Методика внесена в Государственный Реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора

ФР.1.31.2005.01634

МУ 08-47/178
(по реестру аккредитованной метрологической службы)

ВОДЫ ПИТЬЕВЫЕ, МИНЕРАЛЬНЫЕ, ПРИРОДНЫЕ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРАТ-ИОНОВ

gost.e-ecolog.ru

ФЕРЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12.01)
ООО «ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА «ЮМХ»

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

№ 08-47/178

Методика выполнения измерений массовых концентраций нитрат-ионов методом вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНП Ф «ЮМХ», регламентированная в МУ 08-47/178 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

ВОДЫ ПИТЬЕВЫЕ, МИНЕРАЛЬНЫЕ, ПРИРОДНЫЕ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРАТ-ИОНОВ

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

Компонент	Объект анализа	Диапазон концентраций, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Нитрат-ион	***Вода природная***	От 0,3 до 1,0 включ.	12	17	35
		Св. 1,0 до 10,0 включ.	9	15	30
		Св. 10,0 до 500 включ	8	12	25
	Вода питьевая	От 0,2 до 2,0 включ.	12	15	30
		Св. 2,0 до 5,0 включ.	8	10	20

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

Компонент	Объект анализа	Диапазон концентраций, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Нитрат-ион	***Вода природная***	От 0,3 до 1,0 включ.	$0,34 \cdot \overline{X}$	$0,48 \cdot \overline{\overline{X}}$
		Св. 1,0 до 10,0 включ.	$0,25 \cdot \overline{X}$	$0,42 \cdot \overline{\overline{X}}$
		Св. 10,0 до 500 включ.	$0,22 \cdot \overline{X}$	$0,34 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Вода питьевая	От 0,2 до 2,0 включ.	$0,34 \cdot \overline{X}$	$0,42 \cdot \overline{\overline{X}}$
		Св. 2,0 до 5,0 включ.	$0,22 \cdot \overline{X}$	$0,28 \cdot \overline{\overline{X}}$

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

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

3 Дата выдачи свидетельства 18 апреля **2005г**

«СОГЛАСОВАНО»
Метролог аккредитованной
метрологической службы ТПУ

_____Н.П.Пикула
« 18 » апреля 2005 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ

_____Е.Н.Рузаев
« » 2005 г

«СОГЛАСОВАНО»
Зам.директора по метрологии
ФГУ «Томский ЦСМ»

_____М.М.Чухланцева
« » 2005 г

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

_____В.А.Власов
« » 2005 г

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор
ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____Г.Б.Слепченко
« 18 » апреля 2005 г

ФЕРЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ

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

ООО «ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА «ЮМХ»

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ
_____В.А.Власов
«____» _____2005 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор
ООО «ВНПФ «ЮМХ»
_____ Г.Б.Слепченко
« 18 » апреля 2005 г.

МУ 08-47/178
(по реестру аккредитованной метрологической службы)

ВОДЫ ПИТЬЕВЫЕ, МИНЕРАЛЬНЫЕ, ПРИРОДНЫЕ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРАТ-ИОНОВ

«СОГЛАСОВАНО»
Метролог метрологической
службы ТПУ
_____Н.П.Пикула
« 18 » апреля 2005 г

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08-47/178) устанавливает методику выполнения измерений массовых концентраций нитрат-ионов методом катодной вольтамперометрии в пробах вод питьевых, минеральных, природных подземных и поверхностных вод.

Химические помехи, влияющие на результаты определения массовой концентрации нитрат-ионов, устраняют путем разбавления пробы.

Методика применяется для выполнения измерений при определении массовой концентрации нитрат-ионов в диапазонах, указанных в таблице 1.

Если концентрация элемента в пробе выходит за верхнюю границу диапазонов определяемых концентраций, допускается разбавление подготовленной к измерению пробы. Разбавление пробы проводят в соответствии с таблицей 2.

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 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 4165-78 Реактивы. Медь сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4166-76 Реактивы. Натрий сернокислый безводный. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

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

ГОСТ 4217-77 Реактивы. Калий азотнокислый. 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 10054-82 Шкурка шлифовальная бумажная водостойкая. Технические условия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

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

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

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

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

ГОСТ 17435-72 Линейки чертежные. Технические условия

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

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

ГОСТ 20490-75 Реактивы. Калий 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 29228-91 (ИСО 835-2-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания

ГОСТ Р 51232-98 Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества

ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ Р 51593-2000 Вода питьевая. Отбор проб

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

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

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

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

3.1 Методика выполнения измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 - Диапазоны измерений, относительные значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости методики выполнения измерений массовых концентраций нитрат-ионов при доверительной вероятности P= 0,95

Компонент	Объект анализа	Диапазон концентраций, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Нитрат-ион	*Вода природная*	От 0,3 до 1,0 включ.	12	17	35
		Св. 1,0 до 10,0 включ.	9	15	30
		Св. 10,0 до 500 включ	8	12	25
	Вода питьевая	От 0,2 до 2,0 включ.	12	15	30
		Св. 2,0 до 5,0 включ.	8	10	20

3.2 Значения показателя точности методики используют:

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

4 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

4.1 Измерение массовой концентрации нитрат-ионов выполняют методом катодной вольтамперометрии (ВА) в пробах вод питьевых, минеральных, природных подземных и поверхностных вод без предварительной подготовки после соответствующего разбавления проб бидистиллированной водой.

Разбавление анализируемых проб вод необходимо:

- для проведения измерений в области линейной зависимости тока от концентрации, находящейся в пределах от 0,3 до 5,0 мг/дм^3;
- для устранения влияния солевого состава пробы и присутствующих в ней органических веществ.

4.2 Метод ВА-измерений основан на способности нитрат-ионов восстанавливаться на поверхности медно-графитового электрода, формируемого в режиме «*in situ*», для чего в исследуемый раствор вводят катионы меди (2+). Накопление медной пленки проводят при заданном потенциале электролиза, равном минус 1,0 В относительно хлорсеребряного электрода в течение 15 с. Аналитический сигнал нитрат-иона регистрируют при линейном изменении потенциала от минус 0,3 В до минус 0,9 В со скоростью 15 мВ/с в режиме первой производной. Потенциал максимума катодного пика нитрат-иона на фоне сульфата натрия равен минус (0,60 $\pm$ 0,15) В.

4.3 Алгоритм проведения измерения массовой концентрации нитрат-ионов в пробах воды приведен на рисунке 1.

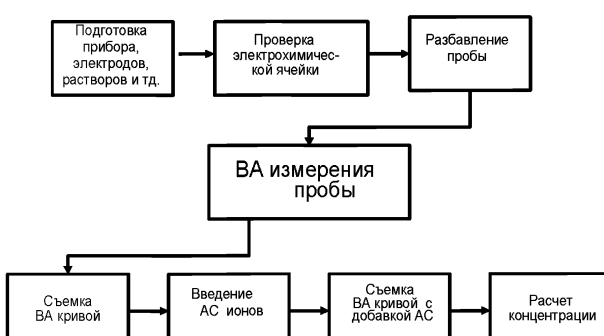


Рисунок 1. ВА измерения при анализе проб

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ИЗМЕРЕНИЙ

5.1 Условия безопасного проведения работ

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

5.1.2 Электробезопасность при работе с электроустановками - по ГОСТ 12.1.019.

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

5.2 Требования к квалификации исполнителя

К выполнению измерений и обработке результатов по данной методике допускают лиц, владеющих техникой ВА метода анализа и изучивших инструкцию по эксплуатации полярографа или вольтамперометрического анализатора.

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Общие требования к отбору проб по ГОСТ Р 51232-98, ГОСТ Р 51592-2000. Отбор проб питьевой воды производится по ГОСТ Р 51593-2000.

Объем пробы воды для определения содержания нитрат-ионов должен быть не менее 100 $см^3$. Отобранную пробу помещают в стеклянную или полимерную тару, консервируют, добавляя на 1 $дм^3$ исследуемой воды 1 $см^3$ концентрированной серной кислоты, охлаждают до температуры 2 – 5 ^{o}C. Пробу необходимо проанализировать в течение суток.

