Методика выполнения измерений зарегистрирована в Реестре государственной системы обеспечения единства измерений Республики Казахстан
(РЕГИСТРАЦИОННЫЙ КОД KZ.07.00.00716-2007)

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

(РЕГИСТРАЦИОННЫЙ КОД ФР.1.31.2005.01632)

МУ 08-47/174

(по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

ВОДЫ ПРИРОДНЫЕ, ПИТЬЕВЫЕ И ОЧИЩЕННЫЕ СТОЧНЫЕ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МАРГАНЦА, СУРЬМЫ И ВИСМУТА

Издание второе. С изменением №1

ТОМСК 2007

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 01.00143-03 от 24.12.01)

ООО «ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА «ЮМХ»

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

№ 08-47/174 А

Методика выполнения измерений массовых концентраций марганца, сурьмы и висмута методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНП Ф «ЮМХ», регламентированная в МУ 08-47/174 А (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

ВОДЫ ПРИРОДНЫЕ, ПИТЬЕВЫЕ И ОЧИЩЕННЫЕ СТОЧНЫЕ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МАРГАНЦА, СУРЬМЫ И ВИСМУТА

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 измеряемых 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,%
Марганец	От 0,002 до 0,02 включ.	12	18	40
	Св. 0,02 до 0,05 включ.	9	14	30
	Св. 0,05 до 5,0 включ.	7	11	25
Сурьма	От 0,0001 до 0,01 включ.	14	18	40
	Св. 0,01 до 0,20 включ.	11	14	30
Висмут	От 0,0001 до 0,010 включ.	12	18	40
	Св. 0,010 до 0,20 включ.	9	14	30

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Марганец	От 0,002 до 0,02 включ.	$0,34 \cdot \overline{X}$	$0,50 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,02 до 0,05 включ.	$0,25 \cdot \overline{X}$	$0,40 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,05 до 5,0 включ.	$0,20 \cdot \overline{X}$	$0,30 \cdot \overline{\overline{X}}$
Сурьма	От 0,0001 до 0,01 включ.	$0,39 \cdot \overline{X}$	$0,50 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,01 до 0,20 включ.	$0,31 \cdot \overline{X}$	$0,40 \cdot \overline{\overline{X}}$
Висмут	От 0,0001 до 0,010 включ.	$0,34 \cdot \overline{X}$	$0,50 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,010 до 0,20 включ.	$0,25 \cdot \overline{X}$	$0,40 \cdot \overline{\overline{X}}$

$\overline{X}$ - 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 24 января 2006 г

Метролог аккредитованной
метрологической службы ТПУ

Н.П.Пикула
« 24» января 2006 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ

Е.Н.Рузаев
«__» _____ 2006 г

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

М.М.Чухланцева
«__» _____ 2006 г

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

В.А.Власов
«__» _____ 2006 г

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

Г.Б.Слепченко
« 24» января 2006 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

«28» 03 2005 г.

МУ 08-47/174

(по реестру метрологической службы)

ВОДЫ ПРИРОДНЫЕ, ПИТЬЕВЫЕ И ОЧИЩЕННЫЕ СТОЧНЫЕ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МАРГАНЦА, СУРЬМЫ И ВИСМУТА

«СОГЛАСОВАНО»
Метролог метрологической
службы ТПУ

_____ Н.П.Пикула

«28» 03 2005 г

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08–47/174) устанавливает методику выполнений измерения массовых концентраций марганца, висмута и сурьмы при анализе проб вод питьевых, включая минеральные, природных, поверхностных, вод подземных водоисточников (централизованного и нецентрализованного водоснабжения) и очищенных сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) в диапазоне концентраций:

Марганец от 0,002 до 5,0 мг/дм^3.

Сурьма от 0,0001 до 0,2 мг/дм^3.

Висмут от 0,0001 до 0,2 мг/дм^3.

Если концентрация элемента в пробе выходит за верхнюю границу диапазонов определяемых концентраций, допускается разбавление подготовленной к измерению пробы.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315-97 Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

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

ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

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

ГОСТ 1089-82 Реактивы. Сурьма. Технические условия

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 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

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

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4234-77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4658-73 Ртуть металлическая. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 8682-93 Посуда лабораторная стеклянная. Шлифы конические взаимозаменяемые

ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435–73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

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

ГОСТ 10929-76 Реактивы. Водорода пероксид. 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-пламенной 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 14261-77 Кислота соляная особой чистоты. 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 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 22159-76 Реактивы. Гидразин дигидрохлорид. Технические условия

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 24363-80 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия

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 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29225-91 (ИСО 1775-75) Посуда и оборудование фарфоровые лабораторные. Общие требования и методы испытаний

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

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

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

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

ГОСТ Р 51593-2000 Вода питьевая. Отбор проб

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 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение массовых концентраций элементов в пробах вод выполняют методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) после предварительной подготовки пробы.

Метод ИВ измерений основан на способности элементов электрохимически осаждаться на индикаторном электроде из анализируемого раствора при потенциале предельного диффузионного тока, а затем растворяться в процессе анодной поляризации при определенном потенциале, характерном для данного элемента. Регистрируемый на вольтамперограмме аналитический сигнал элемента пропорционален его концентрации.

Метод ИВ состоит из двух основных стадий: процесса электронакопления на поверхности индикаторного электрода и процесса электрорастворения. Процесс электронакопления проводят при определенном потенциале в течение заданного времени. Процесс электрорастворения с поверхности электрода и регистрацию аналитического сигнала на вольтамперограмме выполняют при линейно меняющемся потенциале. Регистрируемый при электрорастворении ток имеет максимум. Потенциал максимума (пика) характеризует природу элемента, а величина максимального тока пропорциональна концентрации элемента.

Массовые концентрации каждого элемента в испытуемых растворах пробы определяют по методу добавок в них аттестованных смесей с установленным содержанием определяемого элемента.

4 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

4.1 Методика выполнения измерений массовых концентраций элементов при анализе проб вод питьевых, включая минеральные, природных, поверхностных, воды подземных водоисточников (централизованного и нецентрализованного водоснабжения), а так же очищенных сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон измеряемых 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,%
Марганец	От 0,002 до 0,02 включ.	12	18	40
	Св. 0,02 до 0,05 включ.	9	14	30
	Св. 0,05 до 5,0 включ.	7	11	25
Сурьма	От 0,0001 до 0,01 включ.	14	18	40
	Св. 0,01 до 0,20 включ.	11	14	30
Висмут	От 0,0001 до 0,010 включ.	12	18	40
	Св. 0,010 до 0,20 включ.	9	14	30

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 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

5.1 Средства измерений

Полярограф (РА-2, ПУ-1 или другой) в комплекте с двухкоординатным самописцем [1] и цифровым вольтметром типа Ф-203 [2];

или вольтамперометрический комплекс СТА [3] в комплекте с IBM-совместимым компьютером.

Допускается использовать другое оборудование и приборы, обеспечивающие метрологические характеристики, соответствующие установленным характеристикам погрешности методики выполнения измерений.

Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз от 0,01 $см^3$ до 1,00 $см^3$ с погрешностью дозирования объема не более 2,5 % [4].

Пипетки мерные лабораторные стеклянные по ГОСТ 29227, ГОСТ 29169 и ГОСТ 29228, 2-го класса точности вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 $см^3$.

Посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы мерные наливные вместимостью 25; 50; 100; 500 и 1000 $см^3$; цилиндры вместимостью 10; 25; 50 $см^3$; пробирки мерные вместимостью 10; 15; 20 $см^3$.

Весы лабораторные по ГОСТ 24104, с наибольшим пределом взвешивания 210 г и ценой деления 0,1 мг.

Линейка чертежная по ГОСТ 17435

5.2 Оборудование

Аппарат для би- и дистилляции воды ГОСТ 28165 или [5].

Аппарат для перегонки кислот: холодильник стеклянный лабораторный по ГОСТ 25336; колба испарительная вместимостью 500 $см^3$ по ГОСТ 25336; колба приемная вместимостью 250 $см^3$; стеклянные детали соединяются между собой с помошью шлифов конических взаимозаменяемых по ГОСТ 8682.

Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 °С до 150°С.

Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

Муфельная печь типа ПМ-8, или электропечь сопротивления камерная лабораторная, по ГОСТ 9736;

или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (ООО «ИТМ», г.Томск), обеспечивающие поддержание заданного температурного режима от 150°С до 600°С.

Стаканчики из оптически прозрачного кварца вместимостью 20 – 25 $см^3$ по ГОСТ 19908.

Эксикатор по ГОСТ 25336.

Щипцы тигельные [6].

Посуда для транспортирования и хранения отобранных проб воды вместимостью 0,1–0,5 $дм^3$ из полимерных материалов (полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, фторопласта, предназначенных для изготовления емкостей для пищевых продуктов или лекарственных препаратов).

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

5.3 Реактивы и материалы

Государственные стандартные образцы состава растворов ионов определяемых элементов с погрешностью не более 1 % отн. при P = 0,95 по ГОСТ 8.315. Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 0,1 $мг/см^3$ и не более 10,0 $мг/см^3$. Например:

ГСО 7477-98 - раствор висмута концентрации 1,0 $мг/см^3$.

ГСО 7226-96, ГСО 8056-94 - раствор марганца (II) концентрации 1,0 $мг/см^3$.

ГСО 7234-96 - раствор сурьмы (III) концентрации 1,0 $мг/см^3$.

ГСО 7204-95 - раствор сурьмы (III) концентрации 0,1 $мг/см^3$.

Примечание - При отсутствии в государственном реестре утвержденных типов необходимых ГСО допускается использовать аттестованные смеси элементов.

Сурьма металлическая по ГОСТ 1089, ос.ч. или х.ч. (при отсутствии ГСО)

Висмут металлический по ГОСТ 10928, ос.ч. или х.ч. (при отсутствии ГСО)

Марганец сернокислый пятиводный по ГОСТ 435, ос.ч. или х.ч. (при отсутствии ГСО)

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

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

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

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

Пероксид водорода по ГОСТ 10929, х.ч.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х.ч.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, х.ч.

Ртуть металлическая марки Р-00 по ГОСТ 4658, х.ч. или ч.д.а.

Калий хлористый по ГОСТ 4234, ос.ч.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233, х.ч.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363, х.ч. или [7].

Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156, ч.д.а.

Гидразин дигидрохлорид (гидразин солянокислый) по ГОСТ 22159

Вода бидистиллированная или дистиллированная по ГОСТ 6709, дополнительно перегнанная в присутствии раствора серной кислоты (0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 3,0 $см^3$ 3%-ного раствора калия марганцовокислого на 1,0 $дм^3$ воды) с использованием аппаратов по ГОСТ 28165.

Азот газообразный по ГОСТ 9293 ос.ч. или другой инертный газ с массовой долей кислорода не более 0,03 %.

Бумага индикаторная универсальная pH 1-14 по ТУ 66-09-1181-76 .

Фильтры бумажные обеззоленные типа «синяя лента» или бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

Бумага масштабно-координатная.

Допускается применять другие средства измерений, оборудование, реактивы и материалы с техническими и метрологическими характеристиками не хуже указанных.

6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ИЗМЕРЕНИЙ

6.1 Условия безопасного проведения работ

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

При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005.

При работе с электроустройствами соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и инструкцией по эксплуатации приборов.

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

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

6.2 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают лиц, владеющих техникой инверсионно-вольтамперометрического метода анализа и изучивших руководство по эксплуатации вольтамперометрического анализатора.

6.3 Условия измерений

Выполнение измерений на анализаторе проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях:

- Температура окружающего воздуха, °С 25 ± 10
- Атмосферное давление, мм.рт.ст 760 ± 30
- Относительная влажность воздуха, % 65 ± 15
- Частота переменного тока, Гц 50 ± 5
- Напряжение питания в сети, В 220 ± 22

7 ОТБОР ПРОБ

Отбор, консервация, хранение и транспортирование пробы воды - по ГОСТ Р 51592, ГОСТ Р 51593, ГОСТ 17.1.5.05.

Пробы воды отбирают в посуду вместимостью 0,1 - 0,5 $дм^3$, изготовленную из полимерных материалов или стекла, предварительно промытую азотной кислотой (1:1), бидистиллированной водой и анализируемой пробой. Если измерение проводят более чем через 6 ч после отбора, пробы консервируют, добавляя по каплям концентрированную соляную кислоту до pH 2, контролируя значение pH по универсальной индикаторной бумаге. Срок хранения законсервированных проб при определении висмута, сурьмы – 5 сут, при определении марганца – 14 сут.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовку лабораторной посуды, приготовление растворов, отбор и предварительную обработку проб, подготовку анализатора и электродов.

8.1 Подготовка лабораторной посуды

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

Кварцевые стаканчики протирают сухой пищевой содой при помощи фильтровальной бумаги, многократно ополаскивают сначала водопроводной, затем бидистиллированной водой. Затем в каждый стаканчик добавляют по 0,1 - 0,2 $см^3$ концентрированной серной кислоты, стаканчики помещают на электроплитку или комплекс пробоподготовки «Темос-

Экспресс» (при открытой крышке) при температуре 300 °С - 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 массовой концентрации элементов непосредственно перед использованием подготовленную посуду дополнительно промывают 0,1 моль/дм^3 раствором азотной кислоты и тщательно ополаскивают бидистиллированной водой.

