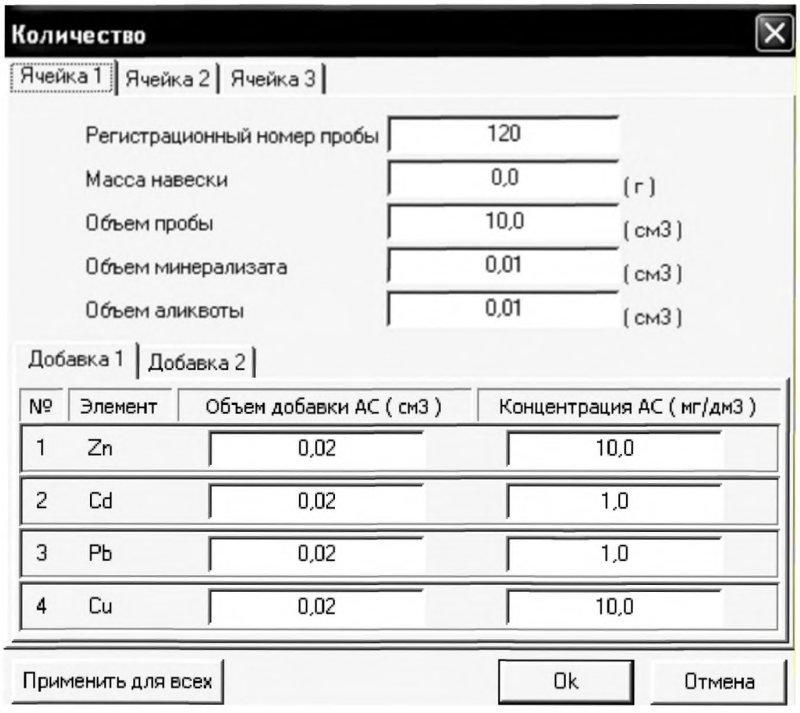
Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку аналогично разделу «Измерение пробы».

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

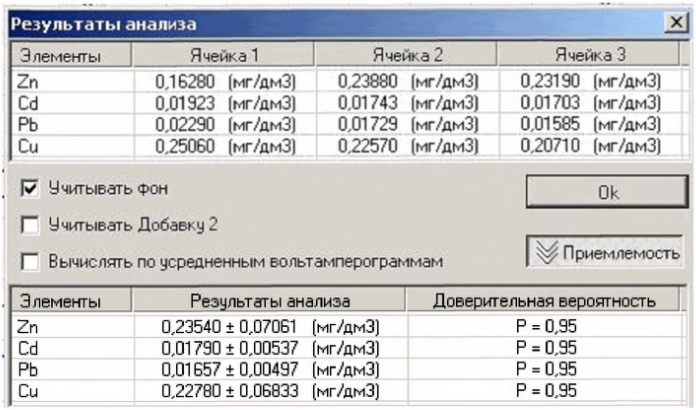


Б 3.5 ***Расчет массовой концентрации элементов в контрольной пробе***

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



Б 3.6 Для перехода в таблицу «Концентрация» в главном окне на панели управления нажимают кнопку « **Окно просмотра результатов анализа**». (См. «Руководство пользователя», раздел 4.9 «Вычисление концентрации»).



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

Б.4 Анализ пробы почвы на содержание цинка, кадмия, свинца и меди

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

Б.4.1 В проверенные по Б.2 на чистоту стаканчики с раствором фонового электролита переносят аликвотную часть анализируемой пробы, подготовленной по разделу 8.5.3 методики количественного химического анализа.

Б.4.2 Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы**» (см. Руководство пользователя раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. «Руководство пользователя», раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

Б.4.3 В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС элементов в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограммах увеличились примерно в 2 раза. В трассе убирают «галочку» на этапе «Подготовка раствора». Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку так же, как и при измерении пробы.

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

Б.4.4 ***Вычисление массовых концентраций определяемых элементов.***

В таблице «**Количество**» для каждой активной ячейки указывают: массу навески пробы, объем минерализата, пошедший на растворение озолённой пробы, объем аликвотной части подготовленной к анализу пробы, объемы и концентрации внесенных добавок АС элементов.

Б.4.5 Нажимают кнопку «**Окно просмотра результатов анализа**» в главном окне на панели управления.

В таблице представлены значения массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди для каждой из параллельных проб. Нажимают кнопку «**Приемле-**

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

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

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

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

Б.5 Выполнение измерений пробы при раздельном определении массовых концентраций Zn и Cd, Pb, Cu

Если при съемке первой вольтамперограммы пробы окажется, что высота анодного пика *Zn* превышает высоты пиков остальных элементов в 10 - 15 и более раз, то проводят в первую очередь определение *Cd, Pb, Cu*, а затем - *Zn* в той же пробе.

Б.5.1 ***Определение Cd, Pb, Cu***

Б.5.1.1 В главном меню выбирают пункт «**Методика / Открыть**». В окне выбора файла выбирают файл методики «**Отсечение Zn**» и нажимают кнопку «**Открыть**».

Или создают новую методику (см. раздел.3.1 «Руководства пользователя»).

В главном меню выбирают пункт «**Методика / Новая**». Вводят следующие параметры для определения ***кадмия, свинца и меди***

Трасса

Методика						
Наименование [Отсечение Zn]						
Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
Y	Подготовка раствора	300	0,100		Y		Y
Y	Обработка раствора	20	0,100		Y		Y
Y	Обработка электрода	10	-1.400	0,100	Y		Y
Y	Очистка электрода	20	0,100				Y
Y	Накопление	30 - 180	-1,150		Y		Y
Y	Успокоение	5	-0,850				
Y	Развертка	90 мВ/с	-0,850 ... 0,150				

Развертка

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[Ступенчатая]	[Форма развертки]		
Диапазон тока	**0,3 мВ**			
Шаг развертки	**4 мВ**			
Задержка 1	**95 %**			
Задержка 2	%			
Начало импульса	%			↓
Окончание импульса	%		↓	
Амплитуда	мВ			
Накопление	**1 раз**	↓		

Режим

Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль
Y	**Ячейка 1**		Число опытов [5]	Фильтр 20		
Y	**Ячейка 2**					
Y	**Ячейка 3**		Схема [2-х электродная]		Инверсия по току	
					Инверсия по потенциалу	
					Первая производная	
Разметка				Форма разметки		
Ручная			[Автомат]	[Линия]	Сплайн	

Элемент

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
	Имя	Потенциал, В	Зона, мВ	
1		**0,000**	**100**	
2	**Cd**	**-0.600**	**100**	
3	**Pb**	**-0.400**	**100**	
4	**Cu**	**-0.050**	**100**	

Контроль

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
	Элемент	Относительный предел повторяемости, r, %		Характеристика погрешности, σ, %
1	**Cd**	25		30
2	**Pb**	25		30
3	**Cu**	28		32

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

Б.5.1.2 ***Выполнение измерения пробы***

В проверенные по Б.2 на чистоту стаканчики с раствором фонового электролита переносят аликвотную часть анализируемой пробы, подготовленной по разделу 8.5.3 методики количественного химического анализа.

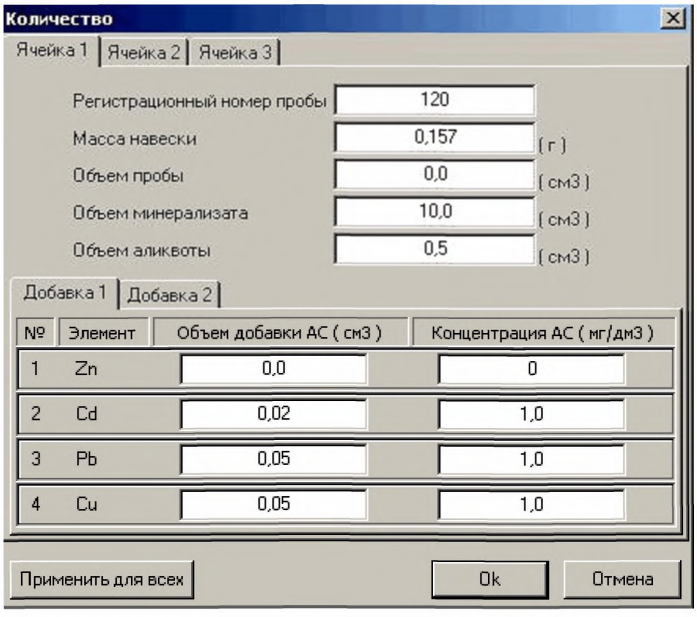
Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы**» (см. Руководство пользователя раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. «Руководство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

Б.5.1.3 В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС кадмия, свинца и меди в таких объемах, чтобы высоты пиков элементов на вольтамперограммах увеличились примерно в 2 раза. В трассе убирают «галочку» на этапе «Подготовка раствора». Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку так же, как и при измерении пробы.