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

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

7.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование

7.1.1 Серийный полярограф (РА-2, ПУ-1 и др.) [1] в комплекте с двухкоординатным самописцем [2] и цифровым вольтметром типа Ф-203 [3],

или комплекс аналитический вольтамперометрический СТА [4] в комплекте с IBM-совместимым компьютером (***приложение Б***)

Допускается использовать другое оборудование и приборы, позволяющие воспроизводить метрологические характеристики, указан-

ные в данной методике.

7.1.2 Электрохимическая ячейка, в состав которой входят:

- индикаторный электрод – графитовый торцевой электрод, импрегнированный парафином, с рабочей поверхностью площадью 0,3 – 0,5 $см^2$;
- электрод сравнения - хлорсеребряный с сопротивлением не более 3,0 кОм, заполненный раствором хлорида калия концентрации 1 $моль/дм^3$;
- вспомогательный электрод - хлорсеребряный с сопротивлением не более 3,0 кОм, заполненный раствором хлорида калия концентрации 1 $моль/дм^3$;
- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 – 25 $см^3$.

7.1.3 Редуктор по ГОСТ 5381 с манометром (250 ± 1) атм. по ГОСТ 8625.

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

7.1.5 Дозаторы типа ДП-1-50 или ДП-1-200 или ДП-1-1000 с дискретностью установки доз 1,0 или 2,0 мкл [5].

7.1.6 Шланги полиэтиленовые для подвода газа к ячейке.

7.1.8 Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 ^{0}С до 150 ^{0}С с погрешностью ± 5 ^{0}С.

7.1.9 Муфельная печь типа ПМ-8 или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 ^{0}С до 600 ^{0}С с погрешностью ± 25 ^{0}С;

- или комплекс пробоподготовки “Темос-Экспресс” с диапазоном рабочих температур от 50 ^{0}С до 650 ^{0}С с погрешностью ± 10 ^{0}С;

7.1.11 Щипцы тигельные [6].

7.1.12 Линейка чертежная мерительная по ГОСТ 17435.

7.1.13 Аппарат для дистилляции воды АСД-4 по ГОСТ 15150.

7.1.14 Аппарат для бидистилляции воды [7].

7.2 Посуда

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

7.2.2 Посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы наливные вместимостью 25,0, 50,0, 100,0 500,0 и 1000,0 $см^3$; цилиндры вместимостью 10,0 $см^3$ или пробирки мерные вместимостью 10,0; 15,0 $см^3$.

7.2.3 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

7.2.4 Эксикатор по ГОСТ 25336.

7.2.5 Стаканчики из промышленного кварцевого стекла марок КИ, КВ объемом 20,0 - 25,0 $см^3$.

7.3 Реактивы и материалы

7.3.1 Государственные стандартные образцы состава растворов нитрат-ионов с погрешностью не более 1 % отн. при P = 0,95.

Например: стандартные образцы: состава раствора нитрат-ионов

- ГСО 6094-91 концентрации 1,0 мг/см^3 (1000 мг/дм^3);
- ГСО 6696-93 концентрации 1,0 мг/см^3;
- ГСО 7258-96 концентрации 1,0 мг/см^3;
- ГСО 7479-98 концентрации 1,0 мг/см^3;
- ГСО 7258-96 концентрации 1,0 мг/см^3 ;
- ГСО 7820-2000 концентрации 1,0 мг/см^3.

7.3.2 Калий азотнокислый по ГОСТ 4217

7.3.3 Медь сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165.

7.3.4 Натрий сернокислый по ГОСТ 4166

7.3.5 Кислота серная концентрированная по ГОСТ 14262 или по ГОСТ 4204.

7.3.6 Кислота аскорбиновая (фарм.) [8]

7.3.7 Хлороформ [9]

7.3.8 Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156.

7.3.9 Вода бидистиллированная [10] или дистиллированная по ГОСТ 6709, перегнанная в присутствии серной кислоты и перманганата калия (0,5 см^3 концентрированной серной кислоты и 3 см^3 3%-ного раствора $KMnO_4$ на 1 дм^3 воды).

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

7.3.11 Калий хлористый [11].

7.3.12 Бумага индикаторная универсальная [12].

7.3.13 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

7.3.14 Бумага масштабно-координатная.

Все реактивы должны быть квалификации ОСЧ или ХЧ и не содержать примесей нитратов (кроме 7.3.2). Реактив по 7.3.2 применяют при отсутствии стандартных образцов.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

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

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

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Подготовка приборов к работе

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

9.1.1 При использовании серийных полярографов устанавливают следующий режим работы:

Режим работы прибора	*Нитрат-ион*
- система измерений	трехэлектродная
- вид развертки	катодная
- режим регистрации вольтамперограмм	постоянно-токовый 1 производная
- поляризующее напряжение для формирования медно-графитового электрода, В	минус 1,0
- время формирования медно-графитового электрода, с	15
- время выдержки при Е=0,05 В, с	1
- потенциал начала регистрации вольтамперной кривой, В	минус 0,3
- конечный потенциал развертки, В	минус 0,9
- потенциал очистки электрода, В	плюс 0,1
- время очистки, с	20
- скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	15
- чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы (А/мм)	(1 - 10) 10^{-9} (в зависимости от содержания нитрат-ионов в анализируемой пробе)

9.1.2 Режим работы вольтамперометрического комплекса СТА устанавливают согласно приложению Б.

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

9.2 Подготовка лабораторной посуды

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

Кварцевые стаканчики протирают влажной 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 ^{0}С - 350 ^{0}С. После полного прекращения выделения паров серной кислоты со стенок стаканчиков, их прокаливают при температуре 500 ^{0}С в течение 30 мин в муфельной печи или комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при закрытой крышке).

Сменные кварцевые стаканчики хранят в эксикаторе.

9.3 Подготовка индикаторного электрода и электрода сравнения

9.3.1 *Подготовка к работе индикаторного электрода*

Рабочую поверхность торцевого графитового электрода (ГЭ) последовательно обрабатывают на шлифовальной шкурке зернистостью 40 мкм, 20 мкм, 2 мкм. Промывают бидистиллированной водой и полируют на фильтровальной бумаге, затем обезжиривают электрохимической очисткой. Для этого стаканчик (бюкс) с раствором серной кислоты концентрации 0,1 моль/$дм^3$ (около 10 $см^3$) помещают в электрохимическую ячейку, опускают в раствор индикаторный электрод, электрод сравнения и вспомогательный электрод, подключают их к соответствующим клеммам прибора. Включают газ и пропускают его через раствор в течение 60 с. Затем проводят катодную (при потенциале минус 1,0 В) и анодную (при потенциале плюс 1,0 В) поляризацию попеременно через 1 – 2 с в течение 60 с. Ополаскивают рабочую поверхность электрода бидистиллированной водой.

После выполнения измерений ГЭ ополаскивают бидистиллированной водой и хранят в сухом виде.

9.3.2 *Подготовка к работе электрода сравнения и вспомогательного электрода*

Электрод сравнения и вспомогательный электрод заполняют раствором хлорида калия концентрации 1,0 моль/$дм^3$, закрывают пробкой отверстие и выдерживают не менее 2-х ч для установления равновесного значения потенциала при первом заполнении.

После проведения анализа электроды хранят в растворе хлорида калия концентрации 1,0 моль/$дм^3$.

9.4 Приготовление растворов

9.4.1 Основные растворы, содержащие 1000,0 мг/дм^3 нитрат-ионов готовят одним из двух способов:

а) Использование государственных стандартных образцов состава растворов нитрат-ионов с аттестованными концентрациями элементов 1000,0 мг/дм^3 (1,0 мг/см^3)

Основной раствор, содержащий 1000,0 мг/дм^3 нитрат-ионов, является одновременно аттестованной смесью (АС) нитрат-ионов.