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Основные растворы ионов сурьмы, висмута и марганца массовой концентрации 100,0 мг/дм^3 готовят по одному из способов:

а) Приготовление основных растворов ионов каждого (в отдельной колбе) элемента массовой концентрации 100,0 мг/дм^3 из государственных стандартных образцов (ГСО) с аттестованными концентрациями элемента 1,0 мг/см^3 (1000 мг/дм^3).

Таблица 2 - Приготовление основных растворов ионов из государственных стандартных образцов

Определяемый элемент	Обозначение ГСО	Состав ГСО (концентрация элемента), мг/см^3	Концентрация кислоты в ГСО
Bi (II)	7477-98	1,0	Азотная кислота, раствор концентрации 1 моль/дм^3
Mn (II)	7266-96	1,0	Азотная кислота, раствор концентрации 1 моль/дм^3
Sb (III)	7204-95	1,0	Серная кислота, раствор концентрации 3 моль/дм^3

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО. В мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 с помощью пипетки или дозатора вводят 5,0 см^3 стандартного образца состава элемента концентрации 1,0 мг/см^3 (1000 мг/дм^3).

Затем:

- для висмута - добавляют 5 см^3 концентрированной азотной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой;
- для сурьмы – добавляют 10 см^3 концентрированной серной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой;
- для марганца - доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО ионов металлов.

б) Приготовление основных растворов ионов элементов массовой концентрации 1000,0 мг/дм^3 из металлов или солей по ГОСТ 4212 (в отсутствии ГСО) проводят в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3 - Приготовление основных растворов ионов элементов массовой концентрации 1000,0 мг/дм^3

Определяемый элемент	Реактив	Навеска, г	Объем мерной посуды, см^3	Добавляемое количество кислоты, см^3
Bi (II)	Висмут металлический	0,1000 ± 0,0002	100,0	HNO_3 (1:3), 50 см^3
Sb (III)	Сурьма металлическая	0,0500 ± 0,0002	50,0	H_2SO_4 конц., 10 см^3
Mn (II)	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	0,4380 ± 0,0002	100,0	-

8.2.2 Приготовление основных растворов ионов висмута массовой концентрации 1000 мг/дм^3

Навеску (0,1000 ± 0,0002)г металлического висмута растворяют в 50 см^3 раствора азотной кислоты (1:3), кипятят до удаления окислов азота, охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.2.3 Приготовление основных растворов ионов сурьмы массовой концентрации 1000 мг/дм^3

Навеску (0,0500 ± 0,0002) г металлической сурьмы помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3, добавляют 10 см^3 концентрированной серной кислоты, выдерживают при слабом нагревании до полного растворения навески металла, охлаждают и при перемешивании доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.2.4 Приготовление основных растворов ионов марганца массовой концентрации 1000 мг/дм^3

Навеску (0,4380 ± 0,0002)г сернокислого марганца 5-водного помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Основные растворы устойчивы в течение 12 месяцев.

8.2.5 Аттестованные смеси (АС) растворов определяемых элементов готовят согласно МИ 2334 [8]

АС ионов каждого из определяемых элементов готовят соответствующими разбавлением бидистиллированной водой основных растворов и аттестованных смесей больших концентраций в мерных колбах вместимостью 50,0 $см^3$ по таблице 4.

Таблица 4 - Приготовление АС каждого из определяемых элементов (50 $см^3$)

Концентрация исходного раствора для приготовления АС, $мг/дм^3$	Объем, отбираемый для приготовления АС, $см^3$	Концентрация приготовленной АС, $мг/дм^3$	Обозначение АС	Срок хранения, сут
100,0	5,00	10,00	АС-1	30
100,0	2,50	5,00	АС-2	14
10,0	5,00	1,00	АС-3	7
5,0	5,00	0,50	АС-4	1
1,0	5,00	0,10	АС-5	1

Погрешность приготовления аттестованных смесей не превышает 3 % отн.

8.2.6 Растворы хлорида натрия или калия концентрации 1,0 $моль/дм^3$

Навеску (5,84 ± 0,01) г хлорида натрия или (7,46 ± 0,01) г хлорида калия помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 $см^3$, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.2.7 Раствор хлорида натрия концентрации 0,10 $моль/дм^3$ (раствор фонового электролита при определении марганца)

Навеску (0,584 ± 0,01) г хлорида натрия помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 $см^3$, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.2.8 Раствор соляной кислоты мольной концентрации 0,25 $моль/дм^3$ (раствор фонового электролита при определении сурьмы и висмута)

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 3,6 – 3,7 $см^3$ перегнанной соляной кислоты концентрации 6,8 – 7,0 $моль/дм^3$ и доводят до метки бидистиллированной водой.

8.2.9 Азотная кислота концентрации 12,0 $моль/дм^3$

Для анализа используют азотную кислоту (марки осч) или перегнанную азотную кислоту (марки х. ч.), которую перегоняют при температуре 120 °С. Для этого в колбу вместимостью 500 $см^3$ наливают 50 – 80 $см^3$ би-

дистиллированной воды и 250 - 300 $см^3$ концентрированной азотной кислоты (марки х. ч.) и перегонят при 120 °С в аппарате для перегонки кислоты (раздел 5.2).

8.3 Подготовка прибора

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

Подготовку индикаторных, вспомогательных электродов и электродов сравнения проводят по паспорту к прибору или по 8.4 настоящей методики.

8.4 Приготовление электродов

8.4.1 Подготовка хлорсеребряного электрода сравнения (ХСЭ)

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

Перед работой корпус хлорсеребряного электрода заполняют раствором хлорида калия концентрации 1 моль/$дм^3$ и выдерживают 2 ч (при первом заполнении) в стаканчике с раствором хлорида калия концентрации 1 моль/$дм^3$ для установления равновесного значения потенциала. Электрод перезаполняют новым раствором хлорида калия не реже одного раза в неделю. После выполнения измерений ХСЭ хранят в растворе хлорида калия концентрации 1 моль/$дм^3$.

8.4.2 Подготовка индикаторного ртутно-пленочного электрода

Индикаторный ртутно-пленочный электрод представляет собой полиэтиленовый стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 0,8 мм длиной 5 – 7 мм, площадь поверхности составляет около 0,2 см2. Для подготовки электрода к работе проводят амальгамирование, то есть нанесение на поверхность серебра пленки ртути. 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 стряхиванием в бюкс с ртутью. Электрод промывают бидистиллированной водой.

Процедуру амальгамирования рабочей поверхности электрода повторяют при появлении неамальгамированных участков на поверхности электрода, при образовании серого налета на поверхности электрода. После

проведения анализа электроды обмывают бидистиллированной водой и хранят в стаканчике с бидистиллированной водой.

Проверку качества работы и приготовления электродов проводят методом «введено-найдено».

8.5 Подготовка проб

Для анализа берут три параллельных пробы (одна из них резервная).

8.5.1 Подготовка пробы воды на содержание ***марганца***

В чистый кварцевый стаканчик, подготовленный к проведению анализа по 8.1, вносят с помощью пипетки или дозатора аликвоту анализируемой воды объемом 2,0 $см^3$, добавляют 0,1 – 0,3 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 0,1 – 0,2 $см^3$ концентрированной перекиси водорода. Стаканчик с пробой воды помещают на электроплитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» и упаривают содержимое стаканчика досуха при температуре 120 °С -150 °С.

Стаканчик с осадком или помещают в муфельную печь с температурой 500 °С - 550 °С на 10 - 15 мин или, не вынимая стаканчиков из комплекса, увеличивают температуру в комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» до 300 °С, выдерживают при этой температуре до полного удаления паров серной кислоты, затем увеличивают температуру в комплексе до 500 °С - 550 °С, закрывают крышку комплекса и выдерживают 10 - 15 мин.

Вынимают стаканчик из муфельной печи или из комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», охлаждают до комнатной температуры.

Добавляют 1 – 2 $см^3$ бидистиллированной воды (ополаскивая водой стенки стаканчика), снова помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» и упаривают при температуре 120 °С – 150 °С до сухих солей. Стаканчик вынимают, охлаждают.

Добавляют 10,0 $см^3$ раствора хлористого натрия концентрации 0,1 моль/$дм^3$. Проба готова к проведению ИВ измерений.

8.5.2 Подготовка пробы воды на содержание ***сурьмы***

В чистый кварцевый стаканчик, подготовленный к проведению анализа по 8.1, вносят с помощью пипетки или дозатора аликвоту анализируемой воды объемом 2,0 $см^3$, добавляют 1,0 – 1,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,1 – 0,2 $см^3$ концентрированной перекиси водорода. Стаканчик с пробой воды помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» и упаривают досуха при температуре 60 – 80 °С. Затем добавляют 0,3 – 0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты.

Стаканчик помещают в муфельную печь или оставляют в комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» при температуре 300 °С на 10 – 15 мин до полного удаления паров серной кислоты. Увеличивают темпе-

ратуру до 450 °С и выдерживают 10 – 15 мин при закрытой крышке комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс».

Вынимают стаканчик, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 0,5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, 1,0 $см^3$ бидистиллированной воды и 0,01 г солянокислого гидразина. Помещают стаканчик на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» и нагревают раствор при температуре 60 °С – 80 °С в течение 30 – 40 мин. Проводят восстановление сурьмы (V) до сурьмы (III).

Стаканчик вынимают, охлаждают, добавляют 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды. Проба готова к проведению ИВ измерений.

8.5.3 Подготовка пробы воды на содержание ***висмута***

В чистый кварцевый стаканчик, подготовленный к проведению анализа по 8.1, вносят с помощью пипетки или дозатора аликвоту анализируемой воды объемом 5,0 $см^3$. Стаканчик с пробой воды помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс»и упаривают досуха при температуре 120 – 150 °С. Затем стаканчик вынимают, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты, тщательно ополаскивают серной кислотой стенки стаканчика.

Стаканчик помещают в муфельную печь или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» при температуре 300 °С на 10 - 15 мин до полного удаления паров серной кислоты. Увеличивают температуру до 550 °С и выдерживают 10 – 15 мин при закрытой крышке комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс».

Стаканчик вынимают, охлаждают, добавляют 10 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрации 0,25 $моль/дм^3$. Проба готова к проведению ИВ измерений.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Выполнение измерений с использованием вольтамперометрического комплекса СТА проводят по приложениям Б, В, Г настоящей методики (для марганца, сурьмы и висмута соответственно).

Выполнение измерений с использованием серийного полярографа (типа ПУ-1, РВА-2 и др.) проводят по разделам 9.2 – 9.5 настоящей методики.

9.1 При выполнении ИВ измерений проводят следующие операции

- задают программу, включающую оптимальные электрохимические параметры ИВ измерений согласно таблице 5 (для серийного полярографа) и **приложений Б, В, Г** (для вольтамперометрического комплекса СТА).

- выполняют измерение в соответствии с руководством по эксплуатации, паспортом на прибор или по приложениям Б, В, Г (для вольтамперометрического комплекса СТА).

- проводят проверку электрохимической ячейки на чистоту;

- проводят регистрацию вольтамперограммы – аналитического сигнала (I_1) элемента в растворе подготовленной пробы;

- проводят регистрацию вольтамперограмм – аналитического сигнала (I_2) элемента в растворе с введенной добавкой АС элемента.

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

Выполнение измерений с использованием серийного полярографа

9.2 Задают программу, включающую оптимальные электрохимические параметры ИВ измерений согласно таблицы 5.

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

Оптимальными считают такие качества реактивов и чистоту посуды, когда получаются аналитические сигналы элемента в фоновом растворе, равные или близкие к нулю (менее 5 мм при чувствительности прибора $1 \cdot 10^{-8}$ А/мм).

Таблица 5 - Основные электрохимические параметры проведения измерений ***на серийном полярографе***

Режим работы прибора	***Элемент***		
	Mn	***Bi***	***Sb***
- система измерений	Трехэлектродная	Двухэлектродная	
- вид развертки	Линейная		
- электроды: индикаторный (рабочий) сравнения вспомогательный	 РПЭ ХСЭ ХСЭ	 РПЭ ХСЭ -	 РПЭ ХСЭ -
- потенциал электронакопления, В	- 1,90	- 1,0	- 0,40
- время электролиза, с	300	180	180
- потенциал начала регистрации вольтамперной кривой, В	- 1,60	- 0,50	- 0,40

Режим работы прибора	***Элемент***		
	Mn	***Bi***	***Sb***
- конечный потенциал регистрации вольтамперной кривой, В	- 0,60	0,0	0,0
- потенциал очистки электрода, В:	- 0,60	0,0	0,0
- время очистки, с:	20	20	20
- скорость линейного изменения потенциала, мВ/с:	30	20	20
- фоновый электролит	Раствор хлорида натрия концентрации 0,1 моль/дм^3	Раствор соляной кислоты концентрации 0,25 моль/дм^3	
- потенциал анодного пика, В	-1,45	-0,08	-0,26

9.3 Проверка стаканчиков и фонового раствора на чистоту

9.3.1 В кварцевый стаканчик вместимостью 15 - 20 см^3 с помощью пипетки вносят 10 см^3 раствора фонового электролита. Стаканчик с раствором фонового электролита помещают в электролитическую ячейку. Подключают к полярографу индикаторный электрод, электрод сравнения и вспомогательный электрод (для определения марганца).