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

Б.5.1.4 ***Вычисление массовых концентраций кадмия, свинца и меди***

В таблице «**Количество**» для каждой активной ячейки указывают: массу навески пробы, объем минерализата, пошедший на растворение озоленной пробы, объем аликвотной части подготовленной к анализу пробы, объемы и концентрации внесенных добавок АС элементов, например:



Б.5.1.5 Нажимают кнопку «**Окно просмотра результатов анализа**» в главном окне на панели управления.

В таблице представлены значения массовых концентраций кадмия, свинца и меди 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.

Например:

Результаты анализа

Элементы	Ячейка 1	Ячейка 2	Ячейка 3
Zn			
Cd	0,97160 (мг/кг)	0,87430 (мг/кг)	1,12300 (мг/кг)
Pb	10,01000 (мг/кг)	9,09600 (мг/кг)	9,44800 (мг/кг)
Cu	6,43500 (мг/кг)	6,64600 (мг/кг)	5,62300 (мг/кг)

☑ Учитывать фон — Ok

☐ Учитывать Добавку 2

☐ Вычислять по усредненным вольтамперограммам — Приемлемость

Элементы	Результаты анализа	Доверительная вероятность
Zn	Не вычисляется	
Cd	0,98960 ± 0,29690 (мг/дм3)	P = 0,95
Pb	9,51700 ± 2,85500 (мг/дм3)	P = 0,95
Cu	6,23400 ± 1,87000 (мг/дм3)	P = 0,95

Содержимое стаканчиков не выливают.

Б.5.2 Определение концентрации Zn в той же пробе

Б.5.2.1 После проведения анализа пробы почвы на содержание кадмия, свинца и меди в главном меню выбирают пункт «**Методика / Открыть**». В окне выбора файла выбирают файл методики, например, «ТМ почвы» и нажимают кнопку «**Открыть**».

Б.5.2.2 Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы**» (см. Руководство пользователя раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. «Руководство пользователя», раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

Б.5.2.3 В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС цинка в таком объеме, чтобы высота пика цинка на вольтамперограммах увеличилась примерно в 2 раза. Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку так же, как и при измерении пробы.

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

Б.5.2.4 ***Вычисление массовой концентрации цинка***

В таблице «**Количество**» для каждой активной ячейки указывают: массу навески пробы, объем минерализата, пошедший на растворение озоленной пробы, объем аликвотной части подготовленной к анализу пробы, объемы и концентрации внесенных добавок АС цинка.

Б.5.2.5 Нажимают кнопку «**Окно просмотра результатов анализа**» в главном окне на панели управления.

В таблице представлены значения массовой концентрации цинка для каждой из параллельных проб. Нажимают кнопку «**Приемлемость**»; в случае, когда результаты измерений параллельных проб приемлемы, вычисляется среднее арифметическое значение, которое принимают за результат анализа. При необходимости данные измерений сохраняют в виде архивного файла.

Б.5.3 После проведения измерений содержимое стаканчиков выливают, стаканчики и электроды промывают бидистиллированной водой.

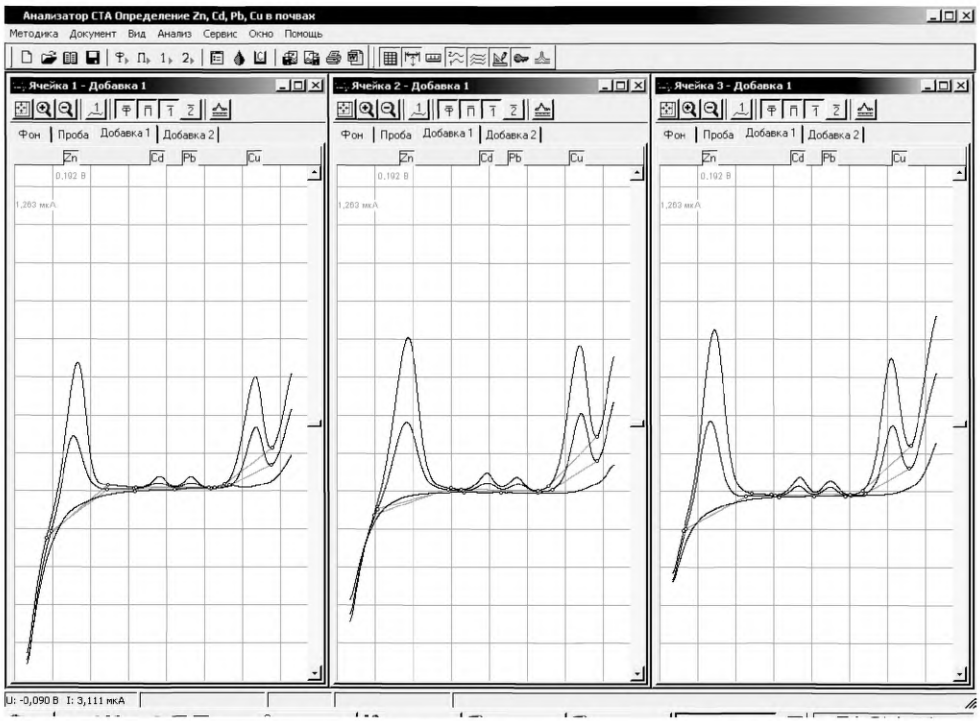


Рисунок 2. Вольтамперограммы фонового электролита, пробы и пробы с добавками АС элементов при одновременном определении цинка, кадмия, свинца и меди

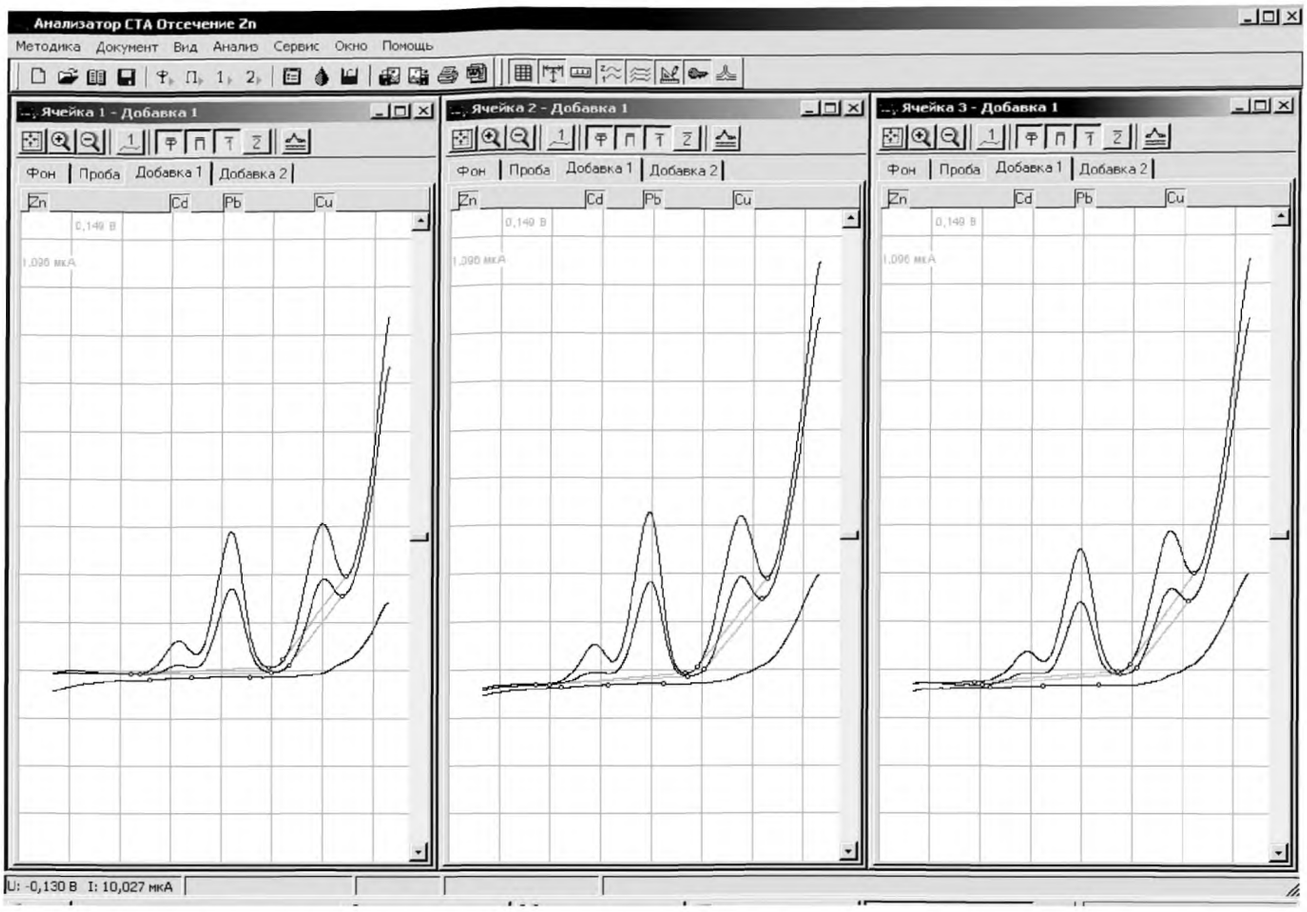


Рисунок 3. Вольтамперограммы пробы и пробы с добавками АС элементов при определении кадмия, свинца и меди (с отсечением цинка)

ПРИЛОЖЕНИЕ В

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА АНАЛИТИЧЕСКОГО ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СТА

(с программным обеспечением Windows)

ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МАРГАНЦА

Определение массовой концентрации ***марганца*** с использованием анализатора СТА на фоне раствора хлорида натрия концентрации 0,1 моль/дм^3 с применением инертного газа.