б) Приготовление из соли калия азотнокислого (по ГОСТ 4212)

На аналитических весах берут навеску калия азотнокислого массой (0,1628 ±0,0001) г, переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды, добавляют 0,1 см^3 хлороформа и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Погрешность приготовления данного раствора не превышает 3% отн..

Основные растворы (ОР) устойчивы в течение трех месяцев.

9.4.2 Раствор серной кислоты концентрации 1 моль/дм^3

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

9.4.3 Раствор сульфата меди концентрации 0,05 моль/дм^3

Навеску сульфата меди пятиводного массой (1,25 ± 0,01) г помещают в колбу вместимостью 100,0 см^3 , растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды, вносят 5,0 см^3 раствора серной кислоты концентрации 1 моль/ дм^3 и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.4 Раствор хлорида калия концентрации 1,0 моль/дм^3

Навеску хлорида калия массой (7,46 ± 0,01) г помещают в колбу вместимостью 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Выполнение измерений с использованием аналитического вольтамперометрического комплекса СТА проводят по *приложению Б.*

При выполнении ВА измерений массовой концентрации нитрат-ионов в анализируемой пробе воды выполняют следующие операции:

- проверку электрохимической ячейки, фонового электролита, электродов на чистоту;
- регистрацию вольтамперограммы – аналитического сигнала (I_1) нитрат-иона в растворе подготовленной пробы;
- регистрацию вольтамперограмм – аналитического сигнала (I_2) нитрат-иона в растворе с введенной добавкой АС нитрат-ионов.

При выполнении измерений для определения массовой концентрации нитрат-ионов в ***пробах питьевых, минеральных лечебно-столовых, минеральных природных вод*** используют:

- индикаторный электрод – графитовый
- электрод сравнения – хлорсеребряный в растворе хлорида калия концентрации 1 моль/дм^3;
- вспомогательный электрод хлорсеребряный в растворе хлорида калия концентрации 1 моль/дм^3;
- фоновый электролит: сульфата натрия концентрации 0,1 моль/дм^3; сульфата меди концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3; серной кислоты 0,01 моль/дм^3; аскорбиновая кислота.

Полярограф или анализатор предварительно готовят по 9.1.1.

10.1 Проверка стаканчиков, фонового электролита и электрода на чистоту

10.1.1 В кварцевый стаканчик вместимостью 20 – 25 см^3, подготовленный по 9.2.1, добавляют 10,0 см^3 бидистиллированной воды, вносят примерно 10 мг сульфата натрия, 0,1 см^3 раствора серной кислоты концентрации 1 моль/дм^3, 0,1 см^3 раствора сульфата меди концентрации 0,05 моль/дм^3 и примерно 10 мг аскорбиновой кислоты.

10.1.2 Опускают в раствор индикаторный электрод (катод) и электрод сравнения (анод) и вспомогательный электрод. Подключают к прибору систему электродов.

10.1.3 Устанавливают чувствительность прибора, равную $4 \cdot 10^{-9}$ А/мм и время электронакопления медной пленки, равное 15 с.

10.1.4 Включают газ и перемешивают им раствор в течение 120 с.

10.1.5 Проводят процесс электронакопления медной пленки из фонового электролита в течение 15 с при заданной чувствительности полярографа при потенциале минус 1,0 В при перемешивании раствора инертным газом.

10.1.6 По окончании электронакопления отключают газ, выдерживают индикаторный электрод при потенциале плюс 0,05 В в течение 1 с и начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от минус 0,3 В до минус 0,9 В.

10.1.7 Проводят растворение медной пленки с поверхности графитового электрода при потенциале плюс 0,1 В в течение 20 с при перемешивании раствора газом.

10.1.8 Операции по 10.1.5 - 10.1.7 повторяют три раза.

10.1.9 При наличии на вольтамперограмме аналитических сигналов определяемых элементов высотой менее 2 мм, стаканчик, фоновый электролит и индикаторный электрод считают готовыми к проведению анализа. В противном случае проводят очистку электрода или стаканчика и повторяют операции по10.1.1 - 10.1.8.

10.1.10 Отключают электроды от прибора.

10.2 Анализ пробы

10.2.1 В стаканчик с фоновым электролитом, проверенным на чистоту по 10.1 вносят анализируемую пробу согласно таблице 2

Таблица 2 Рекомендуемое разбавление пробы воды для измерения массовой концентрации нитрат-ионов

Поддиапазоны измеряемых концентраций нитрат-ионов мг/дм^3	Степень разбавления пробы	Объем анализируемой пробы воды, см^3 *
0,3 - 20	1 : 5	2
20 -100	1 : 10	1
100 - 200	1 : 20	0,5
200 - 500	1 : 100	0,1
* - для анализа пробу воды помещают в стаканчик и доводят объем до 10 см^3 раствором фонового электролита		

10.2.2 Стаканчик с анализируемым раствором помещают в электрохимическую ячейку.

10.2.3 Повторяют последовательно операции по 10.1.2 - 10.1.7.

10.2.4 Операции по 10.1.5 - 10.1.7 повторяют 3 раза .

10.2.5 Измеряют мерительной линейкой высоту катодного пика нитрат-ионов.

10.2.6 В стаканчик с анализируемым раствором с помощью пипетки или дозатора вносят добавку АС нитрат-ионов концентрации 1000 мг/дм^3 объемом 0,02 см^3 (Высота пика должна увеличится не менее, чем в два раза, таким образом, измерение проводится в области линейной зависимости тока от концентрации, находящейся в пределах от 0,3 до 5,0 мг/дм^3).

10.2.7 Проводят процесс электронакопления и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой АС по 10.1.5 - 10.1.7 три раза в тех же условиях, что и анализируемая проба.

10.2.8 Измеряют высоту катодного пика нитрат-ионов в пробе с добавками АС.

10.2.9 Выливают содержимое стаканчика.

10.2.10 Промывают стаканчик по 9.2.1.

10.2.11 Операции по 10.2.1 - 10.2.10 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб и для холостой пробы в одинаковых условиях.

11 ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРАТ-ИОНОВ В АНАЛИЗИРУЕМОЙ ПРОБЕ

При использовании вольтамперометрического анализатора в комплекте с компьютером регистрацию и обработку результатов измерений аналитических сигналов и расчет массовых концентраций нитрат-ионов в пробе (мг/дм^3) выполняет система сбора и обработки данных анализатора.

При использовании полярографов в комплекте с самописцем обработку результатов измерений аналитических сигналов (высот катодных пиков нитрат-ионов), расчет концентраций в анализируемой пробе проводят следующим образом:

10.1 Расчет массовой концентрации нитрат-ионов в пробе

11.1.1 Рассчитывают среднее арифметическое высоты пика нитрат-ионов (I_1) не менее чем из трех значений воспроизводимых аналитических сигналов, полученных при регистрации вольтамперограмм пробы.

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

11.1.2 Вычисляют массовую концентрацию нитрат-ионов (X_1, мг/дм^3) в пробе по формуле (1):

$$X_1 = \frac{I_1 \cdot C_Д \cdot V_Д}{I_2 - I_1 \cdot V_{пр}} \quad (1)$$

где: X_1 - содержание нитрат-ионов в анализируемой пробе, мг/дм^3;

$C_Д$ - концентрация аттестованной смеси раствора нитрат-ионов, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

$V_Д$ - объем добавки АС нитрат-ионов, см^3;

I_1 - величина максимального анодного тока нитрат-ионов в анализируемой пробе, мм;

I_2 - величина максимального анодного тока нитрат-ионов в пробе с добавкой АС, мм;

$V_{пр}$ - объем анализируемой пробы, см^3.

11.1.3 Аналогичные вычисления по 11.1.1 - 11.1.2 проводят для второй параллельной анализируемой пробы

11.2 Проверка приемлемости результатов измерений

11.2.1 Проверяют приемлемость полученных результатов параллельных определений. Расхождение между полученными результатами двух параллельных анализируемых проб не должно превышать предела повторяемости *r*. Значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений приведено в таблице 5.