9.3.2 Опускают в раствор электроды и трубку для продувки и перемешивания раствора газом. Устанавливают чувствительность прибора $4 \cdot 10^{-9}$ А/мм.

9.3.3 Включают газ и перемешивают раствор в течение 120 с.

9.3.4 Проводят процесс электронакопления при оптимальных электрохимических параметрах ИВ измерений согласно таблицы 5.

9.3.5 По окончании электролиза отключают газ и через 15 - 20 с начинают регистрацию вольтамперной кривой в диапазоне потенциалов согласно таблицы 5.

9.3.6 Проводят дорастворение примесей с поверхности электрода при потенциале очистки согласно таблицы 5 при перемешивании раствора газом в течение 20 с.

9.3.7 Операции по 9.3.4 – 9.3.6 повторяют три раза.

9.3.8 При наличии на вольтамперных кривых аналитических сигналов определяемого элемента высотой менее 5 мм стаканчик, раствор фонового электролита и индикаторный электрод считают готовыми к проведению ИВ-измерений.

9.3.9 При наличии на вольтамперных кривых аналитических сигналов определяемого элемента высотой более 5 мм стаканчик с раствором вынимают из электрохимической ячейки, выливают из него раствор фоно-

вого электролита, промывают стаканчик, ополаскивают бидистиллированной водой электроды и повторяют операции по 9.3.1 – 9.3.7.

9.3.10Выливают содержимое стаканчика.

9.4 ИВ измерения при определении массовой концентрации элемента в анализируемой пробе

9.4.1 Стаканчик с подготовленной по 8.5.1 – 8.5.3 пробой анализируемого объекта помещают в электрохимическую ячейку.

9.4.2 Повторяют последовательность операций по 9.3.2 – 9.3.6.

9.4.3 Если высота аналитического сигнала элемента будет меньше 5 мм, то увеличивают или чувствительность прибора, или время электронакопления.

9.4.4 Операции по 9.3.2 – 9.3.7 повторяют три раза в выбранных условиях.

9.4.5 Измеряют линейкой высоты пиков - величины аналитических сигналов элемента от вершины пика до остаточного тока.

9.4.6 В стаканчик с анализируемым раствором пробы с помощью пипетки или дозатора вносят добавку АС элемента в таком объеме, чтобы высота пика элемента на вольтамперной кривой увеличилась примерно в два раза по сравнению с первоначальной.

Добавку АС элемента рекомендованной концентрации (таблице 6), вносят пипеткой или дозатором после регистрации вольтамперограмм пробы. Объем добавленной аттестованной смеси элемента ($V_{доб}$) не должен превышать 5 % от объема раствора анализируемой пробы в электрохимической ячейке. Величина аналитического сигнала элемента после введения добавки аттестованной смеси элемента должна увеличиться в 1,5 – 3 раза.

Таблица 6 – Рекомендуемые объемы, концентрации и время при регистрации вольтамперограмм при анализе проб вод

Диапазон определяемых концентраций элемента, мг/дм^3	0,0001 – 0,001	0,001 – 0,01	0,01 – 1,0	1,0 - 6,0
Объем анализируемой пробы, см^3	5 - 10	2 - 5	1 - 5	1
Время электронакопления, сек	300	180	180	60
Концентрация АС для добавок, мг/дм^3	0,1 – 0,5	0,5 – 1,0	1,0 – 10,0	10,0
Рекомендуемый объем добавки АС, см^3	0,01 – 0,03	0,01 – 0,04	0,02 – 0,1	0,1 – 0,6

9.4.7 Регистрацию вольтамперограмм раствора подготовленной пробы и раствора пробы с добавкой АС элемента выполняют при одних и тех же режимах работы прибора до получения трех или более воспроизводимых вольтамперограмм.

9.4.8 Измеряют высоты пиков элемента в пробе с добавкой АС элемента.

9.4.9 Раствор выливают, стаканчик промывают бидистиллированной водой.

9.4.10 Операции по 9.4 проводят для каждой из параллельных анализируемых проб и для холостой пробы в одинаковых условиях.

10 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

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

При использовании ***полярографов*** в комплекте с самописцем обработку результатов измерений аналитических сигналов элементов, расчет массовых концентраций элементов в пробе (мг/дм^3) проводят следующим образом:

10.1 Расчет массовой концентрации элемента в пробе

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

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

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

$$X_i = \frac{I_1 \cdot C_{AC} \cdot V_{AC}}{(I_2 - I_1) \cdot V_{пр}}, \qquad (1)$$

где: X_i – содержание элемента в анализируемой пробе, мг/дм^3 ;

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

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

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

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

$V_{пр}$ – объем пробы, взятый для ИВ измерения, см^3.

10.1.3 При использовании вольтамперометрического анализатора СТА в комплекте с компьютером регистрацию и обработку результатов

измерений аналитических сигналов и расчет массовых концентраций компонента в пробе (мг/дм^3) выполняет система сбора и обработки данных анализатора.

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

10.1.5 Аналогичные вычисления по 10.1.1 - 10.1.3 проводят для «холостой» пробы.

10.1.6 Если в «холостой» пробе содержится соизмеримое количество определяемого элемента, то оценивают реальное содержание сурьмы, висмута или марганца в каждой из параллельных проб, вычитая из X_1 и X_2 результат «холостой» пробы.

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 7.

Таблица 7 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и критических диапазонов при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого элемента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Критический диапазон (для трех результатов параллельных определений), r^*
Марганец	От 0,002 до 0,02 включ.	$0{,}34 \cdot \overline{X}$	$0{,}40 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,02 до 0,05 включ.	$0{,}25 \cdot \overline{X}$	$0{,}30 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,05 до 5,0 включ.	$0{,}20 \cdot \overline{X}$	$0{,}23 \cdot \overline{\overline{X}}$
Сурьма	От 0,0001 до 0,01 включ.	$0{,}39 \cdot \overline{X}$	$0{,}46 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,01 до 0,20 включ.	$0{,}31 \cdot \overline{X}$	$0{,}36 \cdot \overline{\overline{X}}$
Висмут	От 0,0001 до 0,010 включ.	$0{,}34 \cdot \overline{X}$	$0{,}40 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,010 до 0,20 включ.	$0{,}25 \cdot \overline{X}$	$0{,}30 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента.			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

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

Абсолютное значение предела повторяемости указано в таблице 7 для среднеарифметического значения результатов двух параллельных определений

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

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

10.2.2 При превышении предела повторяемости (*r*) необходимо дополнительно использовать результат третьего параллельного определения. Если при этом размах ($X_{max} - X_{min}$) результатов трех параллельных определений равен или меньше предела повторяемости r^*, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов трех параллельных определений. Значения предела повторяемости (r^*) для трех результатов параллельных определений приведены в таблице 7.

Если размах ($X_{max} - X_{min}$) больше r^*, выясняют причины появления неприемлемых результатов параллельных определений. При этом проводят оперативный контроль повторяемости по МИ 2335-2003 [8] или разделу А.2 приложения А настоящего документа на методику.

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

11 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/дм^3 , Р=0,95

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

где: 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

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

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

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

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля 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 МИ 2335 [8] или по приложению А настоящего документа на методику.

12.3 Одной из форм ***контроля стабильности результатов анализа*** является контроль стабильности результатов анализа в преде-

лах 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 МИ 2335.

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов анализа возлагают 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 8, 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 8.

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

Таблица 8 - Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого элемента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
Марганец	От 0,002 до 0,02 включ.	$0{,}50 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,02 до 0,05 включ.	$0{,}40 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,05 до 5,0 включ.	$0{,}30 \cdot \overline{\overline{X}}$
Сурьма	От 0,0001 до 0,01 включ.	$0{,}50 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,01 до 0,20 включ.	$0{,}40 \cdot \overline{\overline{X}}$
Висмут	От 0,0001 до 0,010 включ.	$0{,}50 \cdot \overline{\overline{X}}$
	Св. 0,010 до 0,20 включ.	$0{,}40 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - 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 МИ 2334-2002 [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

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

Норматив контроля повторяемости равен пределу повторяемости r при n=2, значение которого приведено в таблице 8.

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, 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 $\overline{X_2}$.

А.3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры

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

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

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

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

$$R_{ЛК} \le R_{Л}. \quad (А.5)$$

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

А.4.2 Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле:

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

$\overline{X}^{/}$ - 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 8.

$\overline{X}$ - 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.

А.4.3 Норматив оперативного контроля Кд рассчитывают по формуле

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

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

При установлении $\Delta_П$ можно использовать примечание в разделе 12.2 настоящего документа.

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

$$Кк \le Кд . \qquad (А.8)$$

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 с отсутствием данного элемента или очень 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 $К_к$, равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля – *Х* и его аттестованным значением – *С*, с нормативом оперативного контроля точности – *К*.

Результат контрольной процедуры равен

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

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

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

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$Кк \le К . \qquad \text{(А.11)}$$

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 вольтамперометрического анализатора СТА (программное обеспечение DOS)

Б.1 Выполнение измерений для определения марганца

Проведение измерений при определении массовой концентрации марганца с использованием анализатора СТА на фоне раствора **хлорида натрия концентрации 0,1 моль/дм^3**

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

Б.2 Подготовка электродов и стаканчиков

Б.2.1 Перед анализом каждой пробы проводят «отмывку» электродов и стаканчиков. Для этого из команды «ВЫБОР» загружают файл «ОТМОС» 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="5">Ступенчатая

Шаг - 4
Амплитуда – 0
Задержка 1- 5
Задержка 2 – 0
Заполнение – 0
Потенциал - 0,0
Iрез = I 1 – I 2
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>120 с</td><td>0,05</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">0 с
Цикл мс 1: 0,00
0 2 : 0,00</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>0</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>0</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл</td><td></td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>2 с</td><td>0,00</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 350 мВ/с</td><td>0,00</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="4">Число циклов – 1
Множитель – $1\cdot10^{-10}$ Циклическая–Выкл.
Производная – Выкл. Реверс – Выкл.
Инверсия – Выкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-разметка Выкл.
Вычитание ФОНа 0%.</td></tr>
<tr><td colspan="7">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент
Потенциал
Зона [+/- мВ]</td></tr>
</table>

Б.2.2 В стаканчики, подготовленные по 8.1, с помощью пипетки или дозатора вносят по 8 $см^3$ бидистиллированной воды и 2 $см^3$ раствора натрия хлористого концентрации 0,1 моль/$дм^3$. Стаканчики с полученным раствором фонового электролита помещают в ячейку, опускают подготовленные электроды и запускают команду «**ФОН**», затем нажимают команду «**ПУСК**».

После появления в строке «**ИНФОРМАЦИЯ**» сообщения: «**ЗАКОНЧЕН 1 ЦИКЛ ИЗМЕРЕНИЯ**» содержимое стаканчиков выливают. Стаканчики ополаскивают 2 – 3 раза бидистиллированной водой. Еще раз повторяют операции по Б.2.

Б.3 Проверка работы индикаторных электродов по контрольным пробам марганца

После подготовки электродов и стаканчиков по Б.2 из команды «**ВЫБОР**» загружают или создают файл «MNV» 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 = I 1 – I 2
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>60 с</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0 с</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">10 с
Цикл мс 1: -1,900
300 2 : -0,600</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20 с</td><td>-0,600</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>120 с</td><td>-1,900</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>5 с</td><td>-1,600</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 30 мВ/с</td><td>-0,600</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="3">Число циклов – 5
Множитель – $1 \cdot 10^{-10}$ Циклическая–Выкл.
Производная – Выкл. Реверс – Выкл.
Инверсия – Выкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-разметка Выкл.
Вычитание ФОНа 0%.</td></tr>
<tr><td colspan="6">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент Mn
Потенциал -1,450
Зона [+/- мВ] 70</td></tr>
</table>

В подготовленные по Б.2 кварцевые стаканчики с помощью дозатора или пипетки вносят 10 $см^3$ раствора натрия хлористого концентрации 0,1 моль/$дм^3$.

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

Снимают 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых», «**УСРЕДНЕНИЕ**» согласно «Руководства пользователя»). Производят команду «**ВЫХОД**». Переходят в команду «**ПРОБА**».

Вводят в стаканчик с раствором фонового электролита 0,02 $см^3$ аттестованного раствора марганца концентрации 5,0 мг/$дм^3$. Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием марганца 0,01 мг/$дм^3$ при объеме пробы 10,0 $см^3$.

Запускают команду «**ПРОБА**» (см. «Руководство пользователя» команда ПРОБА). Запускают команду «**ПУСК**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление выпадающих кривых, «**УСРЕДНЕНИЕ**» согласно «Руководства пользователя») и переходят в команду «**ДОБАВКА**».