Анализатор СТА готовят к работе в соответствии с «Руководством пользователя» и паспортом на данный прибор.

В.1 Подготовка электродов и стаканчиков

Устанавливают электроды по ***трехэлектродной*** схеме подключения:

- ртутно-пленочный электрод (катод), подготовленный по 8.3.1 – в гнездо РЭ,
- хлорсеребряный электрод (анод), подготовленный по 8.3.5 – в гнездо ХСЭ;
- хлорсеребряный электрод (вспомогательный), подготовленный по 8.3.6 – в гнездо ВЭ;
- кварцевые стаканчики объемом 20,0 – 25,0 см^3;
- трубочки для подачи газа.

Перед анализом каждой пробы проводят «**отмывку**» электродов и стаканчиков, для этого помещаем стаканчики, наполненные бидистиллированной водой в электрохимическую ячейку. С помощью потока азота и включенной мешалки проводим «отмывку» электродов и стаканчиков, меняя бидистиллированную воду в стаканчиках 2 – 3 раза через 30 с.

В.2 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении содержания марганца

В.2.1 Для загрузки существующей методики в главном меню выбирают пункт « МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ». В окне выбора файла выбирают необходимый файл методики и нажимают кнопку «**ОТКРЫТЬ**» (например, «**Определение Mn**»).

В.2.2 ***Создание новой методики*** (см. раздел 3.1 «Руководства пользователя»).

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

Например, вводят следующие параметры для определения ***марганца в пробах почв:***

Трасса

Методика						
Наименование [Определение Mn]						
Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
Y	Подготовка раствора	60	-0,1000		-	Y	Y
	Обработка раствора	0	0,000		-		
Y	Обработка электрода	10	-1.400	-0,100	-	Y	Y
Y	Очистка электрода	10	-0.600		-	Y	Y
Y	Накопление	60	-1,900		-	Y	Y
Y	Успокоение	10	-1,750				
Y	Развертка	50 мВ/с	-1,750 ....-0,10				

Развертка

Трасса	Развертка		Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки		[Ступенчатая]	[Форма развертки]		
Диапазон тока		0,3 мВ			
Шаг развертки		4 мВ			
Задержка 1		95 %			
Задержка 2		%			
Начало импульса		%			
Окончание импульса		%			
Амплитуда		мВ			
Накопление		1 раз			

Режим

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

Элемент

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
	Имя	Потенциал, В	Зона, мВ	
1	Mn	-1,450	100	
2		0,000	0,000	

Контроль

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
	Элемент	Относительный предел повторяемости, r, %		Характеристика погрешности, σ, %
1	Mn	31		35

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

В.2.3 **Измерение фона.** В чистые кварцевые стаканчики, подготовленные по В.1, с помощью дозатора или пипетки вносят по 10 см³ раствора хлорида натрия концентрации 0,1 моль/дм³.

Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают электроды.

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

Проводят разметку полученных вольтамперограмм (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. «Руководство пользователя», раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

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

В.3. Проверка работы ртутно-пленочных электродов по контрольной пробе

Проверку работы ртутно-пленочных электродов (РПЭ) проводят:

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

В.3.1 Проводят проверку стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту по В.2.

После проведения измерений фоновый электролит из стаканчиков не выливают.

В.3.2 В стаканчики с раствором фонового электролита с помощью пипетки или дозатора вносят по 0,02 см³ аттестованного раствора **марганца** концентрации 10,0 мг/дм³.

Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием марганца 0,02 мг/дм³ при объеме пробы 10,0 см³ .

В.3.3 **Измерение пробы** (см. «Руководство пользователя» раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»).

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

В.3.4 ***Измерение пробы с добавкой*** (см. «Руководство пользователя», раздел 4.7 «Запуск анализа добавки»).

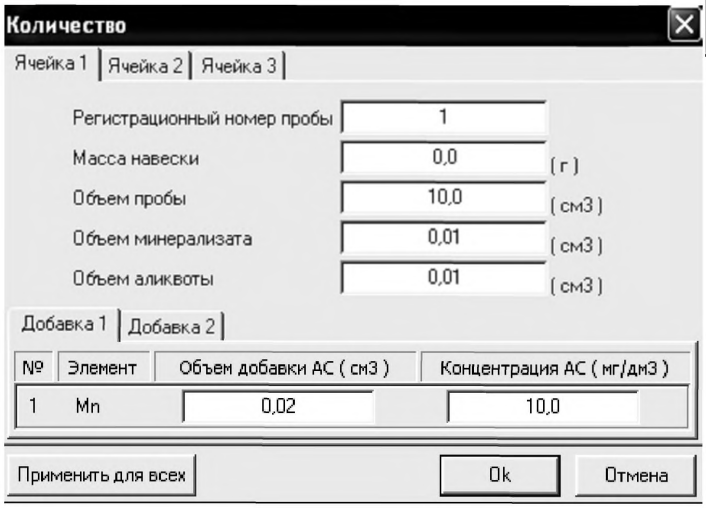
Вносят в стаканчики с пробой такие же добавки АС марганца - по 0,02 см³ аттестованного раствора **марганца** концентрации 10,0 мг/дм³.

Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку аналогично В.3.3.



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

В.3.5 ***Расчет массовой концентрации марганца в контрольной пробе.*** Заполняют таблицу «**Количество**», например:



В.3.6 Для перехода в таблицу «**Концентрация**» в главном окне на панели управления нажимают кнопку «**Окно просмотра результатов анализа**». (См. «Руководство пользователя», раздел 4.9 «Вычисление концентрации»).

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

В.4 Анализ проб почв на содержание марганца

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

В.4.1 Стаканчики с пробами, подготовленными по 8.5.4, помещают в ячейку.

В.4.2 Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы**» (см. Руководство пользователя раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. «Руководство пользователя», раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

В.4.3 В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС марганца в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограммах увеличились примерно в 2 раза.

В.4.4 Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3 - 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку так же, как и при измерении пробы.

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

В.4.5 В таблице «**Количество** » для каждой активной ячейки указывают: массу навески пробы, объем минерализата, пошедший на растворение озолённой пробы, объем аликвотной части подготовленной к анализу пробы, объемы и концентрации внесенных добавок АС марганца.

В.4.6 Вычисление массовой концентрации марганца

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

В таблице представлены значения массовых концентраций марганца 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.4.7 Сохранение документа

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

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

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

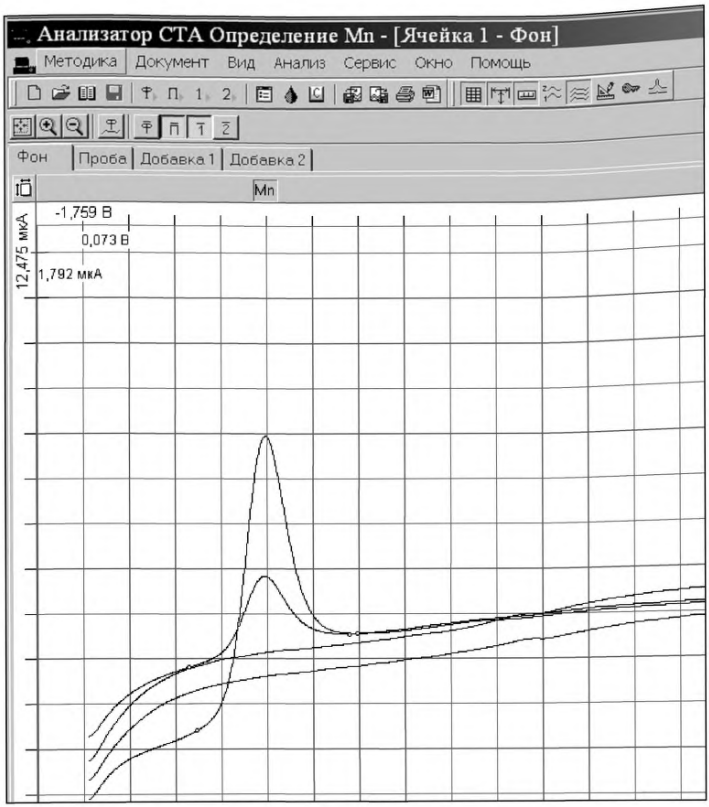


Рисунок 4. Вольтамперограммы при регистрации аналитических сигналов определения марганца в фоновом электролите, в пробе и в пробе с добавкой АС марганца

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА АНАЛИТИЧЕСКОГО ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СТА

(с программным обеспечением Windows)

при определении массовых концентраций никеля и кобальта

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

Г.1. Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

Электрохимическая очистка индикаторного электрода.