Таблица 5 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Компонент	Объект анализа	Диапазон концентраций, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), r^*
Нитрат-ион	*Вода природная*	От 0,3 до 1,0 включ.	$0{,}34 \cdot \overline{X}$	$0{,}43 \cdot \overline{X}$
		Св. 1,0 до 10,0 включ.	$0{,}25 \cdot \overline{X}$	$0{,}32 \cdot \overline{X}$
		Св. 10,0 до 500 включ	$0{,}22 \cdot \overline{X}$	$0{,}29 \cdot \overline{X}$
	Вода питьевая	От 0,2 до 2,0 включ.	$0{,}34 \cdot \overline{X}$	$0{,}43 \cdot \overline{X}$
		Св. 2,0 до 5,0 включ.	$0{,}22 \cdot \overline{X}$	$0{,}29 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации нитрат-ионов				

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

$$\left|X' - X''\right| \le r \,. \qquad (2)$$

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

$$\overline{X} = \frac{X' + X''}{2} \,. \qquad (3)$$

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

11.2.2 При превышении предела повторяемости (*r*) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом размах ($X_{max} - X_{min}$) результатов четырех параллельных определений равен или меньше предела повторяемости r^*, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значения предела повторяемости (r^*) для четырех результатов параллельных определений приведены в таблице 5.

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

$\overline{X} \pm \Delta$, мг/дм^3, P=0,95,

или $\overline{X} \pm \Delta_Л$, мг/дм^3, P=0,95, при условии $\Delta_Л \leq \Delta$,

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

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

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

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

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

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

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений по разделам 12.3 и 12.4 настоящего документа.

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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

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

13.2 Оперативный контроль процедуры анализа (выполнения измерений) проводят

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

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

Оперативный контроль процедуры анализа проводят по МИ 2335-2003 [13] или по приложению А настоящего документа на методику.

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

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

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

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

13.5 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля ста-

бильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

14 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ДВУХ ЛАБОРАТОРИЙ

14.1 Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости (в двух лабораториях, m=2), проводят с учетом требований 5.3.2.1 ГОСТ Р ИСО 5725-6 по отношению к пределу воспроизводимости, приведенному в таблице 5, 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 6.

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

Таблица 6 - Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Компонент	Объект анализа	Диапазон концентраций, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Нитрат-ион	*Вода природная*	От 0,3 до 1,0 включ.	$0{,}48 \cdot \overline{\overline{X}}$
		Св. 1,0 до 10,0 включ.	$0{,}42 \cdot \overline{\overline{X}}$
		Св. 10,0 до 500 включ.	$0{,}34 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Вода питьевая	От 0,2 до 2,0 включ.	$0{,}42 \cdot \overline{\overline{X}}$
		Св. 2,0 до 5,0 включ.	$0{,}28 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях.			

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа

А.1 Общие положения

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

А.1.2 Роль средств контроля выполняют:

- образцы для контроля (АС по МИ 2334-2002 [14]);
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента;
- рабочие пробы стабильного состава.

А.1.3 Схема оперативного контроля процедуры анализа предусматривает:

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

А.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости результатов контрольных измерений

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

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

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

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

Проверяют условие

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

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 воды для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения измерений. Отобранный объем делят на две части и анализируют в соответствии с требованиями настоящего стандарта в условиях внутрилабораторной прецизионности или различными операторами, или в различное время или с использованием различных средств измерений и т.д., при соблюдении условий и сроков хранения проб. Получают соответственно $\overline{X_1}$ и $\overline{X_2}$, мг/дм^3.

А.3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры

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

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

$$R_{\text{Л}} = 0{,}84 \cdot R = 0{,}28 \cdot \overline{\overline{X}}, \tag{А.4}$$

где R – значение предела воспроизводимости, приведенное в таблице 6,

$\overline{\overline{X}}$ - 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

$$R_{\text{ЛК}} \le R_{\text{Л}}. \tag{А.5}$$

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

При невыполнении условия (А.5) измерения повторяют.

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

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

А.4.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_K с нормативом контроля $K_Д$.

А.4.2 Результат контрольной процедуры K_K рассчитывают по формуле:

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

где $\overline{X}^{/}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации нитрат-ионов в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости *r*. Значение *r* приведено в таблице 5.

$\overline{X}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации нитрат-ионов 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 нитрат-ионов в пробе без добавки.

А.4.3 Норматив оперативного контроля Кд рассчитывают по формуле

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

где $\Delta_{л\overline{X}^{/}}$, $\Delta_{л\overline{X}}$, (мг/дм^3) – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации нитрат-ионов в пробе без добавки и в пробе с добавкой соответственно.

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

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

$$K_K \le K_Д . \qquad \text{(А.8)}$$

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 вод с отсутствием или малой концентрацией нитрат-ионов, в которые введена точная концентрация нитрат-ионов (аттестованная характеристика – *С*). Нитрат-ионы концентрации *С* вводят в пробу до начала проведения измерений.

А.5.2 Алгоритм проведения контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_K, равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля – $\overline{X}$ 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 K рассчитывают по формуле:

$$\hat{E} = \Delta_{\hat{E}} = 0{,}84 \cdot \Delta. \qquad \text{(А.10)}$$

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$K_K \le K. \qquad \text{(А.11)}$$

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 ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СТА

Выполнение измерений массовой концентрации нитрат-ионов с использованием анализатора СТА.

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

Б.1 Подготовка электродов и стаканчиков

Б.1.1 Перед анализом каждой пробы проводят электрохимическую обработку поверхности графитовых электродов, предварительно отшлифованных по 9.3.1. Для этого из команды «ВЫБОР» загружают файл «H_2SO_4» со следующими параметрами трассы:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 - Вкл.</td><td colspan="2">2 – Вкл.</td><td>3 - Вкл.</td><td>Тип развертки</td></tr>
<tr><td>Этапы</td><td>Время</td><td>Потенциал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td><td rowspan="6">Ступенчатая
Шаг - 4
Амплитуда - 0
Задержка 1- 5
Задержка 2 - 0
Заполнение - 0
Потенциал-0,0
Iрез = 11 - 12
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>60 с</td><td>0,0</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">60 с
Цикл мс 1: -1,0
200 2 : +1,00</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>0</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>0</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>2 с</td><td>0,00</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="3"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 100 мВ/с</td><td>0,00</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="4">Число циклов – 3
Множитель - 1· 10^{-10} Циклическая–Выкл.
Производная – Вкл. Реверс – Выкл.
Инверсия – Выкл.
Фильтр – 5</td><td colspan="2">Сплайн-разметка Выкл.
Вычитание ФОНа 0%.</td></tr>
<tr><td colspan="6"></td></tr>
</table>

Б.1.2 Стаканчики с раствором серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 объемом около 10 см^3 устанавливают в ячейку анализа-

тора СТА, опускают электроды, запускают команду «ФОН», затем нажимают команду «ПУСК».

После появления в строке «ИНФОРМАЦИЯ» сообщения: «ЗАКОНЧЕНЫ 3 ЦИКЛА ИЗМЕРЕНИЯ», содержимое стаканчиков выливают. Стаканчики ополаскивают 1 - 2 раза бидистиллированной водой.