Вносят в стаканчик с пробой такую же добавку АС марганца (объемом 0,02 $см^3$ концентрации 5 мг/$дм^3$) и запускают команду «**ДОБАВКА**», производят съемку вольтамперных кривых (три-пять раз), производят их обработку («**УСРЕДНЕНИЕ**») (см. «Руководство пользователя»).

Пока комплекс проводит измерения, заполняют таблицу в графе «**КОЛИЧЕСТВО**».

Масса навески	0,00 [г]	
Объем пробы	10,00 [$см^3$]	
Объем минерализата	1,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	1,00 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [мг/$дм^3$]
Mn	0,02	5,0

В результате после обработки вольтамперных кривых пробы с добавкой «**УСРЕДНЕНИЕ**») получают значения концентраций марганца для каждой ячейки, которые можно посмотреть в таблице «**СОДЕРЖАНИЕ**».

Если расхождения между полученными и введенными концентрациями не превышают 20 %, ртутно-пленочные электроды считают пригод-

ными к работе. В противном случае проверку ртутно-пленочных электродов следует повторить еще раз.

Б.4 Анализ пробы на содержание марганца

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

Стаканчики с пробами анализируемого объекта, подготовленными для измерения по 8.5.1 методики, помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

Запускают команду «**ПРОБА**» из колонки «**ДЕЙСТВИЯ**». Запускают команду «**ПУСК**». После каждого цикла измерений на экран выводятся очередные вольтамперограммы характерного типа. В результате выполнения серии измерений на экране должно быть по три - пять вольтамперограмм в каждом из окон вывода, соответствующим ячейкам 1, 2, 3. Невоспроизводимые вольтамперограммы исключают, оставшиеся усредняют.

После измерения по пробе сигнала марганца выходят из меню «**ДЕЙСТВИЙ**» по пробе и входят в меню «**ДОБАВКА**». Заполняют таблицу "**КОЛИЧЕСТВО**" в меню действий по «**ДОБАВКЕ**». Например:

Масса навески	0,00 [г]	
Объем пробы	2,0 [$см^3$]	
Объем минерализата	1,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	1,0 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Mn	0,02	5,0

В каждую ячейку с помощью пипетки или дозатора вносят добавку аттестованного раствора марганца с такими же параметрами и запускают команду "**ПУСК**" в меню действий по «**ДОБАВКЕ**».

После завершения всех измерений, исключения выпавших кривых и усреднения результатов, анализ пробы на содержание марганца завершен. Окончательный результат можно просмотреть в «**СОДЕРЖАНИЕ**» и занести в «**АРХИВ**».

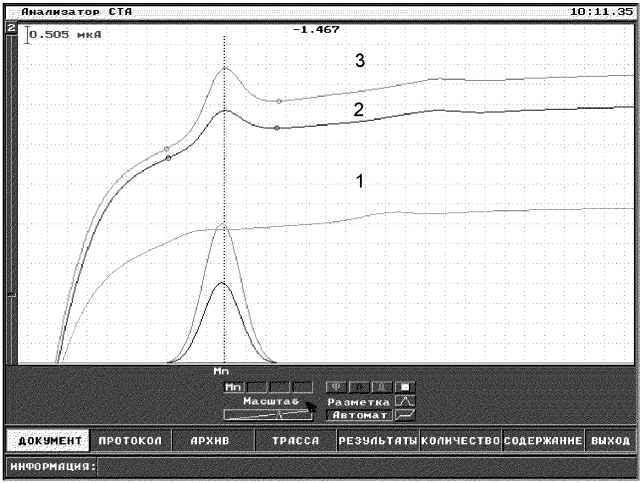


Рисунок 2. Вольтамперограммы марганца в растворе фонового электролита (1), пробы (2) и пробы с добавкой (3)

ПРИЛОЖЕНИЕ В

выполнение измерений с использованием вольтамперометрического анализатора СТА (программное обеспечение DOS)

В.1 Выполнение измерений для определения сурьмы

Проведение измерений при определении массовой концентрации сурьмы с использованием анализатора СТА на фоне раствора **соляной кислоты концентрации 0,25 моль/дм^3**

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

В.2 Подготовка электродов и стаканчиков

В.2.1 Перед анализом каждой пробы проводят «отмывку» электродов и стаканчиков. Для этого из команды «ВЫБОР» загружают файл «ОТМОС» 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>Потен-циал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td><td rowspan="6">Ступенчатая

Шаг - 4
Амплитуда – 0
Задержка 1- 5
Задержка 2 – 0
Заполнение – 0
Потенциал-0,0
Iрез = I 1 – I 2
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготов-ка раствора</td><td>120 с</td><td>0,05</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработ-ка раствора</td><td>0</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработ-ка электрода</td><td colspan="2">0 с
Цикл мс 1: 0,00
0 2 : 0,00</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>0</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопле-ние</td><td>0</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл</td></tr>
<tr><td>6. Успокое-ние</td><td>2 с</td><td>0,00</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 350 мВ/с</td><td>0,00</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="4">Число циклов – 1
Множитель – 1·10^{-10} Циклическая–Выкл.
Производная – Выкл. Реверс – Выкл.
Инверсия – Выкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-разметка Выкл.
Вычитание ФОНа 0%.</td></tr>
<tr><td colspan="7">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент
Потенциал
Зона [+/- мВ]</td></tr>
</table>

В.2.2 В стаканчики, подготовленные по 8.1, с помощью пипетки или дозатора вносят по 8 $см^3$ бидистиллированной воды и 2 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрации 0,25 моль/$дм^3$. Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают подготовленные электроды и запускают команду «**ФОН**», затем нажимают команду «**ПУСК**».

После появления в строке «**ИНФОРМАЦИЯ**» сообщения: «**ЗАКОНЧЕН 1 ЦИКЛ ИЗМЕРЕНИЯ**» содержимое стаканчиков выливают. Стаканчики ополаскивают 2 – 3 раза бидистиллированной водой. Еще раз повторяют операции по В.2.

В.3 Проверка работы индикаторных электродов по контрольным пробам сурьмы

После подготовки электродов и стаканчиков по В.2 из команды «**ВЫБОР**» загружают или создают файл «SBV» со следующими параметрами трассы:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 – Вкл. 2 – Вкл.</td><td colspan="3">3 – Вкл.</td><td>Тип развертки</td></tr>
<tr><td>Этапы</td><td>Время</td><td>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 = I 1 – I 2
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>60 с</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0 с</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">10 с
Цикл мс 1: -1,200
300 2 : +0,050</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20 с</td><td>0,05</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>180 с</td><td>-1,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>5 с</td><td>-0,450</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 20 мВ/с</td><td>0,050</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="4">Число циклов – 5
Множитель – $1 \cdot 10^{-10}$ Циклическая–Выкл.
Производная – Выкл. Реверс – Выкл.
Инверсия – Выкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-разметка Выкл.
Вычитание ФОНа 0%.</td></tr>
<tr><td colspan="7">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент Sb
Потенциал -0,140
Зона [+/- мВ] 70</td></tr>
</table>

В подготовленные по В.2 кварцевые стаканчики с помощью дозатора или пипетки вносят по 10 $см^3$ раствора соляной кислоты мольной концентрации 0,25 моль/$дм^3$.

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

Снимают 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых», «**УСРЕДНЕНИЕ**» согласно «Руководства пользователя»). Производят команду «**ВЫХОД**». Переходят в команду «**ПРОБА**».

Вводят в стаканчики с раствором фонового электролита по 0,02 $см^3$ аттестованного раствора сурьмы концентрации 5,0 мг/$дм^3$. Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием сурьмы 0,01 мг/$дм^3$ при объеме пробы 10,0 $см^3$.

Запускают команду «**ПРОБА**» (см. «Руководство пользователя» команда ПРОБА). Запускают команду «**ПУСК**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление выпадающих кривых, «**УСРЕДНЕНИЕ**» согласно «Руководства пользователя») и переходят в команду «**ДОБАВКА**».

Вносят в стаканчики с пробой такие же добавки АС сурьмы (объемом 0,02 $см^3$ концентрации 5 мг/$дм^3$) и запускают команду «**ДОБАВКА**», производят съемку вольтамперных кривых (три-пять раз), производят их обработку («**УСРЕДНЕНИЕ**») (см. «Руководство пользователя»).

Пока комплекс проводит измерения, заполняют таблицу в графе «**КОЛИЧЕСТВО**».

Масса навески	0,00 [г]	
Объем пробы	10,00 [$см^3$]	
Объем минерализата	1,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	1,00 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [мг/$дм^3$]
Sb	0,02	5,0

В результате после обработки вольтамперных кривых пробы с добавкой («**УСРЕДНЕНИЕ**») получают значения концентраций сурьмы для каждой ячейки, которые можно посмотреть в таблице «**СОДЕРЖАНИЕ**».

Если расхождения между полученными и введенными концентрациями не превышают 20 %, ртутно-пленочные электроды считают пригод-

ными к работе. В противном случае проверку ртутно-пленочных электродов следует повторить еще раз.

В.4 Анализ пробы на содержание сурьмы

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

Стаканчики с пробами анализируемого объекта, подготовленными для измерения по 8.5.2 настоящей методики, помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

Запускают команду «**ПРОБА**» из колонки «**ДЕЙСТВИЯ**». Запускают команду «**ПУСК**». После каждого цикла измерений на экран выводятся очередные вольтамперограммы характерного типа. В результате выполнения серии измерений на экране должно быть по три - пять вольтамперограмм в каждом из окон вывода, соответствующим ячейкам 1, 2, 3. Невоспроизводимые вольтамперограммы исключают, оставшиеся усредняют.

После измерения по пробе сигнала сурьмы выходят из меню «**ДЕЙСТВИЙ**» по пробе и входят в меню «**ДОБАВКА**». Заполняют таблицу «**КОЛИЧЕСТВО**» в меню действий по «**ДОБАВКЕ**». Например:

Масса навески	0,00 [г]	
Объем пробы	2,0 [$см^3$]	
Объем минерализата	1,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	1,0 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Sb	0,02	5,0

В каждую ячейку с помощью пипетки или дозатора вносят добавку аттестованного раствора сурьмы с такими же параметрами и запускают команду "**ПУСК**" в меню действий по «**ДОБАВКЕ**».

После завершения всех измерений, исключения выпавших кривых и усреднения результатов, анализ пробы на содержание сурьмы завершен. Окончательный результат можно просмотреть в «**СОДЕРЖАНИЕ**» и занести в «**АРХИВ**».

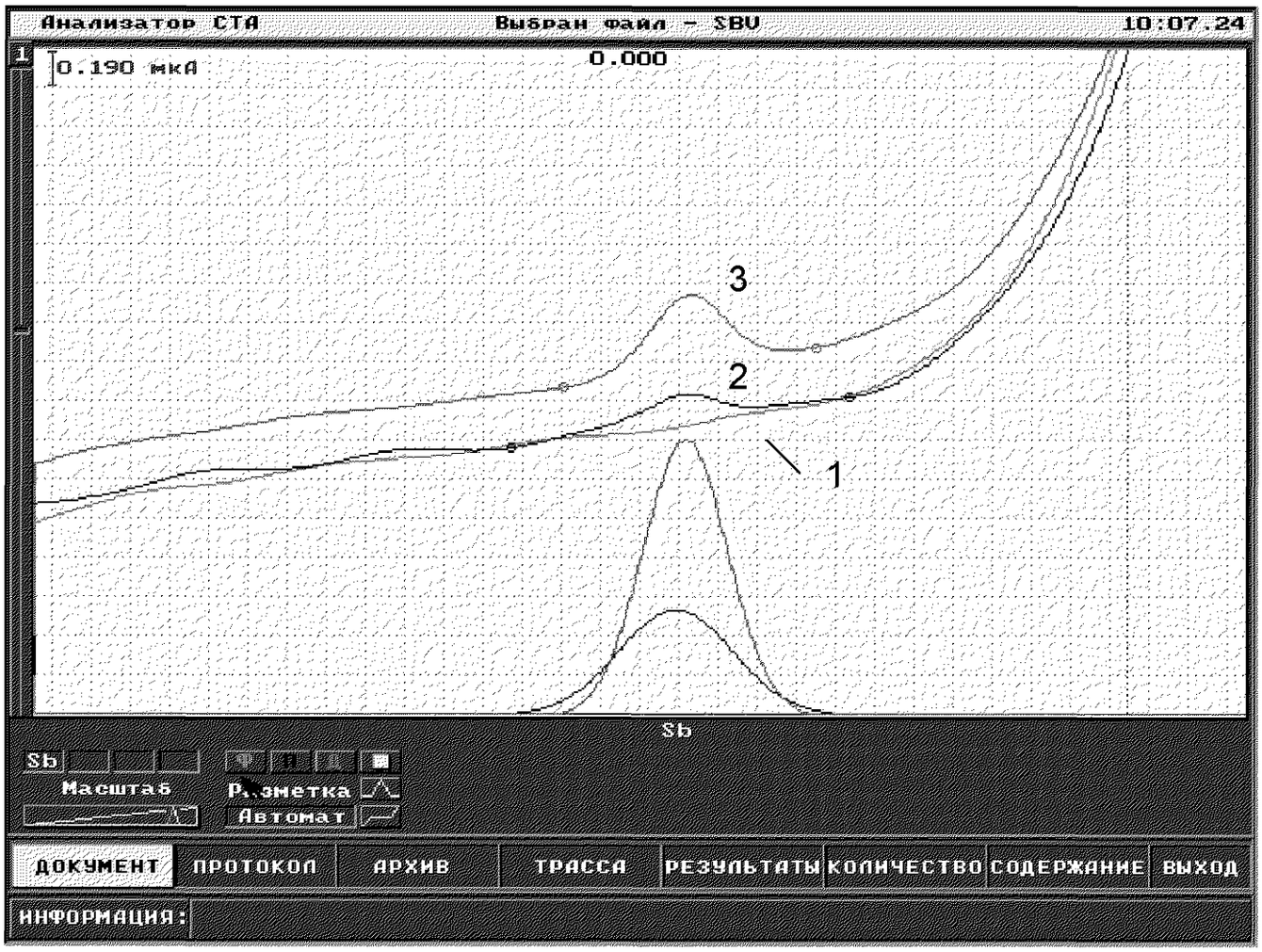


Рисунок 3. Вольтамперограммы сурьмы в растворе фонового электролита (1), пробы (2) и пробы с добавкой (3)