В три чистых кварцевых стаканчика вместимостью 20 – 25 см³ наливают по 9 – 10 см³ бидистиллированной воды, добавляют по 0,1 см³ концентрированной азотной кислоты, ос.ч.. Этот раствор служит для очистки поверхности ртутно-пленочного электрода.

Опускают в раствор индикаторные электроды (приготовленные по 8.3.1), электроды сравнения, вспомогательные электроды, азотные трубочки и подключают их к соответствующим клеммам прибора в каждой ячейке.

Загружают файл созданной заранее методики («**Электрохимическая обработка электрода**»), в главном меню выбирают пункт МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ) или создают новую методику для очистки поверхности индикаторного электрода.

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

Трасса

Методика						
Наименование [Электрохимическая обработка электрода для опред. Ni]						
Трасса		Развертка	Режим	Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В	УФО	Газ	Мешалка
Y	Подготовка раствора	60	-1,200	-	Y	Y
	Обработка раствора	0	0,000	-	Y	Y
Y	Обработка электрода	60	-1,500 0,000	-	Y	Y
Y	Очистка электрода	20	-1,200	-	Y	Y
Y	Накопление	1	-0,500	-	Y	Y
Y	Успокоение	5	-0,500			
Y	Развертка	20 мВ/с	-0,500 ...0,000			

Развертка

Трасса	**Развертка**		Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки		[Ступенчатая]	[Форма развертки]		
Диапазон тока		0,03 мВ			
Шаг развертки		4 мВ	↓	↓	↓
Задержка 1		95 %			
Задержка 2		- %			
Начало импульса		- %			
Окончание импульса		- %			
Амплитуда		- мВ			
Накопление		1 раз			

Режим

Трасса	Развертка	**Режим**		Элемент	Контроль
Y	Ячейка 1	Число опытов	Фильтр **20**		
Y	Ячейка 2	**[5]**			
Y	Ячейка 3	Схема		Инверсия по току	
		[3-х электродная]		Инверсия по потенциалу	
				Первая производная	
Разметка			Форма разметки		
[Ручная]		[Автомат]	**[Линия]**	Сплайн	

Элемент

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

Контроль

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	**Контроль**
	Элемент	Относительный предел повторяемости, r, %		Характеристика погрешности, σ, %
1	Ni	-		-

Сохраняют методику: или в команде главного меню «**Сохранить методику**» или панели управления (например «**Электрохимическая обработка электрода для определения никеля и кобальта**»).

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

Оценка качества приготовленных электродов.

Для оценки качества приготовленных электродов проводят следующие операции:

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

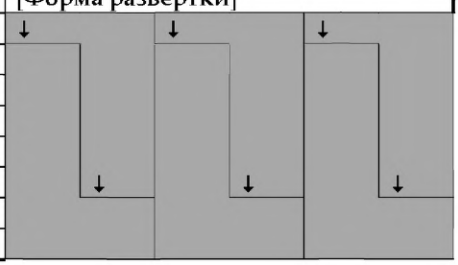
Создание новой методики (см. «Руководство пользователя» раздел.3.1 «Создание новой методики»). В главном меню выбирают пункт **Методика / Новая методика.** Вводят следующие параметры.

Трасса

Методика						
Наименование [Определение никеля и кобальта в почвах						
Трасса		Развертка	Режим	Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В	УФО	Газ	Мешалка
Y	Подготовка раствора	60	0,050	-	Y	Y
	Обработка раствора	0	0,050	-	Y	Y
Y	Обработка электрода	20	-1,300 0,100	-	Y	Y
Y	Очистка электрода	30	0,050	-	Y	Y
Y	Накопление	30	-0,700	-	Y	Y
Y	Успокоение	5	-0,700			
Y	Развертка	30 мВ/с	-0,700 ... -1,300			

Развертка

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[Импульсная]	[Форма развертки]		
Диапазон тока	0,3 мВ			
Шаг развертки	8 мВ			
Задержка 1	10 %			
Задержка 2	60 %			
Начало импульса	1 %			
Окончание импульса	50 %			
Амплитуда	40 мВ			
Накопление	100			



Режим

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

Элемент

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
	Имя	Потенциал, В	Зона, мВ	
1	Ni	-1,000	70	
2	Co	-1,200	70	

Контроль

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
	Элемент	Относительный предел повторяемости, r, %		Характеристика погрешности, σ, %
1	Ni	31		35
2	Co	25		32

Сохраняют методику: в команде главного меню «**Сохранить методику**» или панели управления  (например ««**Определение никеля и кобальта в почвах**»).

Измерение фона. В чистые стаканчики наливают по 10 см³ раствора фонового электролита (хлоридно-аммиачный буферный раствор с pH 9,2) и по 0,03 см³ диметилглиоксима концентрации 0,1 моль/дм³, стаканчики помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду « **ФОН**» (см. «Руководство пользователя» раздел 4.2 «Запуск анализа фонового раствора»).

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

При наличии на вольтамперных кривых пиков 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).

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

В стаканчик с фоновым электролитом вносят пипеткой или дозатором по 0,01 см³ никеля концентрации 2,0 мг/дм³. Полученный раствор является контрольной пробой с содержанием 0,002 мг/дм³ при объеме пробы 10 см³ .

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

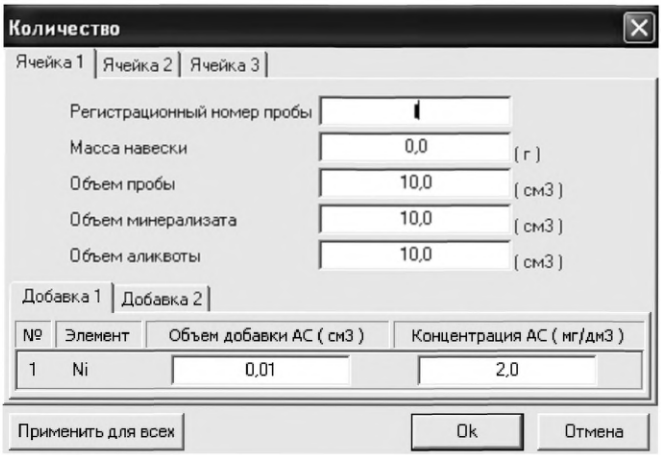
Измерение пробы с добавкой (см. «Руководство пользователя», раздел 4.7 «Запуск анализа добавки»).

Вносят в стаканчики с пробой добавки АС никеля объемом 0,01 см³ никеля концентрации 2,0 мг/дм³. Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку.

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

Расчет массовой концентрации никеля в контрольной пробе

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



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

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

Примечание: По кобальту оценку качества приготовленных электродов делать не обязательно.

Г.2 Выполнение измерений при анализе пробы на содержание никеля и кобальта

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

Стаканчики с фоном помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

Запускают команду «**ФОН**» и снимают 3 - 5 вольтамперограмм. Затем в каждый стаканчик с фоном добавляют по 0,2 - 0,4 см^3 аликвоты пробы, полученной по 8.5.5.