Б.2 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении массовой концентрации нитрат-ионов

Б.2.1 Для измерения массовой концентрации нитрат-ионов из команды «ВЫБОР» загружают файл «NO3» со следующими параметрами трассы:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 - Вкл.</td><td colspan="2">2 – Вкл.</td><td colspan="2">3 - Вкл.</td><td>Тип развертки</td></tr>
<tr><td>Этапы</td><td>Время</td><td>Потенциал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td><td rowspan="6">Ступенчатая

Шаг - 4
Амплитуда - 0
Задержка 1- 5
Задержка 2 - 0
Заполнение - 0
Потенциал-0,0
I рез = 11 - 12
График разв.
Диапазон 1</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>120 с</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>20 с</td><td>0,100</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">0
Цикл мс 1: 00
0 2 : 00</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>15 с</td><td>-1,0</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>1 с</td><td>0,05</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>2 с</td><td>-0,3</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 15 мВ/с</td><td>-0,9</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="5">Число циклов – 5
Множитель - 1· 10^{-10} Циклическая–Выкл.
Производная – Вкл. Реверс – Выкл.
Инверсия – Вкл.
Фильтр – 30</td><td colspan="2">Сплайн-разметка Выкл.
Вычитание ФОНа 0%.</td></tr>
<tr><td colspan="7">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент NO3
Потенциал -0.55
Зона [+/- мВ] 100</td></tr>
</table>

Б.2.2 1 В кварцевый стаканчик вместимостью 20,0 – 25,0 $см^3$, подготовленный по 9.2.1, добавляют 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды, вносят примерно 10 мг сульфата натрия, 0,1 $см^3$ раствора серной кислоты концентрации 1 моль/$дм^3$, 0,1 $см^3$ раствора сульфата меди концентрации 0,05 моль/$дм^3$ и примерно 10 мг аскорбиновой кислоты.

Б.2.2.2 Стаканчики с полученным раствором фонового электролита помещают в ячейку, опускают электроды, запускают команду " ФОН" и нажимают команду «ПУСК» (см. «Руководство пользователя» команда ФОН).

Б.2.2.3 Снимают 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых», «УСРЕДНЕНИЕ» согласно «Руководства пользователя»).

Б.2.2.4 При наличии на полученной усредненной вольтамперной кривой пика нитрат-ионов содержимое стаканчиков выливают, промывают стаканчики и электроды бидистиллированной водой. Повторяют операции по Б.2.2.1 – Б.2.2.3 до получения фоновой линии без сигнала нитрата.

Б.3 Проверка работы графитовых электродов по контрольной пробе

Проверку работы графитовых электродов (ГЭ) проводят ежедневно перед началом анализов или при неудовлетворительной сходимости результатов анализа.

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

После проведения измерений фоновый электролит из стаканчиков не выливают.

Б.3.2 В проверенные на чистоту (по Б.2) стаканчики с раствором фонового электролита с помощью пипетки или дозатора вносят по 0,02 $см^3$ АС нитрат-ионов концентрации 1000,0 $мг/дм^3$.

Полученный раствор будет являться контрольной пробой с массовой концентрацией нитрат-ионов 2 $мг/дм^3$ при объеме пробы 10 $см^3$.

Б.3.3 Запускают команду «ПРОБА» (см. «Руководство пользователя» команда ПРОБА). В трассе устанавливают время подготовки раствора 0 с. Запускают команду «ПУСК». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых, «УСРЕДНЕНИЕ» согласно «Руководства пользователя»).

Б.3.4 Запускают команду «ДОБАВКА» (см. «Руководство пользователя» команда ДОБАВКА).

Б.3.5 Заполняют таблицу «КОЛИЧЕСТВО», например:

Масса навески	0,00 [г]
Объем пробы	10,00 [$см^3$]
Объем минерализата	10,00 [$см^3$]
Объем аликвоты	10,00 [$см^3$]

ДОБАВКА		
Компонент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
NO_3^-	0,2	100,0

Вносят с помощью пипетки или дозатора АС нитрат-ионов с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерение по добавке, нажав «ПУСК».

Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых, «УСРЕДНЕНИЕ» согласно «Руководства пользователя»).

В результате получают значения концентрации нитрат-ионов для каждой ячейки, которые можно посмотреть в таблице «СОДЕРЖАНИЕ».

Если расхождения между полученными и введенными концентрациями не превышают 20%, графитовые электроды считают пригодными к работе. В противном случае проверку ГЭ повторяют еще раз.

Б.4 Проведение ВА-измерений при определении массовой концентрации нитрат-ионов в пробах воды

Одновременно рекомендуется проводить анализ трех параллельных проб воды в трех стаканчиках.

Б.4.1 В проверенные на чистоту стаканчики (по Б.2) с фоновым электролитом вносят мерной пипеткой или дозатором анализируемую пробу, согласно таблице 2.

Б.4.2 Запускают команду «ПРОБА» (см. «Руководство пользователя» команда ПРОБА). Запускают команду «ПУСК».

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

Б.4.3 Запускают команду «ДОБАВКА» «Руководство пользователя» команда ДОБАВКА)

Б.4.4 Заполняют таблицу «Количество», например:

Масса навески	0,00 [г]	
Объем пробы	1,00 [$см^3$]	
Объем минерализата	1,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	1,00 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Компонент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
NO_3	0,2	100,0

Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС нитрат-ионов концентрации 1000 $мг/дм^3$ объемом 0,02 $см^3$ каждую ячейку и запускают измерение по добавке, нажав "ПУСК". Высота пика должна увеличится не менее, чем в два раза, таким образом, измерение проводится в области линейной зависимости тока от концентрации, находящейся в пределах от 0,3 до 5,0 $мг/дм^3$.

Полученные вольтамперограммы обрабатывают так же, как при измерении пробы по Б.4.2 приложения Б или по «Руководству пользователя».

В результате получают по три значения массовой концентрации нитрат-ионов в параллельных пробах воды, которые можно просмотреть в таблице «СОДЕРЖАНИЕ» и занести в «АРХИВ» (см. «Руководство пользователя»).

В.4.5 После проведения измерений электроды обрабатывают по Б.1 приложения, стаканчики промывают по 9.2 методики.

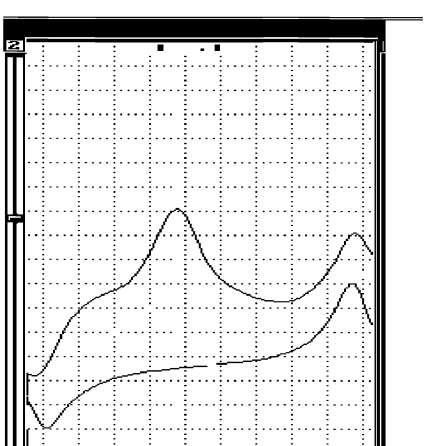


Рисунок 1. Вольтамперограммы восстановления нитрат-ионов на медно-графитовом электроде на фоне сульфата натрия:
1 - фоновый электролит;
2 – проба;
3 – проба с добавкой АС нитрат-ионов.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(Информационное)

Библиография

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

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

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

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

[5] ТУ 64-1-3329-81 Дозатор пипеточный. Технические условия

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

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

[8] Р 73.941.9 Кислота аскорбиновая.

[9] ТУ 6-09-4263-76 Хлороформ. Технические условия

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

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

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

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

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

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Каминская О.В. - научный сотрудник лаборатории микропримесей Томского политехнического университета (ТПУ), ООО «ВНП Ф ЮМХ»;

Филичкина О.Г. - научный сотрудник лаборатории микропримесей Томского политехнического университета (ТПУ) ООО «ВНП Ф ЮМХ»;

Захарова Э.А. - к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории микропримесей ТПУ, ООО «ВНП Ф ЮМХ»