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

выполнение измерений с использованием вольтамперометрического анализатора СТА (программное обеспечение DOS)

Г.1 Выполнение измерений для определения висмута

Проведение измерений при определении массовой концентрации марганца с использованием анализатора СТА на фоне раствора **соляной кислоты концентрации 0,25 моль/дм^3**

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

Г.2 Подготовка электродов и стаканчиков

Г.2.1 Перед анализом каждой пробы проводят «отмывку» электродов и стаканчиков. Для этого из команды «ВЫБОР» загружают файл «ОТМОС» 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>Потен-циал</td><td>УФО</td><td>Газ</td><td>Меш.</td><td rowspan="6">Ступенчатая

Шаг - 4
Амплитуда – 0
Задержка 1- 5
Задержка 2 – 0
Заполнение – 0
Потенциал-0,0
Iрез = I 1 – I 2
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготов-ка раствора</td><td>120 с</td><td>0,05</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработ-ка раствора</td><td>0</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработ-ка электрода</td><td colspan="2">0 с
Цикл мс 1: 0,00
0 2 : 0,00</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>0</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопле-ние</td><td>0</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл</td></tr>
<tr><td>6. Успокое-ние</td><td>2 с</td><td>0,00</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 350 мВ/с</td><td>0,00</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="4">Число циклов – 1
Множитель – $1 \cdot 10^{-10}$ Циклическая–Выкл.
Производная – Выкл. Реверс – Выкл.
Инверсия – Выкл.
Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-разметка Выкл.
Вычитание ФОНа 0%.</td></tr>
<tr><td colspan="7">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент
Потенциал
Зона [+/- мВ]</td></tr>
</table>

Г.2.2 В стаканчики, подготовленные по 8.1, с помощью пипетки или дозатора вносят по 8 $см^3$ бидистиллированной воды и 2 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрации 0,25 моль/$дм^3$. Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают подготовленные электроды и запускают команду «**ФОН**», затем нажимают команду «**ПУСК**».

После появления в строке «**ИНФОРМАЦИЯ**» сообщения: «**ЗАКОНЧЕН 1 ЦИКЛ ИЗМЕРЕНИЯ**» содержимое стаканчиков выливают. Стаканчики ополаскивают 2 – 3 раза бидистиллированной водой. Еще раз повторяют операции по Г.2.

Г.3 Проверка работы индикаторных электродов по контрольным пробам висмута

После подготовки электродов и стаканчиков по В.2 из команды «**ВЫБОР**» загружают или создают файл «BIV» со следующими параметрами трассы:

<table>
<tr><td>Ячейки</td><td colspan="2">1 – Вкл. 2 – Вкл.</td><td colspan="3">3 – Вкл.</td><td>Тип развертки</td></tr>
<tr><td>Этапы</td><td>Время</td><td>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 = I 1 – I 2
График разв.</td></tr>
<tr><td>1. Подготовка раствора</td><td>60 с</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Выкл.</td></tr>
<tr><td>2. Обработка раствора</td><td>0 с</td><td>0,00</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>3. Обработка электрода</td><td colspan="2">10 с
Цикл мс 1: -1,200
300 2 : +0,050</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>4. Очистка электрода</td><td>20 с</td><td>0,05</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>5. Накопление</td><td>180 с</td><td>-1,000</td><td>Выкл.</td><td>Вкл.</td><td>Вкл.</td></tr>
<tr><td>6. Успокоение</td><td>5 с</td><td>-0,450</td><td colspan="3">Отключено</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>7. Развертка</td><td>Скорость 20 мВ/с</td><td>0,050</td><td colspan="3">Отключено</td></tr>
<tr><td colspan="4">Число циклов – 5
Множитель – $1 \cdot 10^{-10}$
Циклическая–Выкл.
Производная – Выкл.
Реверс – Выкл.
Инверсия – Выкл. Фильтр – 20</td><td colspan="3">Сплайн-разметка Выкл.
Вычитание ФОНа 0%.</td></tr>
<tr><td colspan="7">Диапазоны поиска пиков элементов:
Элемент Bi
Потенциал -0,090
Зона [+/- мВ] 70</td></tr>
</table>

В подготовленные по Г.2 кварцевые стаканчики с помощью дозатора или пипетки вносят 10 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрации 0,25 моль/$дм^3$.

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

Снимают 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление «выпадающих» кривых», «**УСРЕДНЕНИЕ**» согласно «Руководства пользователя»). Производят команду «**ВЫХОД**». Переходят в команду «**ПРОБА**».

Вводят в стаканчики с раствором фонового электролита по 0,02 $см^3$ аттестованного раствора висмута концентрации 5,0 мг/$дм^3$. Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием висмута 0,01 мг/$дм^3$ при объеме пробы 10,0 $см^3$.

Запускают команду «**ПРОБА**» (см. «Руководство пользователя» команда ПРОБА). Запускают команду «**ПУСК**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку (удаление выпадающих кривых, «**УСРЕДНЕНИЕ**» согласно «Руководства пользователя») и переходят в команду «**ДОБАВКА**».

Вносят в стаканчики с пробами такие же добавки АС висмута (объемом 0,02 $см^3$ концентрации 5 мг/$дм^3$) и запускают команду «**ДОБАВКА**», производят съемку вольтамперных кривых (три-пять раз), производят их обработку («**УСРЕДНЕНИЕ**») (см. «Руководство пользователя»).

Пока комплекс проводит измерения, заполняют таблицу в графе «**КОЛИЧЕСТВО**».

Масса навески		0,00 [г]
Объем пробы		10,00 [$см^3$]
Объем минерализата		1,00 [$см^3$]
Объем аликвоты		1,00 [$см^3$]
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [мг/$дм^3$]
Bi	0,02	5,0

В результате после обработки вольтамперных кривых пробы с добавкой («**УСРЕДНЕНИЕ**») получают значения концентраций висмута для каждой ячейки, которые можно посмотреть в таблице «**СОДЕРЖАНИЕ**».

Если расхождения между полученными и введенными концентрациями не превышают 20 %, ртутно-пленочные электроды считают пригод-

ными к работе. В противном случае проверку ртутно-пленочных электродов следует повторить еще раз.

Г.4 Анализ пробы на содержание висмута

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

Стаканчики с пробами анализируемого объекта, подготовленными для измерения по 8.5.3 настоящей методики, помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

Запускают команду «**ПРОБА**» из колонки «**ДЕЙСТВИЯ**». Запускают команду «**ПУСК**». После каждого цикла измерений на экран выводятся очередные вольтамперограммы характерного типа. В результате выполнения серии измерений на экране должно быть по три - пять вольтамперограмм в каждом из окон вывода, соответствующим ячейкам 1, 2, 3. Невоспроизводимые вольтамперограммы исключают, оставшиеся усредняют.

После измерения по пробе сигнала висмута выходят из меню «**ДЕЙСТВИЙ**» по пробе и входят в меню «**ДОБАВКА**». Заполняют таблицу "**КОЛИЧЕСТВО**" в меню действий по «**ДОБАВКЕ**». Например:

Масса навески	0,00 [г]	
Объем пробы	5,00 [$см^3$]	
Объем минерализата	1,00 [$см^3$]	
Объем аликвоты	1,00 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Bi	0,02	5,0

В каждую ячейку с помощью пипетки или дозатора вносят добавку аттестованного раствора висмута с такими же параметрами и запускают команду "**ПУСК**" в меню действий по «**ДОБАВКЕ**».

После завершения всех измерений, исключения выпавших кривых и усреднения результатов, анализ пробы на содержание висмута завершен. Окончательный результат можно просмотреть в «**СОДЕРЖАНИЕ**» и занести в «**АРХИВ**».

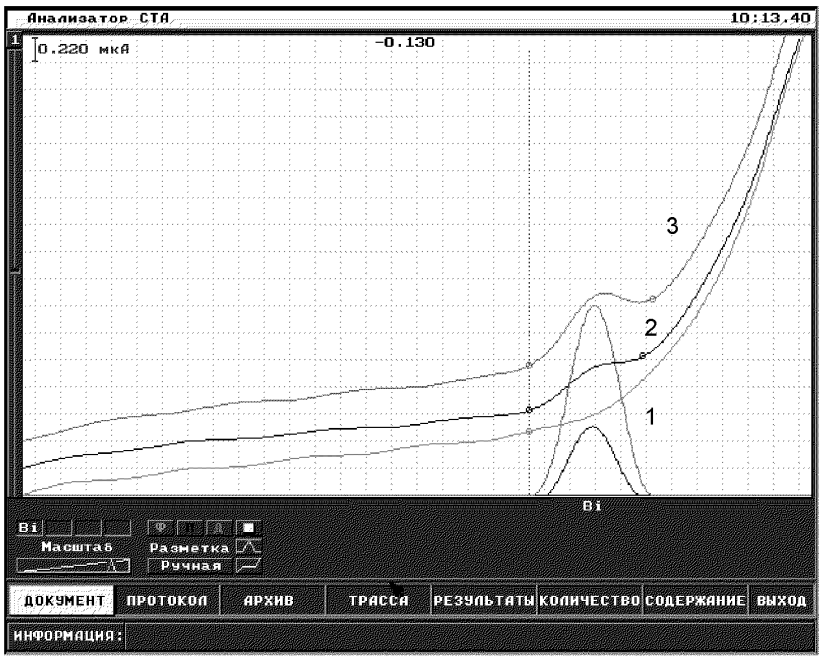


Рисунок 4. Вольтамперограммы висмута в растворе фонового электролита (1), пробы (2) и пробы с добавкой (3)

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

(Информационное)

Библиография

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

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

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

[4] ТУ 64-1-3329 Дозаторы пипеточные

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

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

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

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

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

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Пичугина В.М. – с.н.с. научно–исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

Захарова Э.А. – к.х.н., с.н.с. научно–исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

Черемпей Е.Г. - н.с. научно–исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

Каминская О.В. - н.с. научно–исследовательской лаборатории микропримесей Томского политехнического университета, сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

Слепченко Г.Б. – с.н.с., к.х.н., зав.лаб. научно–исследовательской лаборатории микропримесей ТПУ, директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»;

Пикула Н.П. – к.х.н., доцент каф.ФАХ ТПУ, эксперт по аккредитации аналитических лабораторий (центров).

© ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»

(3822) 563-860, 563-572,

microlab@tpu.ru, ***www.microlab.tpu.ru***

Инструкция №1

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

Определение массовой концентрации ***марганца*** с использованием анализатора СТА возможно двумя вариантами:

Вариант 1 – на фоне раствора хлорида натрия концентрации 0,1 моль/дм^3 с применением инертного газа.

Вариант 2 – на фоне раствора сульфита натрия (насыщенного) без использования инертного газа.

Последовательно выполняют следующие основные операции:

- Подготовка проб воды;
- Подготовка электродов (электрохимическая обработка электродов);
- Проверка работы ртутно-пленочных электродов по контрольной пробе (после нанесения пленки ртути на поверхность РПЭ; при неудовлетворительной сходимости результатов анализа).
- регистрацию вольтамперограмм раствора «холостой» пробы;
- регистрацию вольтамперограмм раствора анализируемой пробы воды;
- регистрацию вольтамперограмм раствора пробы воды с добавкой.

Вариант 1 - 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, устанавливают электроды по ***трехэлектродной*** схеме подключения:

- ртутно-пленочный (катод) – в гнездо РЭ,
- хлорсеребряный (анод) – в гнездо ХСЭ;
- хлорсеребряный (вспомогательный) – в гнездо ВЭ.
- трубочки для подачи газа.

Подготовка пробы по варианту 1

Для проведения анализа проб воды на содержание марганца берут две параллельные и одну «холостую» пробы.