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

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

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

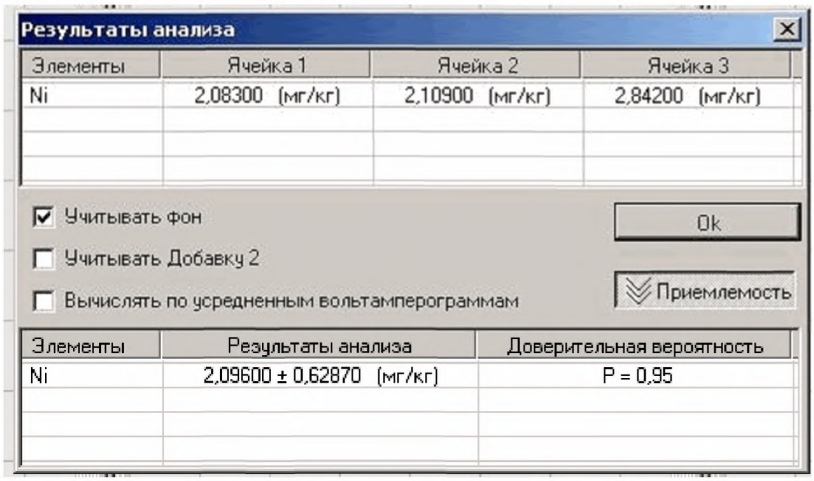
В окне «Просмотр результатов измерения сигнала» смотрят результаты разметки для всех типов вольтамперограмм во всех 3-х ячейках.

Вычисление массовых концентраций элемента

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

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

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



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

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

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

После проведения оценки массового содержания никеля содержимое стаканчиков не выливают, изменяют параметры трассы согласно таблице 2, проводят определение массового содержания кобальта.

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

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

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

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

Вычисление массовых концентраций элемента

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

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

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

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

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

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

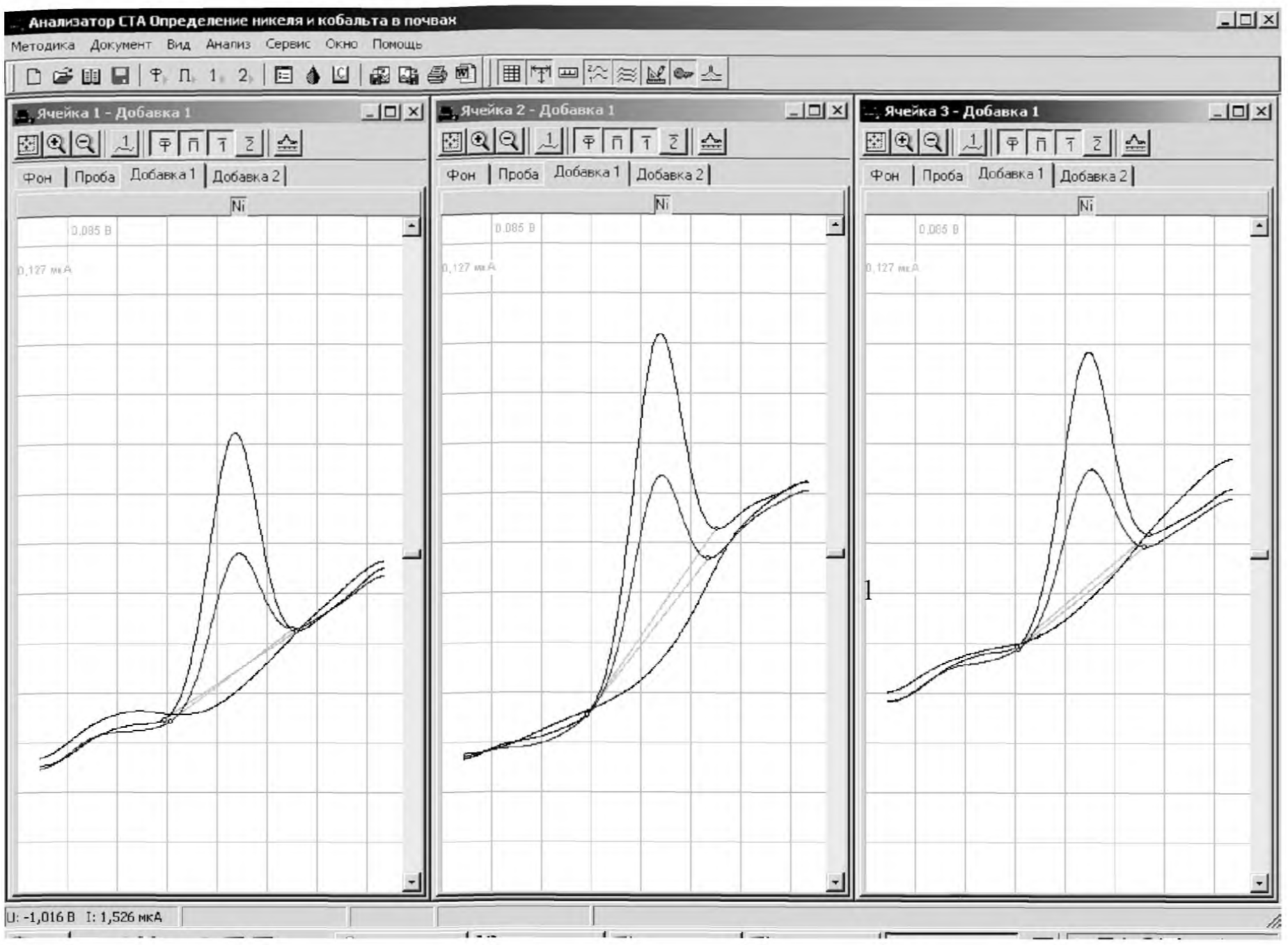


Рисунок 5.1. Вольтамперограммы определения никеля в фоновом электролите, в пробе и в пробе с добавкой стандартного раствора

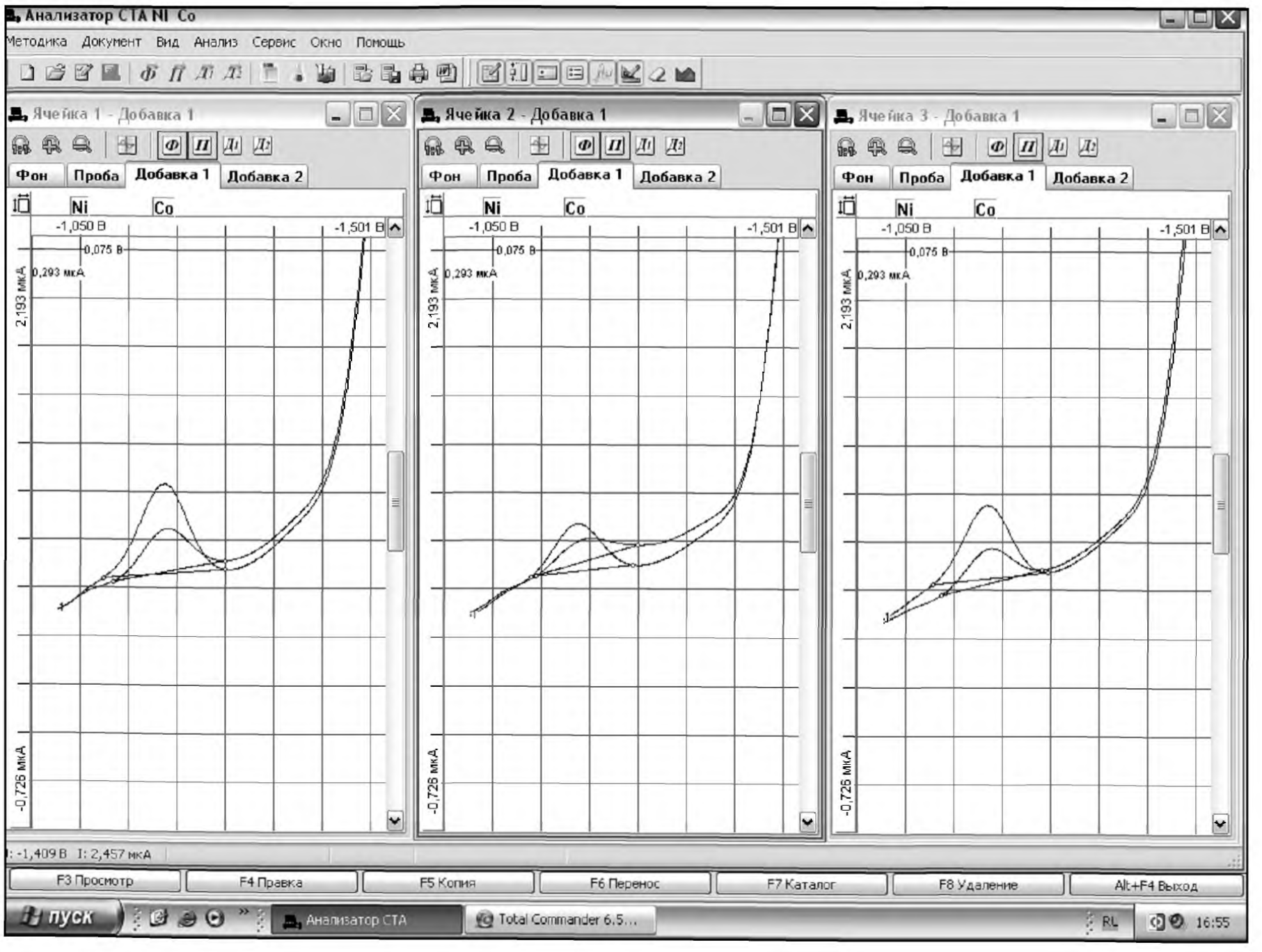


Рисунок 5.2. Вольтамперограммы определения кобальта в фоновом электролите, в пробе и в пробе с добавкой стандартного раствора

Приложение Д

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗАТОРА СТА для определения массовых концентраций мышьяка и железа (с программным обеспечением Windows)

Определение массовых концентраций ***мышьяка и железа*** с использованием анализатора СТА на фоне раствора трилона Б концентрации 0,02 моль/дм^3 с ***применением инертного газа.***

Анализатор СТА готовят к работе в соответствии с «Руководством пользователя» и паспортом на данный прибор.