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

ИНСТРУКЦИЯ

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

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

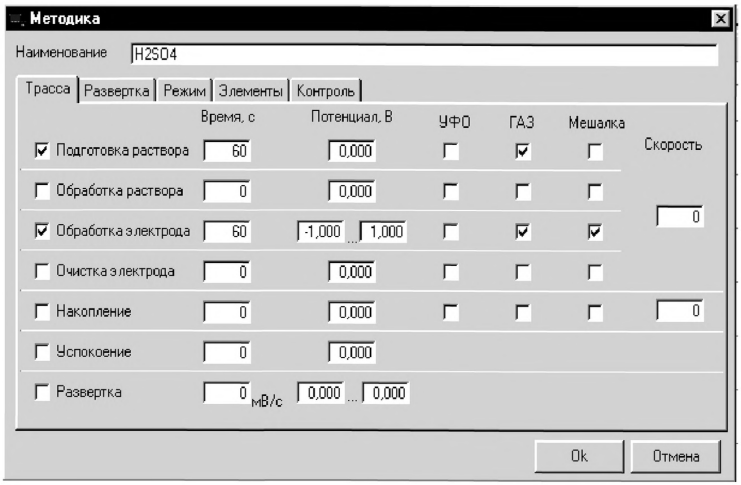
Подготовка электродов и стаканчиков

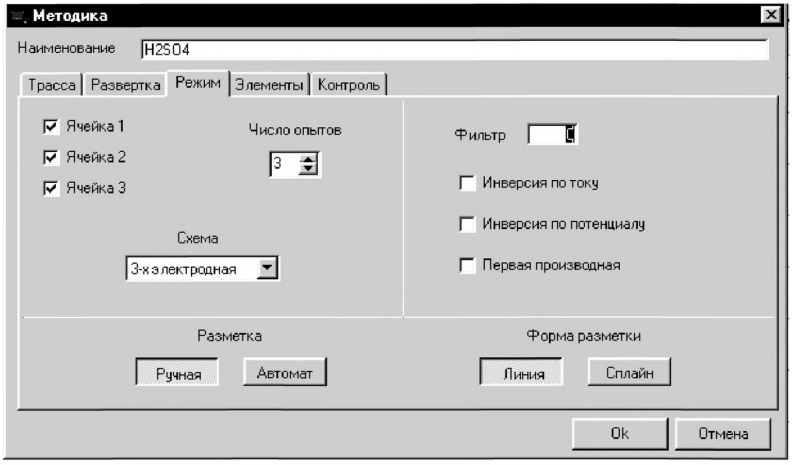
Перед анализом каждой пробы проводят электрохимическую обработку поверхности графитовых электродов, предварительно отшлифованных по 9.3.1 МКХА МУ 08-47/178.

Для этого загружают созданную заранее методику или создают новую.

Для загрузки существующей методики в главном меню выбирают пункт **МЕТОДИКА/ ОТКРЫТЬ.** В окне выбора файла выбирают необходимый файл методики и нажимают кнопку **ОТКРЫТЬ ФАЙЛ «H_2SO_4».**

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





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».

Стаканчики с раствором серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 объемом около 10 см^3 устанавливают в ячейку анализатора СТА, опускают электроды, нажимают кнопку **«Запуск подготовки раствора».**

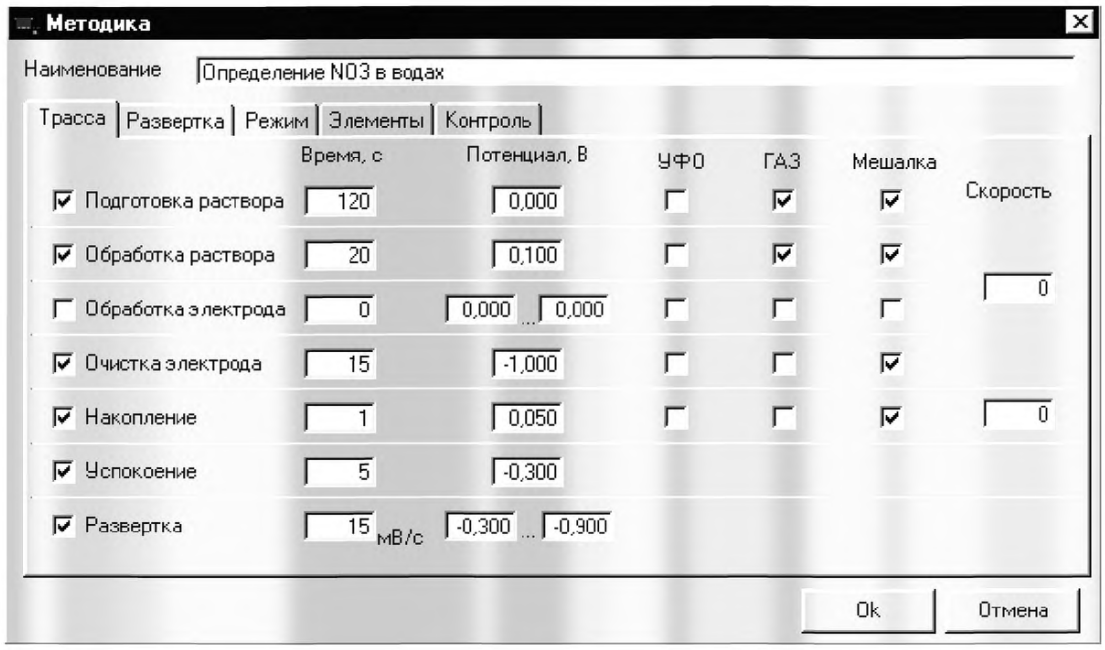
После завершения трех циклов обработки содержимое стаканчиков выливают. Стаканчики ополаскивают 1 - 2 раза бидистиллированной водой.

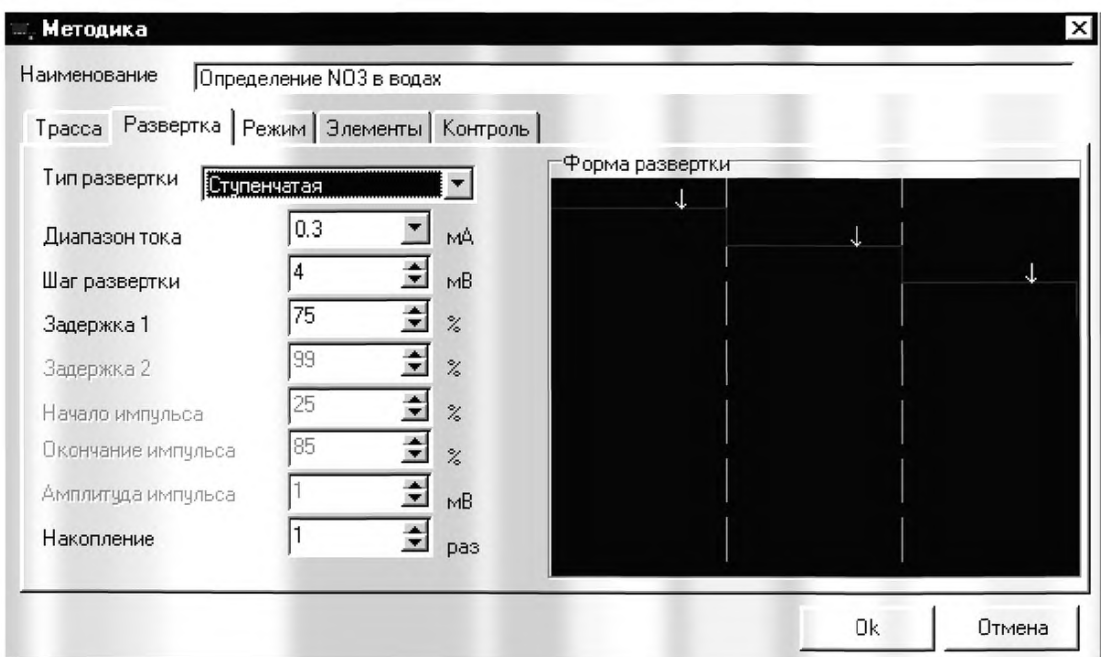
Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении массовой концентрации нитрат-ионов