Пробу воды объемом от 1 до 10 см^3 (в зависимости от ожидаемой концентрации) помещают в чистый кварцевый стаканчик объемом 20 см^3. Стаканчик с пробой помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки

«Темос-Экспресс» и нагревают до температуры 130 ^{0}C – 140 ^{0}C, упаривают до сухих солей.

Вынимают стаканчик из комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс» или снимают с плитки, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 0,5 см^3 концентрированной серной кислоты (омывая тщательно стенки стаканчика). Затем снова помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» или в муфельную печь, нагревают при температуре 330 ^{0}C до полного отдымления паров серной кислоты. Увеличивают температуру до 450 °C и выдерживают при этой температуре 10 – 15 мин.

Вынимают стаканчик из муфельной печи или из комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс», охлаждают до комнатной температуры.

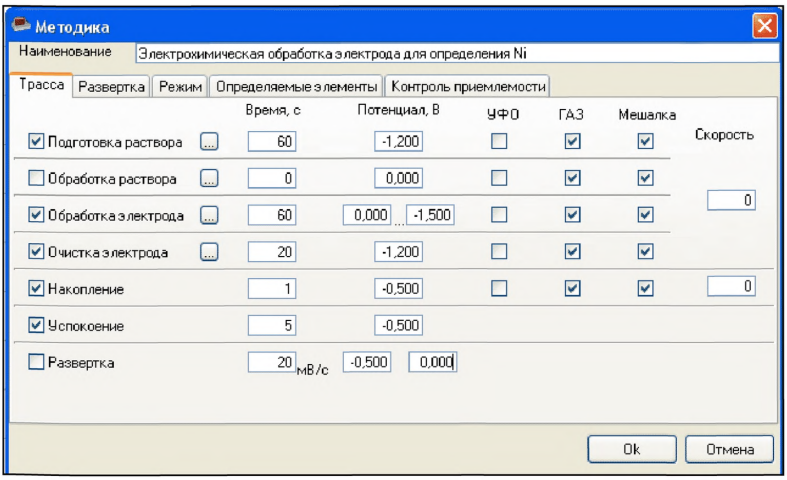
Добавляют 1 – 2 см^3 бидистиллированной воды (ополаскивая водой стенки стаканчика), снова помещают на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» и упаривают при температуре 120 °C – 150 °C до сухих солей. Процедуру повторяют 2 раза.

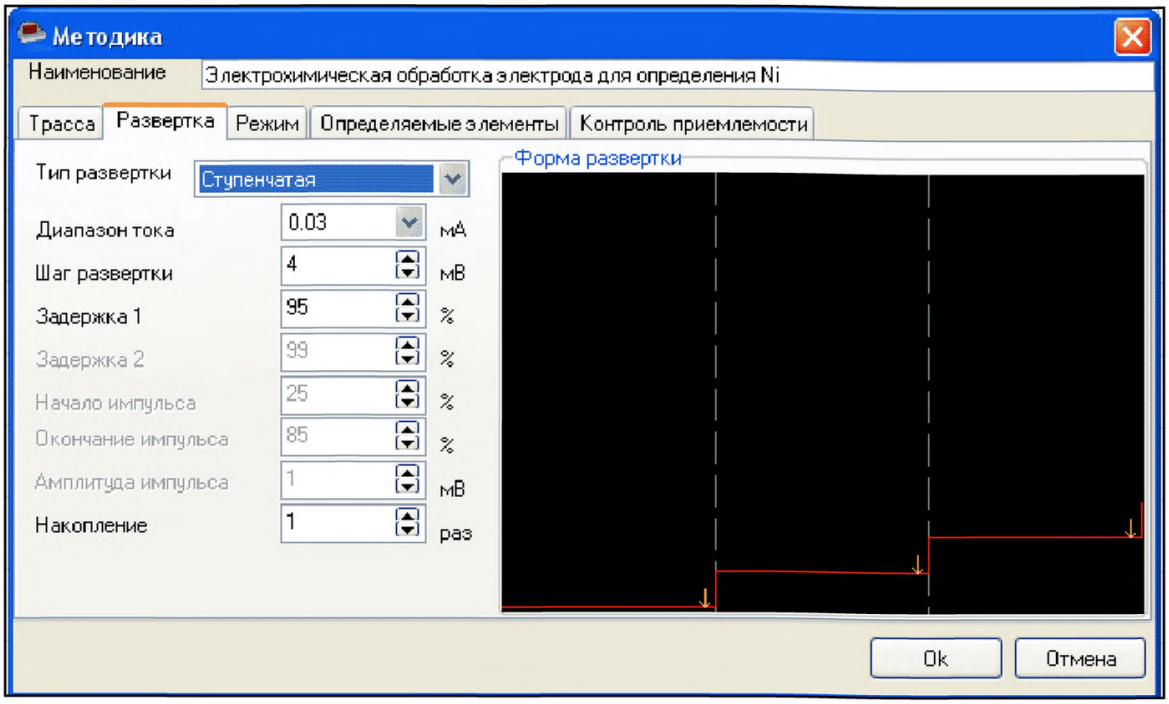
Стаканчик вынимают, охлаждают.

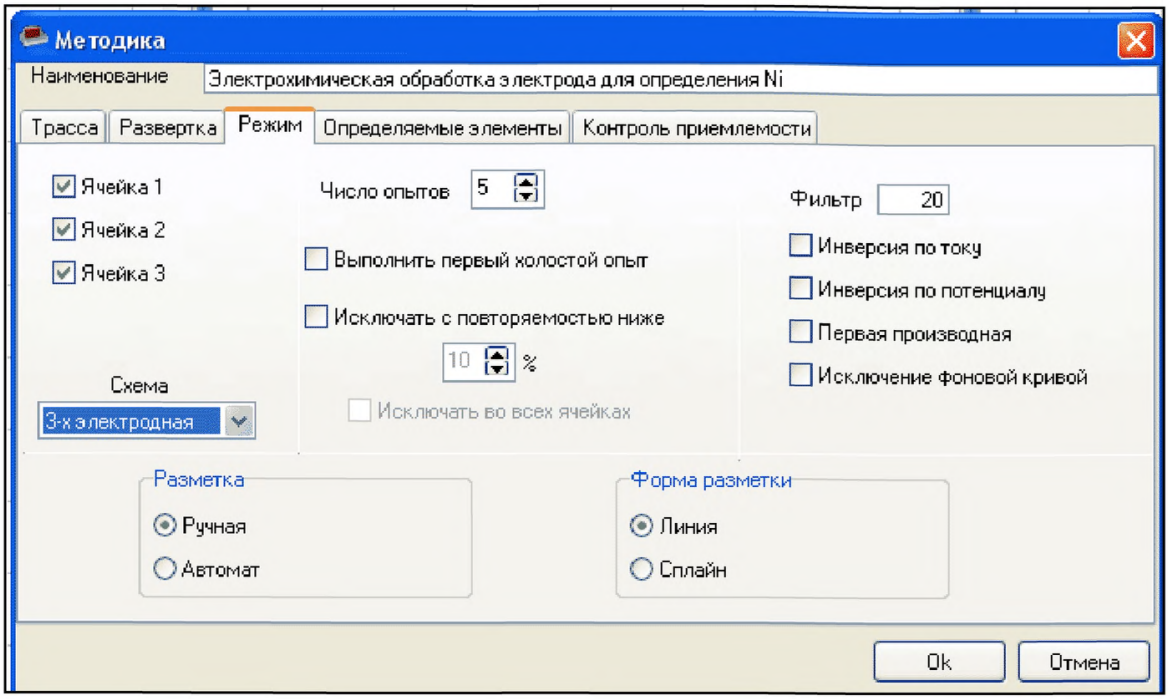
Добавляют 10,0 см^3 раствора хлористого натрия концентрации 0,1 моль/дм^3. Проба готова к проведению ИВ измерений.

Подготовка электродов и стаканчиков

Перед анализом пробы проводят электрохимическую очистку индикаторных электродов (отмывку электродов и стаканчиков). Для их обработки загружают файл **«Электрохимическая обработка электрода для определения Ni».**







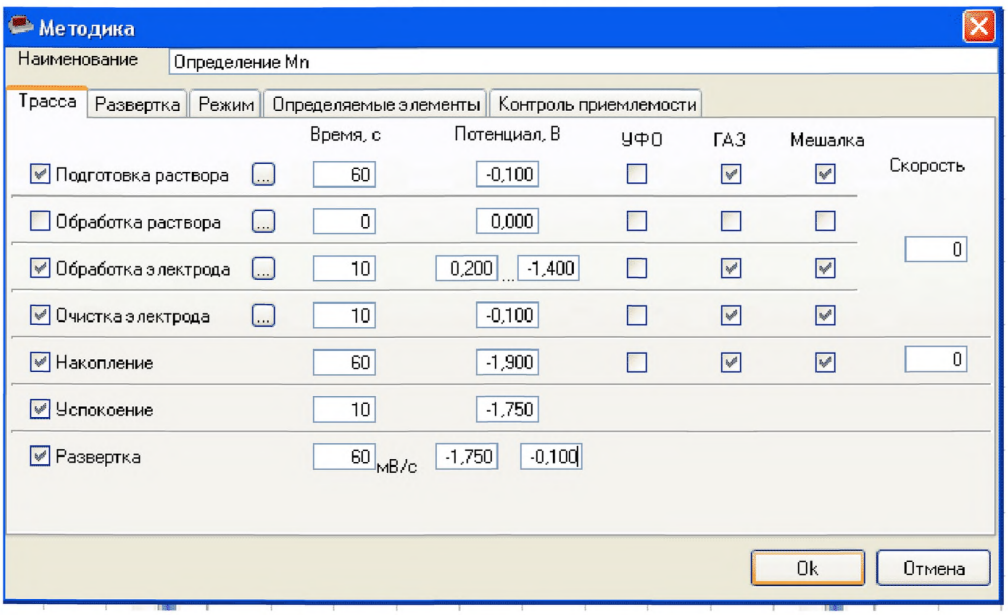
В три чистых кварцевых стаканчика вместимостью 20 – 25 см^3 наливают по 9 – 10 см^3 бидистиллированной воды. Этот раствор служит для очистки поверхности ртутнопленочного электрода.

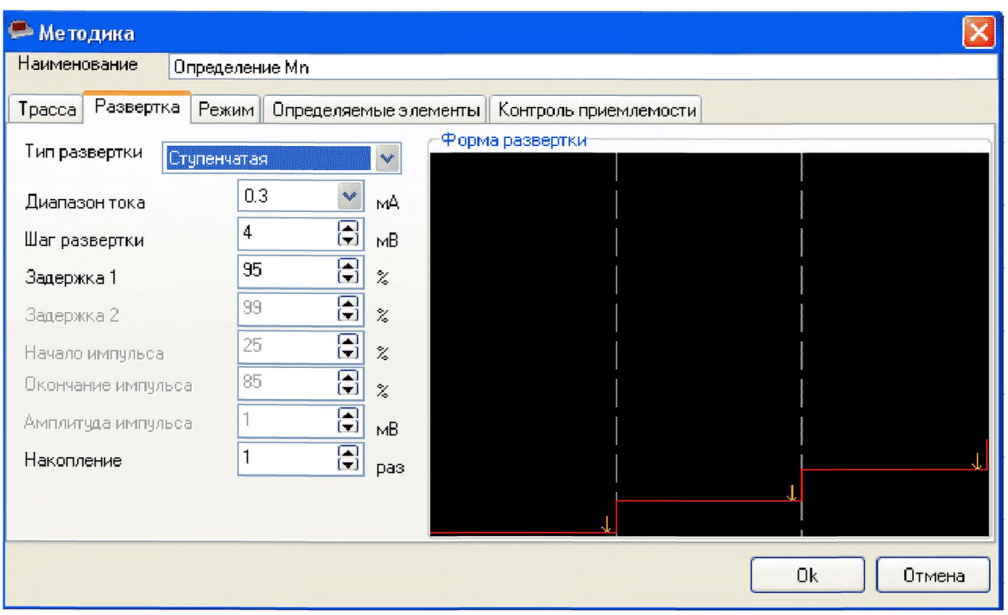
Опускают в раствор индикаторные электроды, электроды сравнения, вспомогательные электроды, азотные трубочки.