Электроды:

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

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

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

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

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

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

Трасса

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

Развертка

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

Режим

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

Элемент

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

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

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

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

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

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

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

Трасса

Методика						
Наименование [**Формирование ЗГЭ**]						
Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
Y	**Подготовка раствора**	**60**	**0,000**		-	Y	Y
	Обработка раствора	0	0,000		-		
	Обработка электрода	0	0,000	0,000	-		
Y	**Очистка электрода**	**20**	**0,800**		-		
Y	**Накопление**	**180**	**-0,500**		-	Y	Y
	Успокоение	0	0,000				
	Развертка	0 мВ/с	0,000				

Развертка

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

Режим

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

Элемент

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

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

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

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

МЫШЬЯК

Проверка работы ЗГЭ по контрольной пробе мышьяка

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

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

Трасса

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

Развертка

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

Режим

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

Элемент

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

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

Измерение фона. В чистый кварцевый стаканчик вместимостью 20 – 25 см³ пипеткой или дозатором вносят 1 - 2 см³ раствора трилона Б концентрации 0,2 моль/дм³ и 8 – 9 см³ бидистиллированной воды, стаканчик помещают в ячейку, опускают электроды и запускают команду «Ф ФОН» (см. «Руководство пользователя» раздел 4.2 «Запуск анализа фонового раствора»).

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

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

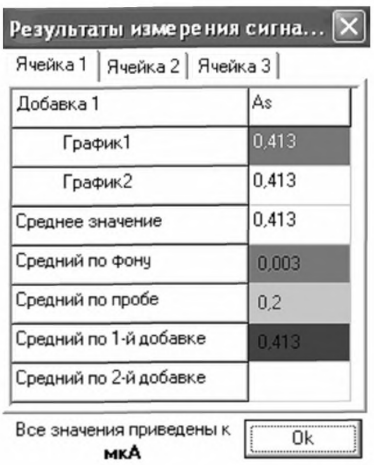
Вводят в стаканчик с раствором фонового электролита 0,02 см³ аттестованного раствора мышьяка концентрации 10,0 мг/дм³. Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием мышьяка 0,02 мг/дм³ при объеме пробы 10,0 см³.

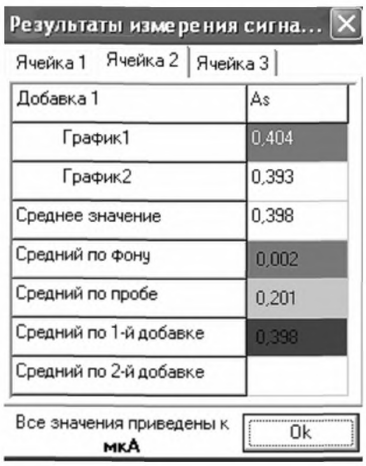
Измерение пробы (см. «Руководство пользователя» раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»).

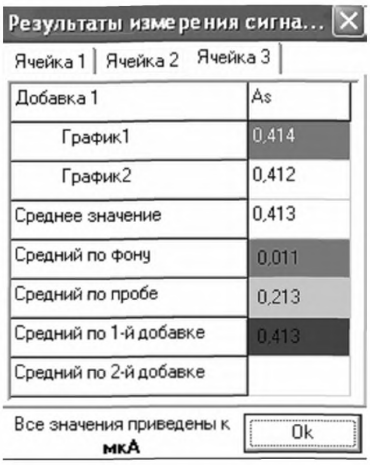
Запускают команду «П **Получение вольтамперограмм пробы**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

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

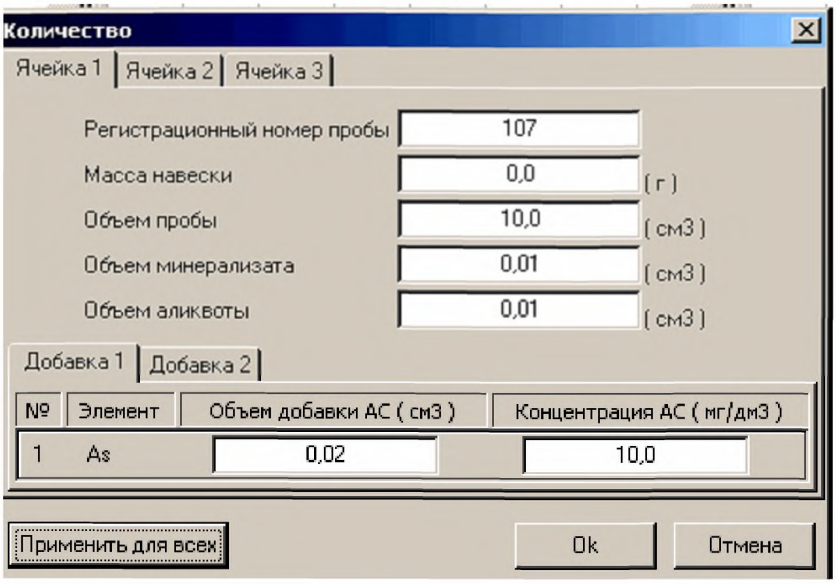
Например:





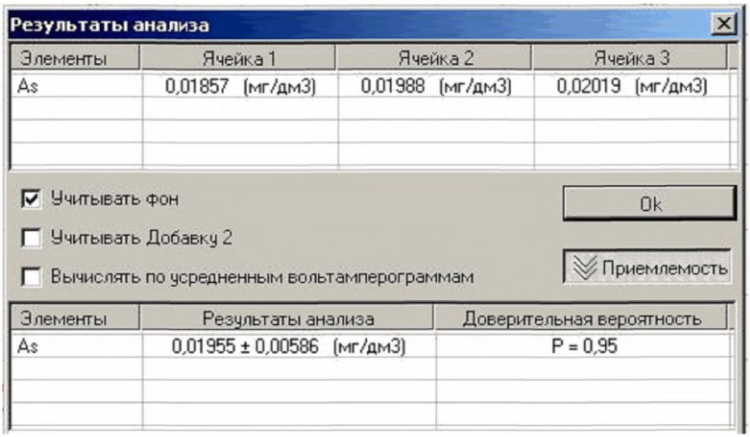


Расчет массовой концентрации мышьяка в контрольной пробе. Заполняют таблицу «**Количество**» , например:



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

Например, получают



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

Анализ пробы на содержание мышьяка

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

Стаканчик с пробой анализируемого объекта, подготовленный для измерения по разделу 8.5.7 методики количественного химического анализа, помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

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

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

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

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

Вычисление массовых концентраций определяемых элементов. В таблице «**Количество**» для каждой активной ячейки указывают: массу навески, объем добавки и её концентрацию, объем аликвоты, объем минерализата ставят одинаковые числа. Нажимают кнопку – **Окно просмотра результатов анализа** в главном окне на панели управления.