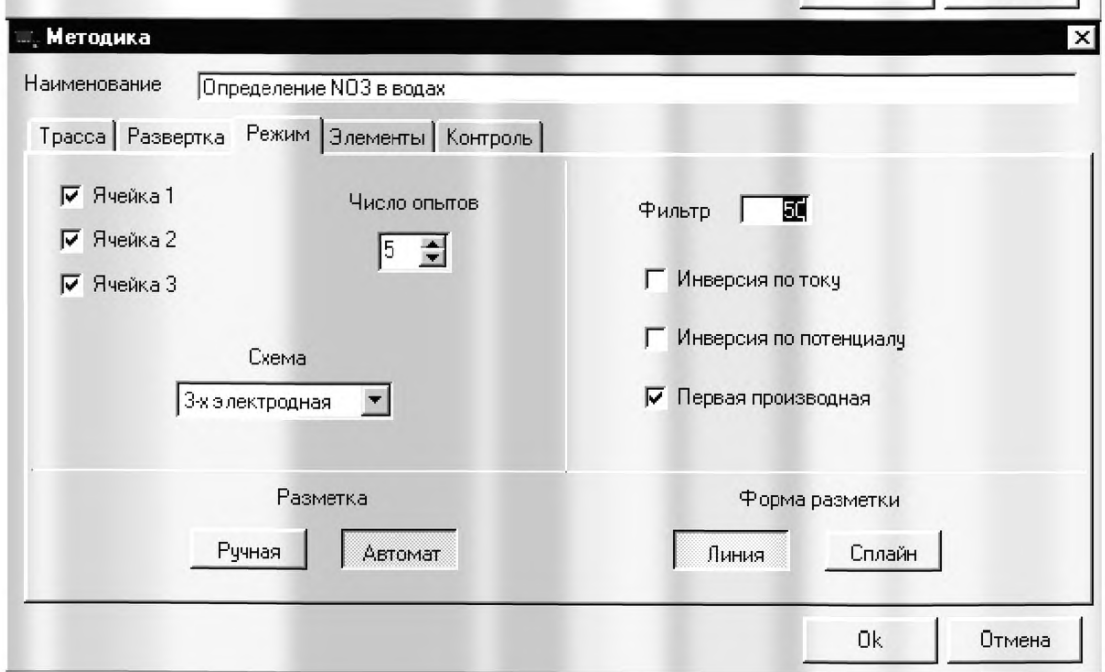
Для загрузки существующей методики в главном меню выбирают пункт **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ.** В окне выбора файла выбирают необходимый файл методики и нажимают кнопку **ОТКРЫТЬ ФАЙЛ** («Определение NO_3^- в водах»).

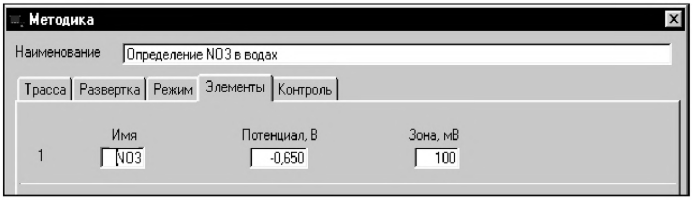
Создание новой методики (см. раздел 3.1 «Руководства пользователя».)

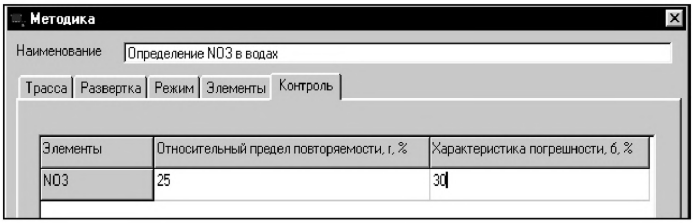
В главном меню выбирают пункт **МЕТОДИКА / НОВАЯ.** В окно редактирования вводят параметры для определения нитрат-ионов согласно методике проведения количественного химического анализа.


Методика
Наименование
Определение NO3 в водах
Трасса
Развертка
Режим
Элементы
Контроль
Время, с
Потенциал, В
УФО
ГАЗ
Мешалка
Скорость
Подготовка раствора
120
0,000
Обработка раствора
20
0,100
Обработка электрода
0
0,000
0,000
Очистка электрода
15
-1,000
Накопление
1
0,050
Успокоение
5
-0,300
Развертка
15
мВ/с
-0,300
-0,900
0
0
Ok
Отмена


Методика
Наименование
Определение NO3 в водах
Трасса
Развертка
Режим
Элементы
Контроль
Тип развертки
Ступенчатая
Диапазон тока
0.3
мА
Шаг развертки
4
мВ
Задержка 1
75
%
Задержка 2
99
%
Начало импульса
25
%
Окончание импульса
85
%
Амплитуда импульса
1
мВ
Накопление
1
раз
Форма развертки
Ok
Отмена


Методика
Наименование
Определение NO3 в водах
Трасса
Развертка
Режим
Элементы
Контроль
Ячейка 1
Ячейка 2
Ячейка 3
Число опытов
5
Фильтр
Инверсия по току
Инверсия по потенциалу
Первая производная
Схема
3-х электродная
Разметка
Ручная
Автомат
Форма разметки
Линия
Сплайн
Ok
Отмена





Сохраняют методику в виде файла: в команде главного меню или панели управления выбирают команду **СОХРАНИТЬ МЕТОДИКУ,** вводят имя файла **«Определение нитрат-ионов в водах»** и нажимают кнопку «Сохранить» (См. «Руководство пользователя», раздел 3.3).

Примечание: В закладке «Контроль» значения относительного предела повторяемости *r* и характеристики погрешности δ вносят в соответствии с диапазонами измерений (таблицы 1, 2)

В кварцевый стаканчик вместимостью 20,0 – 25,0 см^3, подготовленный по 9.2.1, добавляют 10,0 см^3 бидистиллированной воды, вносят примерно 10 мг сульфата натрия, 0,1 см^3 раствора серной кислоты концентрации 1 моль/дм^3, 0,1 см^3 раствора сульфата меди концентрации 0,05 моль/дм^3 и примерно 10 мг аскорбиновой кислоты.

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 пика нитрат-иона содержимое стаканчиков выливают, промывают стаканчики и электроды бидистиллированной водой. Повторяют операции до получения фоновой линии без сигнала нитрата.

Проверка работы графитовых электродов по контрольной пробе

Проверку работы графитовых электродов (ГЭ) проводят ежедневно перед началом анализов или при неудовлетворительной сходимости результатов анализа.

Проводят проверку стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту. После проведения измерений фоновый электролит из стаканчиков не выливают.

В проверенные на чистоту стаканчики с раствором фонового электролита с помощью пипетки или дозатора вносят по 0,02 см^3 АС нитрат-ионов концентрации 1000,0 мг/дм^3.

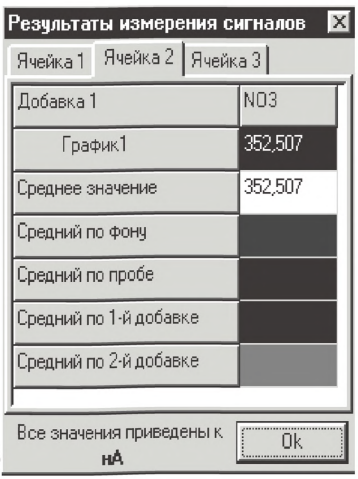
Полученный раствор будет являться контрольной пробой с массовой концентрацией нитрат-ионов 2 мг/дм^3 при объеме пробы 10 см^3.

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

В трассе убирают «галочку» на этапе «Подготовка раствора». 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»).

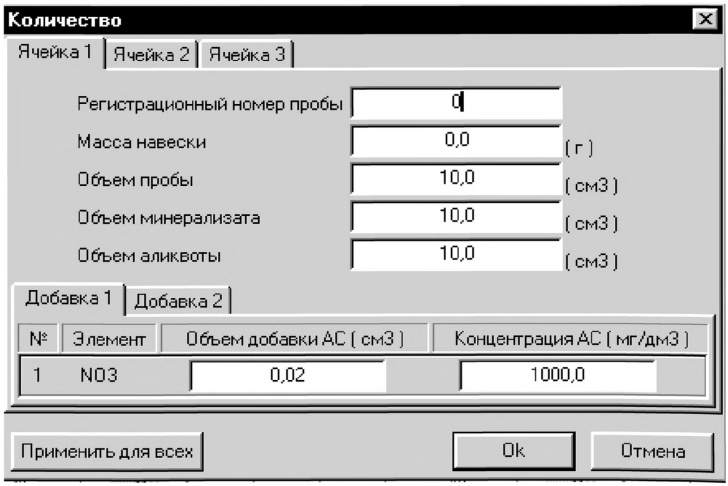
Измерение пробы с добавкой (см. «Руководство пользователя», раздел 4.7 «Запуск анализа добавки»).

Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС нитрат-ионов с такими же параметрами в каждую ячейку. Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку аналогично.

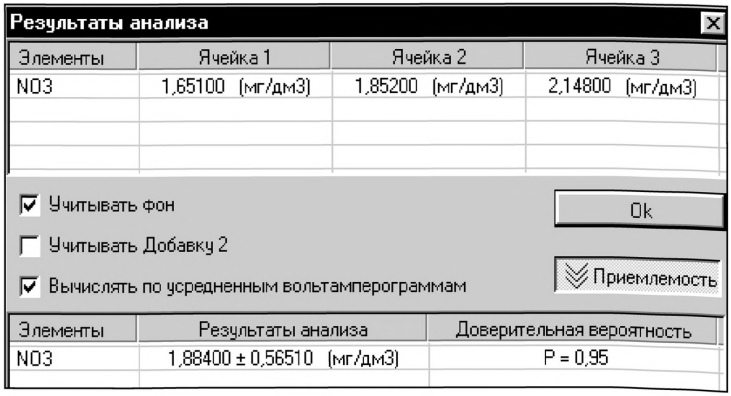


В окне **«Результаты измерения сигналов»** отображаются результаты разметки для всех типов вольтамперограмм:

Расчет массовой концентрации нитрат-ионов 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 расхождения между полученными и введенными концентрациями не превышают 20 %, графитовые электроды считают пригодными к работе. В противном случае проверку графитовых электродов следует повторить еще раз.

Проведение ВА измерений при определении массовой концентрации нитрат-ионов в пробах воды

Одновременно рекомендуется проводить анализ трех параллельных проб воды в трех стаканчиках.

В проверенные на чистоту стаканчики с фоновым электролитом вносят мерной пипеткой или дозатором аликвотную часть анализируемой пробы, согласно таблице 2.

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»).

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

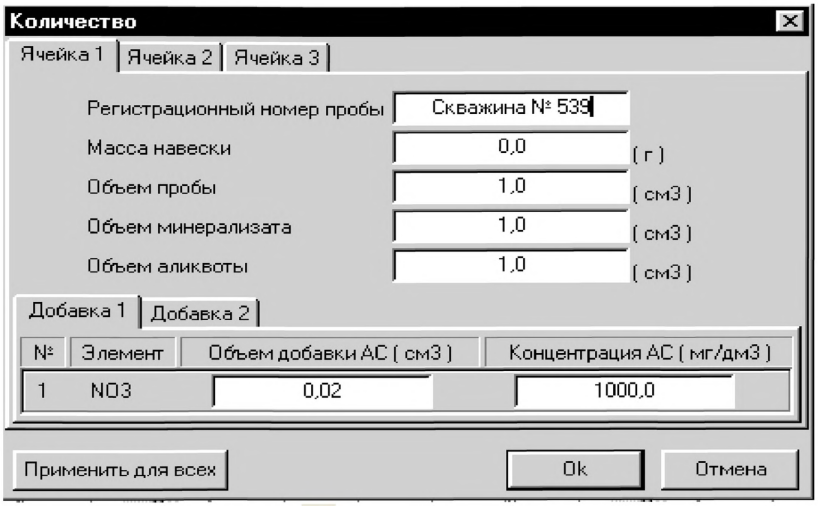
Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку АС нитрат-ионов концентрации 1000 мг/дм^3 объемом 0,02 см^3 каждую ячейку и запускают измерение по добавке, нажав "ПУСК". Высота пика должна увеличится не менее, чем в два раза, таким образом, измерение проводится в области линейной зависимости тока от концентрации, находящейся в пределах от 0,5 до 5,0 мг/дм^3.

Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку аналогично В.4.2.

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

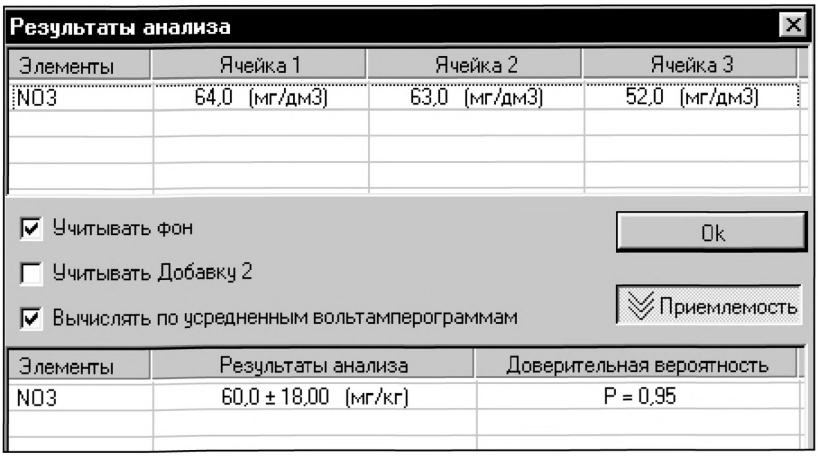
Вычисление массовой концентрации нитрат-ионов.

Заполняют таблицу «Количество»., например:



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

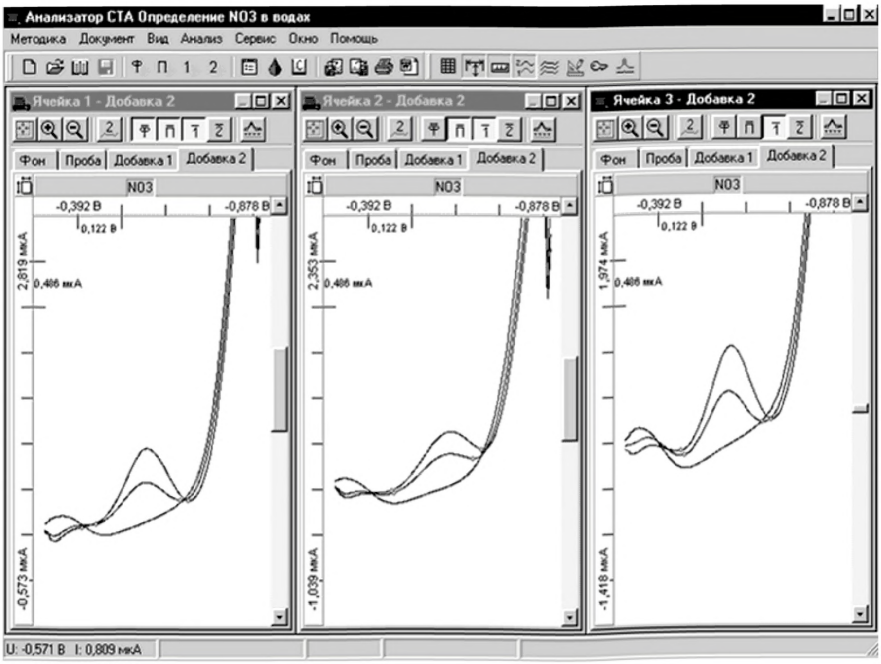
В таблице представлены значения массовых концентраций нитрат-ионов для каждой из параллельных проб. Нажимают кнопку [Приемлемость], в случае, когда результаты измерений параллельных проб приемлемы, вычисляется среднее арифметическое значение, которое принимают за результат анализа.



Создание 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).



© ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»
(382-2) 563-860, 563-572,
microlab@tpu.ru*, *www.microlab.tpu.ru

gost.e-ecolog.ru