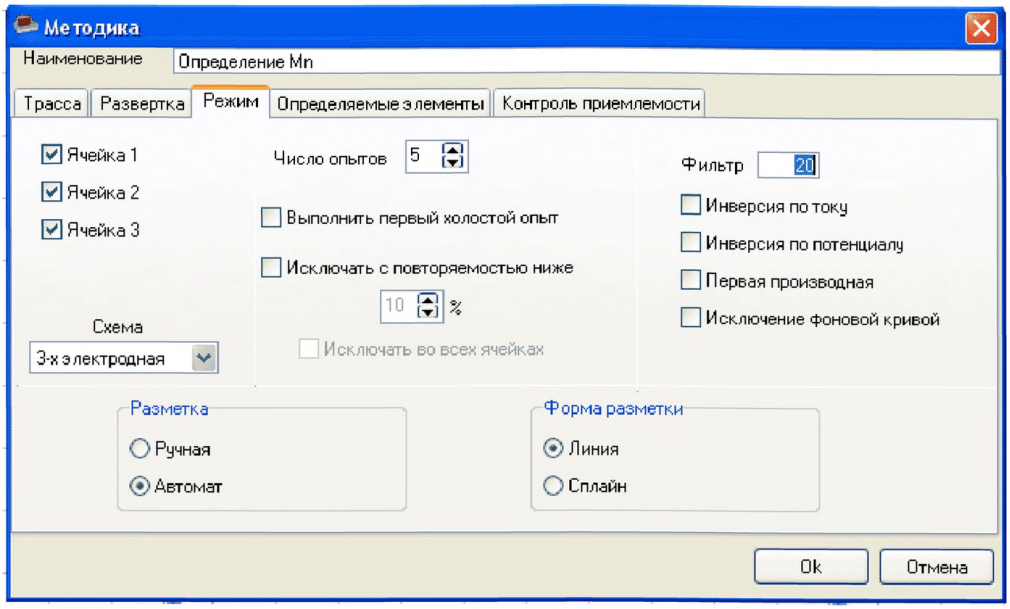
Запускают команду «Анализ фона» (или «Запуск опыта»). Проводят 5 циклов (как указано в параметрах).

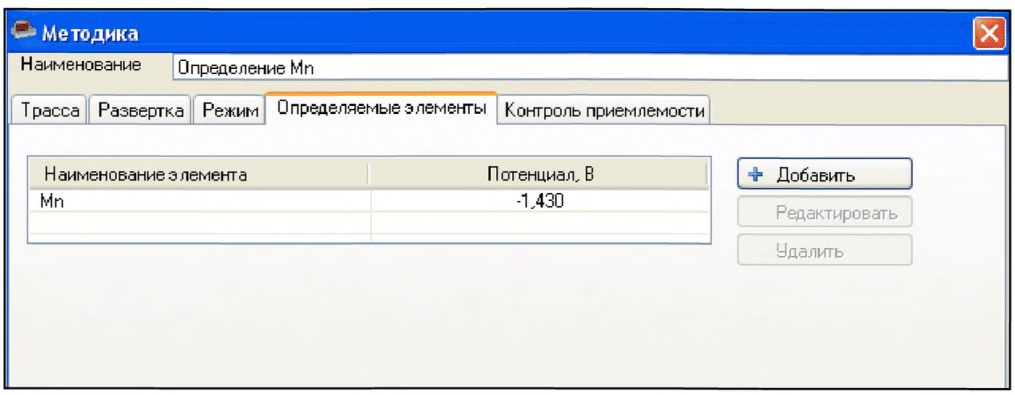
Раствор из стаканчиков выливают, наливают по 10 – 12 $см^3$ фона (раствор хлорида натрия концентрации 0,1 $моль/дм^3$).

Загружают файл **«Определение Mn»**









Проводят измерение фона. Помещают стаканчики в ячейку и запускают команду «Анализ фона» («ФОН»). Снимают 5 вольтамперограмм.

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

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

По окончании измерения фона (при отсутствии пиков определяемого элемента (марганца)) содержимое стаканчиков не выливают.

Оценивают работу электродов по контрольной пробе. Для этого в стаканчики с раствором фонового электролита с помощью пипетки или дозатора вносят по 0,02 см^3 аттестованного раствора **марганца к**онцентрации 10,0 мг/дм^3.

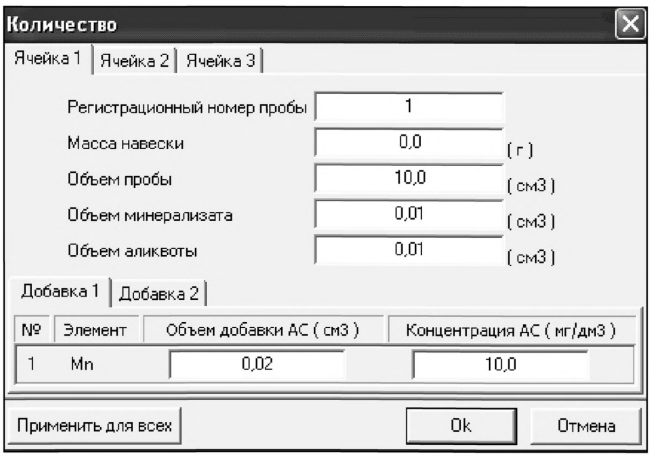
Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием марганца 0,02 мг/дм^3 при объеме пробы 10 см^3.

Запускают команду «Анализ пробы» (или «ПРОБА» или «  Получение вольтамперограмм пробы»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку, удаление «выпадающих» кривых.

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

Проводят измерение пробы с добавкой . Вносят в стаканчики с пробой добавки АС марганца - по 0,02 см^3 аттестованного раствора **марганца** концентрации 10,0 мг/дм^3.

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



Запускают команду «Анализ добавки» (или «  Получение вольтамперограмм пробы с добавкой»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку аналогично разделу «Анализ пробы».

Рассчитывают массовую концентрацию марганца в контрольной пробе. Для перехода в таблицу «Концентрация» на панели управления нажимают кнопку – **Окно выполнения и просмотра результатов анализа.**

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

Анализируют реальную пробу на содержание марганца. Одновременно проводят анализ двух параллельных и одной резервной пробы в трех стаканчиках.

Отмывают электроды (после оценки контрольной пробы). В три чистых кварцевых стаканчика вместимостью 20 – 25 $см^3$ наливают по 9 – 10 $см^3$ бидистиллированной воды. Этот раствор служит для очистки поверхности электродов. Опускают в раствор индикаторные электроды, электроды сравнения, вспомогательные электроды, азотные трубочки. На лицевой панели электрохимической ячейки нажимают кнопки «газ» и «мешалка», в течение 30 – 40 с пропускают газ с перемешиванием, воду из стаканчиков выливают, наливают свежую, и снова пропускают газ с перемешиванием 30 – 40 с. Операцию по отмывке электродов повторяют 3 – 4 раза.

Стаканчики убирают, вместо них ставят стаканчики с подготовленной для ИВ-анализа пробой.

Запускают команду «Анализ пробы» (или « Получение вольтамперограмм пробы»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их разметку, удаление «выпадающих» кривых».

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

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

В таблице «Количество» для каждой активной ячейки указывают: объем пробы (объем взятой на анализ воды), объем добавки и концентрацию добавки АС элемента.

Вычисление массовых концентраций определяемого элемента. Нажимают кнопку «Окно вычисления и просмотра результатов анализа» 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.**

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

Для печати вольтамперных кривых на принтере нажимают кнопку  или в главном меню выбирают пункт **Документ / Печать графиков.**

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

Вариант 2 – на фоне сульфита натрия без использования инертного газа

Анализатор СТА готовят к работе в соответствии с «Руководством пользователя» и паспортом на данный прибор, устанавливают электроды по ***трехэлектродной*** схеме подключения:

- ртутно-пленочный (катод) – в гнездо РЭ,
- хлорсеребряный (анод) – в гнездо ХСЭ;
- хлорсеребряный (вспомогательный) – в гнездо ВЭ.

Раствор сульфита натрия насыщенный. В колбу вместимостью 500 см^3 помещают 300 см^3 бидистиллированной воды, доводят до кипения, снимаю с плитки и добавляют 200 г сульфита натрия, перемешивают, охлаждают до комнатной температуры. Раствор служит фоновым электролитом при определении марганца в пробе воды без использования инертного газа (перемешивания).

Проводят процедуру «Подготовка электродов и стаканчиков» по варианту 1 (используя параметры трассы «Электрохимическая обработка электрода для определения Ni»).

Затем загружают файл «Определение Mn» (параметры файла см. в варианте 1). В три чистых стаканчика помещаем 10 – 11 см ^{3} бидистиллированной воды и 0,4 см^3 раствора сульфита натрия (насыщ.).

Проводят измерение фона. Стаканчики помещаем в ячейку, запускают команду «Анализ фона» («Получение вольтамперограмм фона» или «ФОН»). Снимают 5 вольтамперограмм. Проводят разметку полученных вольтамперограмм, удаление «выпадающих» кривых».

По окончании измерения фона содержимое стаканчиков не выливают.

Оценивают работу электродов по контрольной пробе. Для этого в стаканчики с раствором фонового электролита с помощью пипетки или дозатора вносят по 0,02 см^3 аттестованного раствора **марганца к**онцентрации 10,0 мг/дм^3.

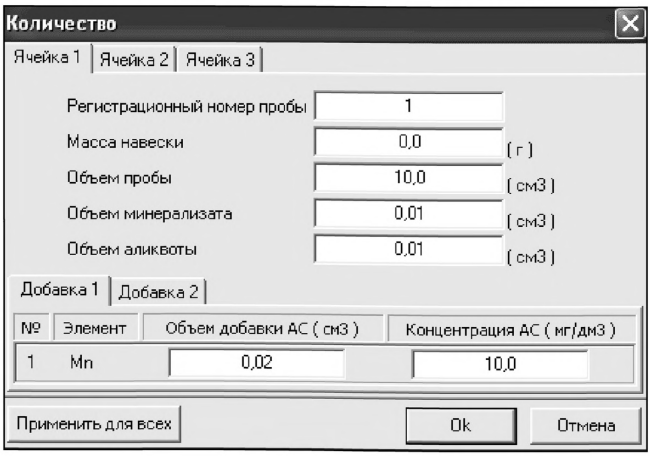
Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием марганца 0,02 мг/дм^3 при объеме пробы 10 см^3.

Запускают команду «Анализ пробы» (или «ПРОБА» или «  Получение вольтамперограмм пробы»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку, удаление «выпадающих» кривых.

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

Измеряют пробу с добавкой. Вносят в стаканчики с пробой добавки АС марганца - по 0,02 см^3 аттестованного раствора **марганца** концентрации 10,0 мг/дм^3.

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



Запускают команду «Анализ пробы с добавкой» (или «ПРОБА с добавкой» или «  Получение вольтамперограмм пробы с добавкой»). Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку, удаление «выпадающих» кривых.

Проводят их обработку аналогично разделу «Измерение пробы».

Расчет массовой концентрации марганца в контрольной пробе. Для перехода в таблицу «Концентрация» на панели управления нажимают кнопку –  **Окно выполнения и просмотра результатов анализа.**

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

Анализ реальной пробы на содержание марганца

Отмывают электроды (после оценки контрольной пробы). Для этого из стаканчиков выливают фоновый раствор, наливают по 9 – 10 $см^3$ бидистиллированной воды (этот раствор служит для очистки поверхности ртутнопленочного электрода).

Опускают в раствор индикаторные электроды, электроды сравнения, вспомогательные электроды, азотные трубочки.

На лицевой панели электрохимической ячейки нажимают кнопку «мешалка» и в течение 30 – 40 с выдерживают электроды (при работающей мешалке). Операцию по отмывке электродов повторяют 3 – 4 раза. Выливают содержимое стаканчиков.

Затем в стаканчики наливают по 10 – 11 $см^3$ бидистиллированной воды и по 0,4 см3 раствора сульфита натрия (насыщ). Стаканчики помещают в ячейку.

Опускают в раствор индикаторные электроды, электроды сравнения, вспомогательные электроды.

Запускают команду **«Анализ фона - получение вольтамперограмм фона».**

Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их разметку, удаление «выпадающих» кривых».

В стаканчики с фоном с помощью пипетки или дозатора вносят 1 – 2 $см^3$ анализируемой пробы воды.

Запускают команду **«Анализ пробы - получение вольтамперограмм пробы».**

Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их разметку, удаление «выпадающих» кривых», усреднение.

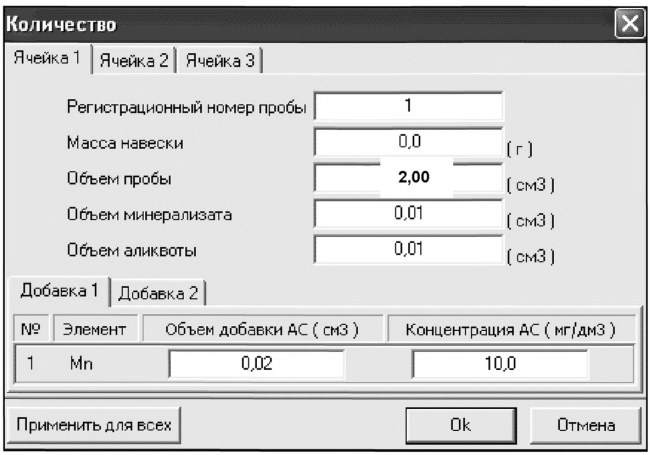
Затем в стаканчики с помощью пипетки или дозатора вносят по 0,02 см^3 аттестованного раствора **марганца к**онцентрации 10,0 мг/дм^3.

Запускают команду **«Анализ добавки - получение вольтамперограмм пробы с добавкой».**

Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их разметку, удаление «выпадающих» кривых», усреднение.

В таблице «**Количество**» для каждой активной ячейки указывают: объем пробы **(2,00 см^3)**, объем добавки и концентрацию добавки АС марганца.