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

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

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

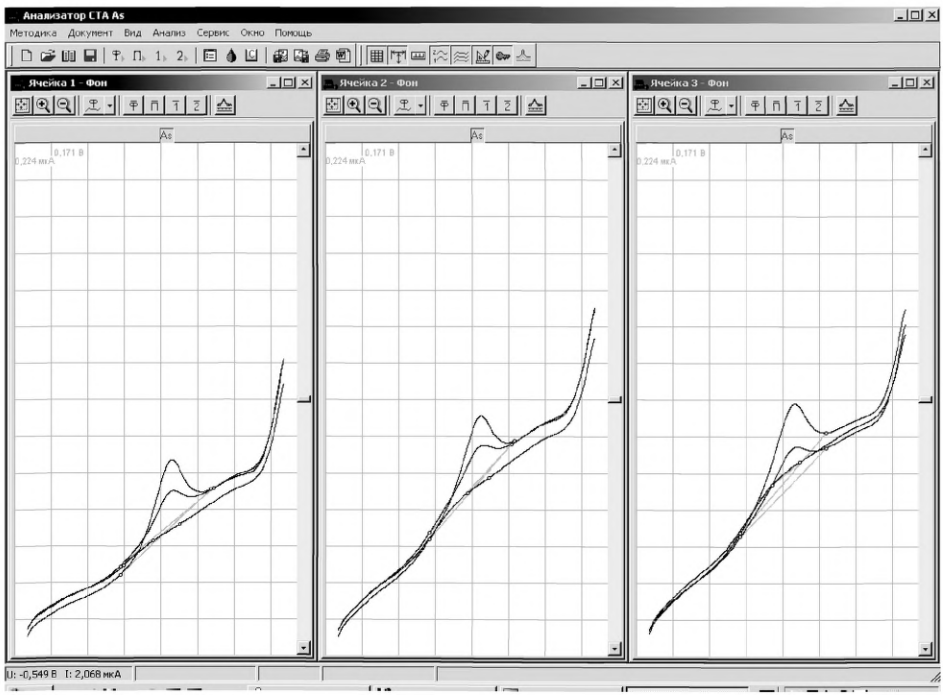


Рисунок 6. Вольтамперограммы измерения массовой концентрации мышьяка в фоне, в пробе и в пробе с добавкой АС мышьяка

ЖЕЛЕЗО

Выполнение измерений при определении массовой концентрации железа в пробах почв

Для определения массовой концентрации железа берут стаканчики с подготовленной по разделу 8.5.6 пробой, выбирают необходимый файл методики «Fe» или создают новую методику со следующими параметрами (обратить внимание, что используется режим первой производной и время накопления 30 с):

Трасса

Методика						
Наименование [Железо]						
Трасса		Развертка	Режим	Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В	УФО	Газ	Мешалка
Y	**Подготовка раствора**	**60**	**+0,600**	-	Y	Y
	Обработка раствора	0	0,000	-		
	Обработка электрода	0	0,000 0,000	-		
Y	**Очистка электрода**	**20**	**0,600**	-	Y	
Y	**Накопление**	**30**	**-1,000**	-	Y	Y
Y	**Успокоение**	**5**	**-0,600**			
Y	**Развертка**	**80 мВ/с**	**-0,600.....0,600**			

Развертка

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

Режим

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

Элемент

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
	Имя	Потенциал, В	Зона, мВ	
1	**Fe**	**-0,150**	**100**	
2		0,000	0,000	

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

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

В стаканчики с пробой с помощью пипетки или дозатора вносят добавки АС железа в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза (например, 0,02 см^3 аттестованного раствора железа концентрации 1000,0 или 500,0 мг/дм^3).

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

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

Вычисление массовой концентрации определяемого элемента (железа). В таблице «**Количество**» . для каждой активной ячейки указывают: массу навески, объем добавки и её концентрацию, объем аликвоты и минерализата.

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

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

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

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

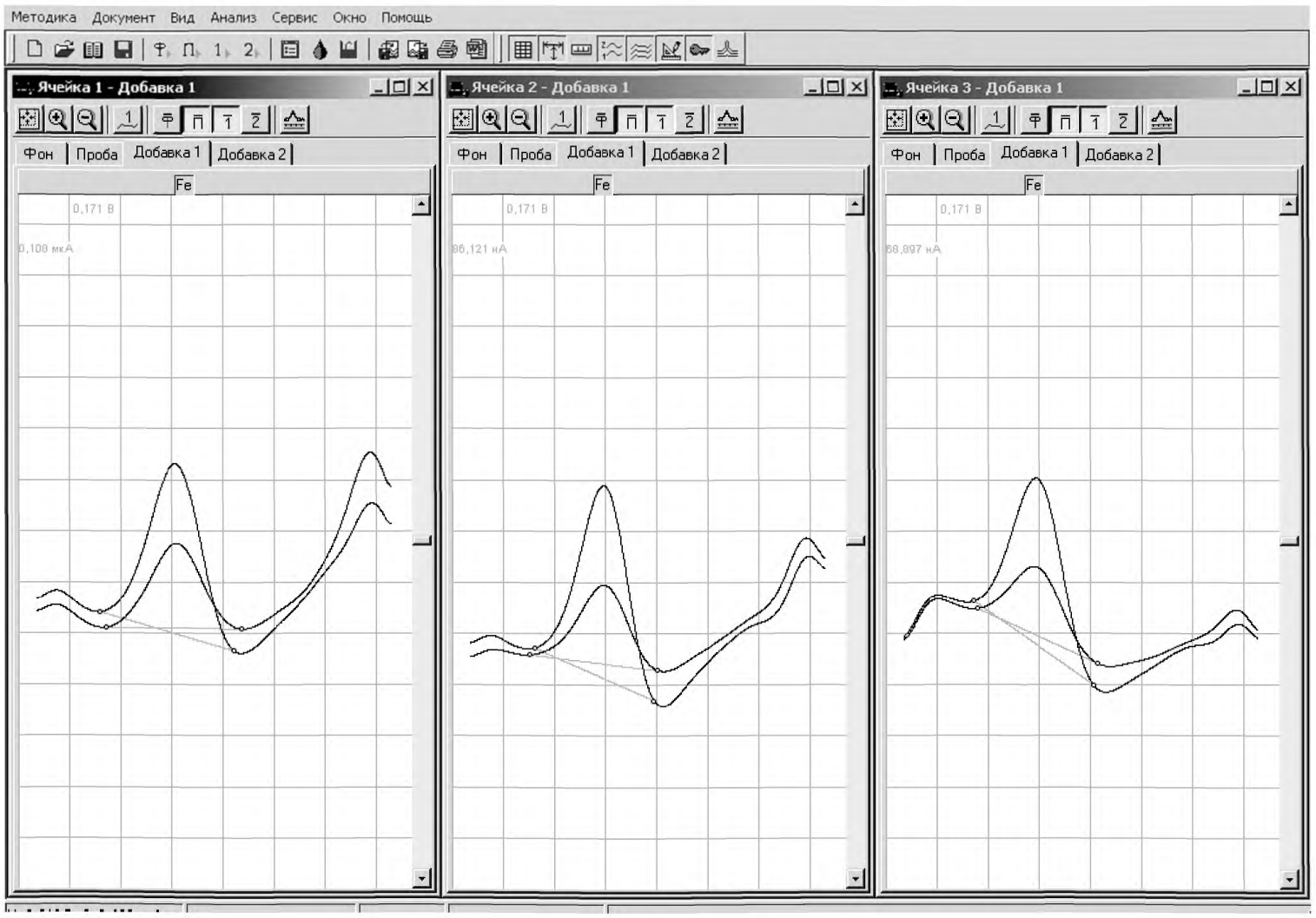


Рисунок 7. Вольтамперограммы (первая производная) при регистрации аналитических сигналов (первая производная) определения железа в пробе и в пробе с добавкой АС железа

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

выполнение измерений с использованием
КОМПЛЕКСА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СТА
для определения массовой концентрации селена

Определение массовой концентрации ***селена*** с использованием анализатора СТА на фоне раствора соляной концентрации 0,6 моль/дм³ ***с применением инертного газа.***

Анализатор СТА готовят к работе в соответствии с «Руководством пользователя» и паспортом на данный прибор.

Устанавливают электроды по трехэлектродной схеме подключения:

- электроды:

- графитовый (катод) – в гнездо РЭ,
- хлорсеребряный (анод), подготовленный по 8.3.5 – в гнездо ХСЭ;
- хлорсеребряный (вспомогательный), подготовленный по 8.3.6– в гнездо ВЭ;

- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 – 25 см³;

- трубки для подвода инертного газа с целью удаления растворенного кислорода и перемешивания раствора.

Е.1 Подготовка ртутно-графитового электрода, проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

В три чистых стаканчика вместимостью 15 – 20 см³ вносят 10,0 см³ соляной кислоты концентрации 0,6 – 0,8 моль/дм³, 0,5 см³ азотнокислой ртути концентрации 100 мг/дм³ и 0,2 см³ сернокислой меди концентрации 100 мг/дм³. Стаканчики помещают в каждую из трех электрохимических ячеек анализатора СТА. Опускают в раствор индикаторные электроды (графитовые), электроды сравнения, вспомогательные электроды, азотные трубочки и подключают их к соответствующим клеммам прибора в каждой ячейке.

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

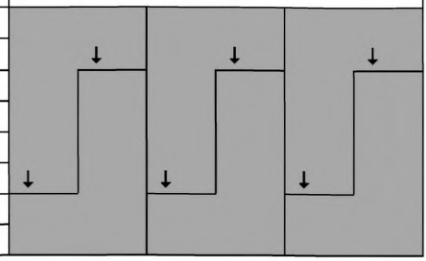
Создание новой методики (см. «Руководство пользователя» раздел.3.1 «Создание новой методики»). В главном меню выбирают пункт **Методика / Новая методика.**

Вводят следующие параметры.

Трасса

Методика						
Наименование [Определение селена]						
Трасса		Развертка	Режим		Элемент	Контроль	
		Время, с	Потенциал, В		УФО	Газ	Мешалка
Y	**Подготовка раствора**	**60**	**0,000**		-	Y	Y
	Обработка раствора	0	0,000		-	Y	Y
Y	**Обработка электрода**	**10**	**-1,200**	**0,050**	-	Y	Y
Y	**Очистка электрода**	**30**	**-1,200**		-	Y	Y
Y	**Накопление**	**120**	**-0,200**		-	Y	Y
Y	**Успокоение**	**5**	**-0,200**				
Y	**Развертка**	**50 мВ/с**	**-0,200…-1,200**				

Развертка

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	**[Импульсная]**	**[Форма развертки]**		
Диапазон тока	**0,03** мВ			
Шаг развертки	**8** мВ			
Задержка 1	**15** %			
Задержка 2	**85** %			
Начало импульса	**1** %			
Окончание импульса	**50** %			
Амплитуда	**40** мВ			
Накопление	**-**			

Режим

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

Элемент

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
	Имя	Потенциал, В	Зона, мВ	
1	**Se**	**-0,700**	**100**	
2		0,000	0,000	

Контроль

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

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

Измерение фона. Запускают команду « **ФОН**» (см. «Руководство пользователя» раздел 4.2 «Запуск анализа фонового раствора»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых» (см. «Руководство пользователя», раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

При наличии на вольтамперных кривых пиков определяемого элемента высотой более 0,001 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и

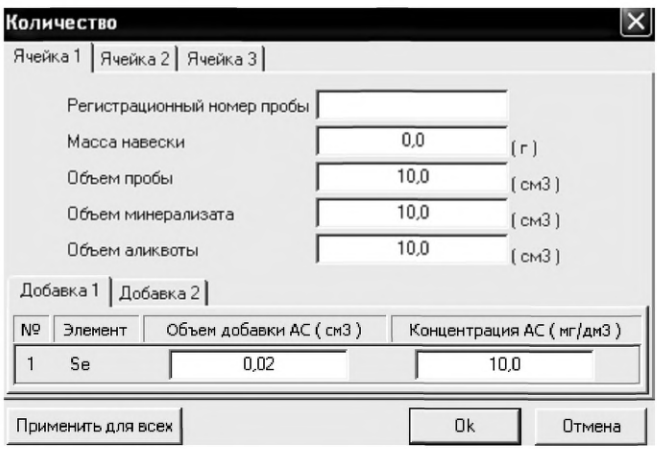
электроды так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемого элемента (или были менее 0,001 мкА).

Проверка работы ртутно-графитового электрода по контрольной пробе селена. Вводят в чистые стаканчики, проверенные на чистоту, по 0,02 см³ аттестованной смеси селена концентрации 10,0 мг/дм³. Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием селена 0,020 мг/дм³ при объеме пробы 10,0 см³.

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

Измерение пробы с добавкой (см. «Руководство пользователя», раздел 4.7 «Запуск анализа добавки»). Вносят в стаканчики с пробой еще одну добавку АС селена объемом 0,02 см³ той же концентрации. Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку аналогично обработке кривых пробы.

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



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

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

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

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

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

Е.2 ИВ измерения при анализе реальной пробы на содержание селена

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

Стаканчики с пробой анализируемого объекта, подготовленные для измерения по разделу «Подготовка пробы», помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

выполнение измерений с использованием
КОМПЛЕКСА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СТА
для определения массовой концентрации ртути

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

Состав электрохимической ячейки:

- **электроды**:

  индикаторный электрод – графитовый;

  электрод сравнения – хлорсеребряный, заполненный раствором хлорида калия концентрации 1 моль/дм^3 с сопротивлением не более 3,0 кОм.

- **сменные стаканчики** из кварцевого стекла вместимостью 20 – 25 см^3;

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

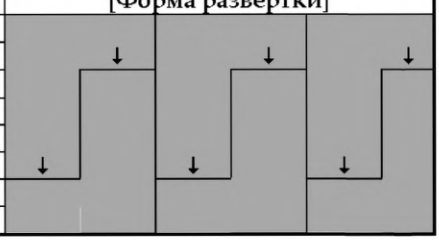
Загружают файл созданной заранее методики (например, «**Определение ртути**»), в главном меню выбирают пункт  МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ) или создают новую.

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

Трасса

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

Развертка

Трасса	Развертка		Режим	Элемент	Контроль
Тип развертки	[Ступенчатая]		[Форма развертки]		
Диапазон тока	**0,03**	мВ			
Шаг развертки	**4**	мВ			
Задержка 1	**90**	%			
Задержка 2					
Начало имп.льса					
Окончание импульса					
Амплитуда					
Накопление	**100**	**раз**			

Режим

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

Элемент

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

Контроль

Трасса	Развертка	Режим	Элемент	Контроль
	Элемент	Относительный предел повторяемости, r, %	Характеристика погрешности, σ, %	
1	Hg	34	35	

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

Измерение фона В стаканчики наливают по 10,0 см³ бидистиллированной воды, добавляют по 0,1 см³ концентрированной азотной кислоты и по 0,04 см³ раствора иона золота (3+) концентрации 100,0 мг/дм³. Стаканчики помещают в каждую из трех электрохимических ячеек анализатора СТА, опускают электроды и запускают команду «ФОН» (см. «Руководство пользователя» раздел 4.2 «Запуск анализа фонового раствора»).

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

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

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

В стаканчики с фоновым электролитом вносят пипеткой или дозатором по 0,01 см³ АС ртути концентрации 0,50 мг/дм³. Полученный раствор является контрольной пробой с содержанием ртути 0,0005 мг/дм³ при объеме пробы 10,0 см³.

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

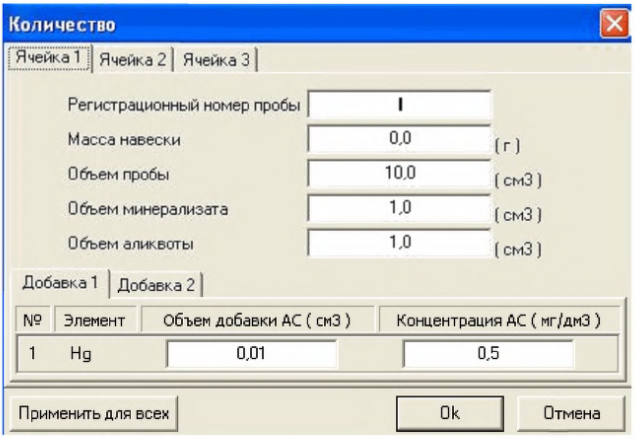
Измерение пробы с добавкой (см. «Руководство пользователя», раздел 4.7 «Запуск анализа добавки»). Программой предусмотрена возможность оценки концентрации по одной или двум добавкам АС ртути.

Вносят в стаканчики с пробой добавки АС ртути объемом 0,01 см³ концентрации 0,50 мг/дм³. Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3 - 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку.

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

Расчет массовой концентрации ртути в контрольной пробе .

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



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

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

Измерения при анализе пробы на содержание ртути

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

Стаканчики с пробой анализируемого объекта, подготовленные для измерения по разделу 8.5.9 «Подготовка пробы» методики количественного химического анализа помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

(Информационное)

Библиография

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

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

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

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

[5] ТУ 6-09-2540-72 Трилон Б. Технические условия

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

[7] ТУ 2642-008-11764404-99 Бумага индикаторная универсальная. Технические условия

[8] РМГ 76-2004 (МИ 2335-95) Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

[9] РМГ 60-2003 (МИ 2334-95) ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

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

Пичугина В.М. – н.с. НИЛ микропримесей Томского политехнического университета, сотрудник ООО «ЮМХ»;

Филичкина О.Г. - н.с. НИЛ микропримесей Томского политехнического университета, сотрудник ООО «ЮМХ»;

Пикула Н.П. - доцент кафедры физической и аналитической химии ТПУ, к.х.н., эксперт по аккредитации аналитических лабораторий.

Щукина Т.И. - н.с. НИЛ микропримесей Томского политехнического университета, сотрудник ООО «ЮМХ».

© ООО «ЮМХ»

gost.e-ecolog.ru

(3822) 563-860, 563-572,

microlab@tpu.ru, http://gost.e-ecolog.ru