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



Вычисляют массовую концентрацию определяемого элемента. Нажимают кнопку –  Окно просмотра результатов анализа 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.**

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

Для печати вольтамперных кривых на принтере нажимают кнопку  или в главном меню выбирают пункт **Документ / Печать графиков.**

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

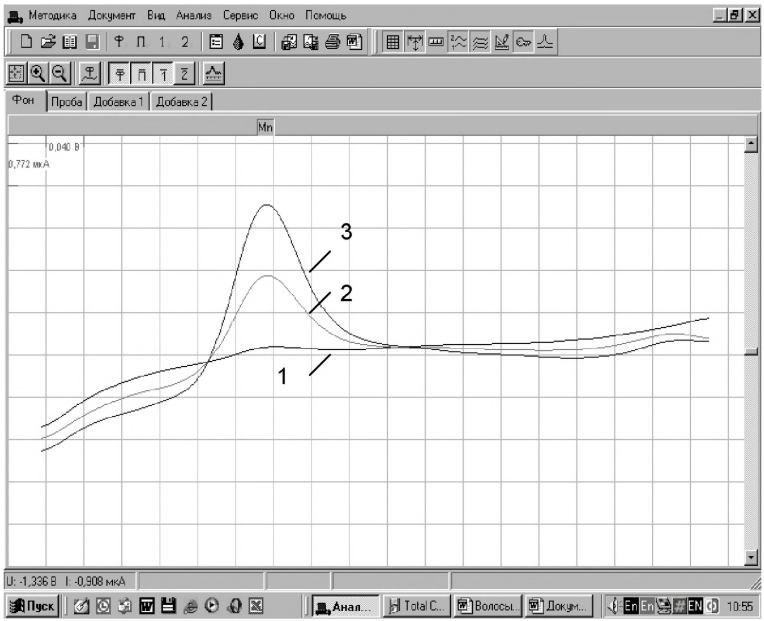


Рисунок. Вольтамперограммы при регистрации аналитических сигналов определения марганца в фоновом электролите (1), в пробе (2) и в пробе с добавкой АС марганца (3)

Инструкция №2

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

Определение массовой концентрации ***сурьмы*** с использованием анализатора СТА на фоне раствора **соляной кислоты концентрации 0,25 моль/дм^3** с применением инертного газа.

Анализатор СТА готовят к работе в соответствии с «Руководством пользователя» и паспортом на данный прибор, устанавливают электроды по ***двухэлектродной*** схеме подключения:

- индикаторный электрод – *ртутно-пленочный на серебряной подложке* с толщиной пленки ртути 10 – 15 мкм и рабочей поверхностью 0,2 – 0,3 см^3;
- электрод сравнения – *хлорсеребряный,* заполненный хлоридом калия концентрации 1,0 моль/дм^3 с сопротивлением не более 30 кОм.

Перед анализом каждой пробы проводят «отмывку» электродов и стаканчиков.

Для этого загружают файл созданной заранее методики или создают новую.

2.1 Подготовка электродов и стаканчиков

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

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

В главном меню выбирают пункт  **Методика / Новая методика.**

Вводят следующие параметры:

Трасса

Комплекс СТА.lnk 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	10	0,000	0,000	-		
	Очистка электрода	30	0,000		-		
	Накопление	120	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** мА			
Шаг развертки	**1** мВ			
Задержка 1	**75** %	↓	↓	↓
Задержка 2	%			
Начало импульса	%			
Окончание импульса	%			
Амплитуда	мВ			
Накопление	**1 раз**			

Режим

Трасса	Разверт-ка	**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 (например «Отмывка для ТМ»**) (См. «Руководство пользователя» раздел «Сохранение методики в виде нового файла»).

В стаканчики, подготовленные по 8.1 настоящей методики, с помощью пипетки или дозатора вносят по 10 - 12 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрации 0,25 моль/$дм^3$. Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают подготовленные электроды и запускают команду . Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают электроды. Запускают команду  «**Запуск подготовки раствора»**.

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

2.2 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении содержания сурьмы

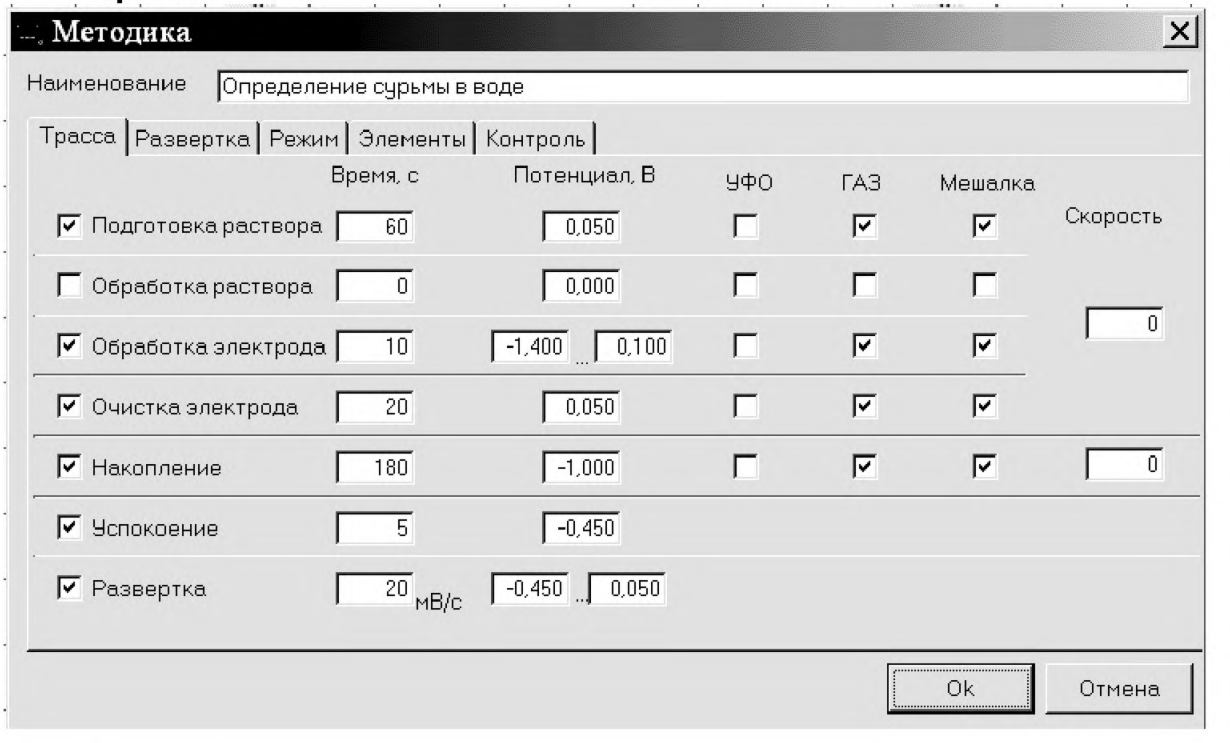
Для загрузки существующей методики в главном меню выбирают пункт  **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ.** В окне выбора файла выбирают необходимый файл методики и нажимают кнопку **ОТКРЫТЬ ФАЙЛ** (например, «**Определение Sb**»).

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

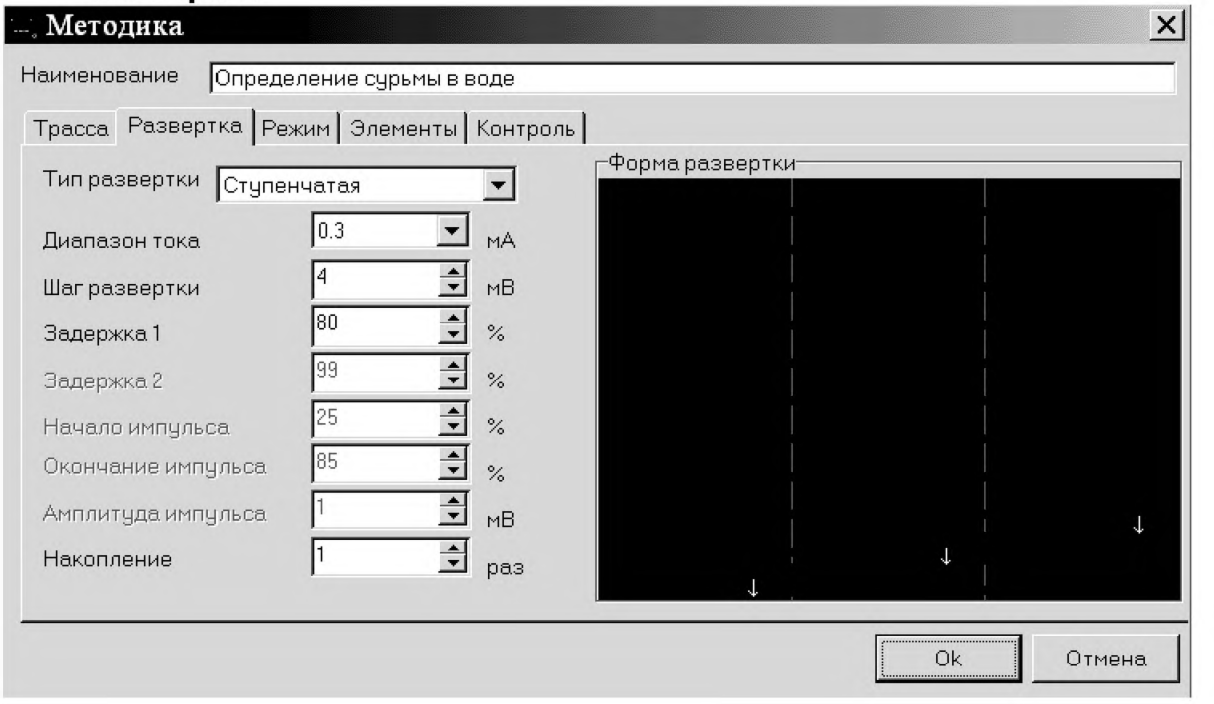
В главном меню выбирают пункт  **Методика / Новая.** В окно редактирования вводят параметры согласно методике проведения количественного химического анализа.

Например, вводят следующие параметры для определения ***сурьмы в пробах воды***

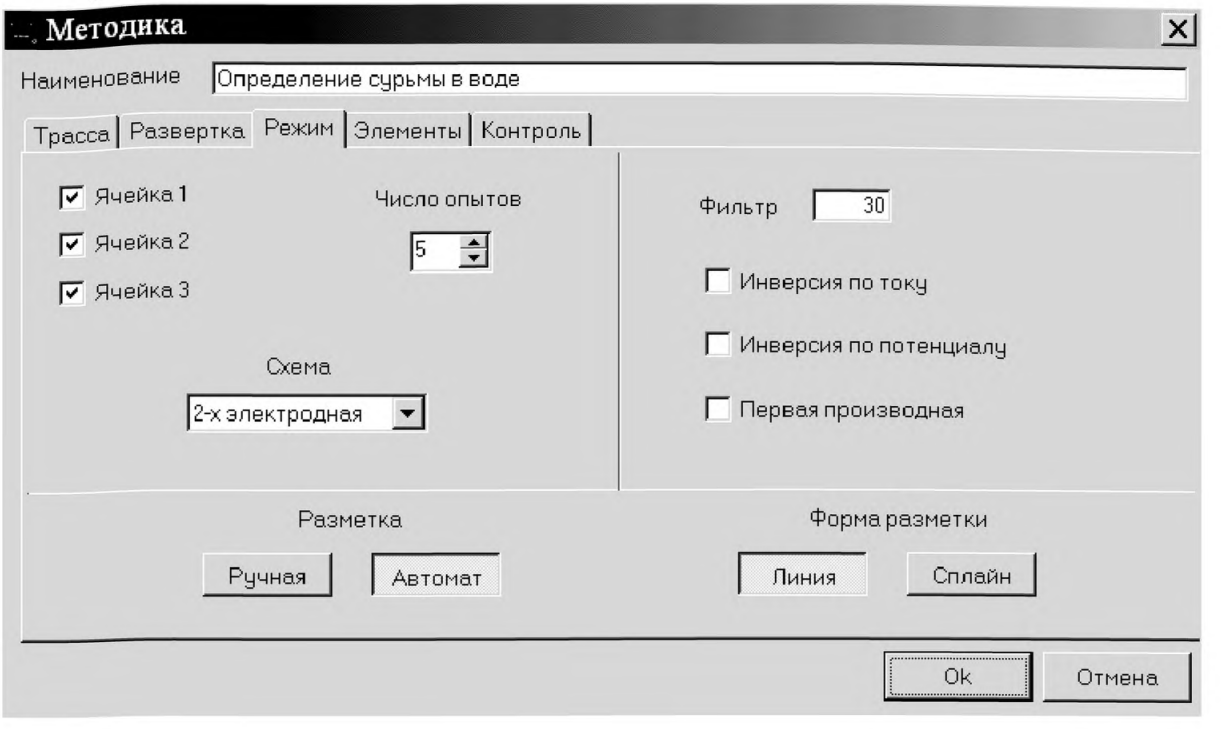
Трасса



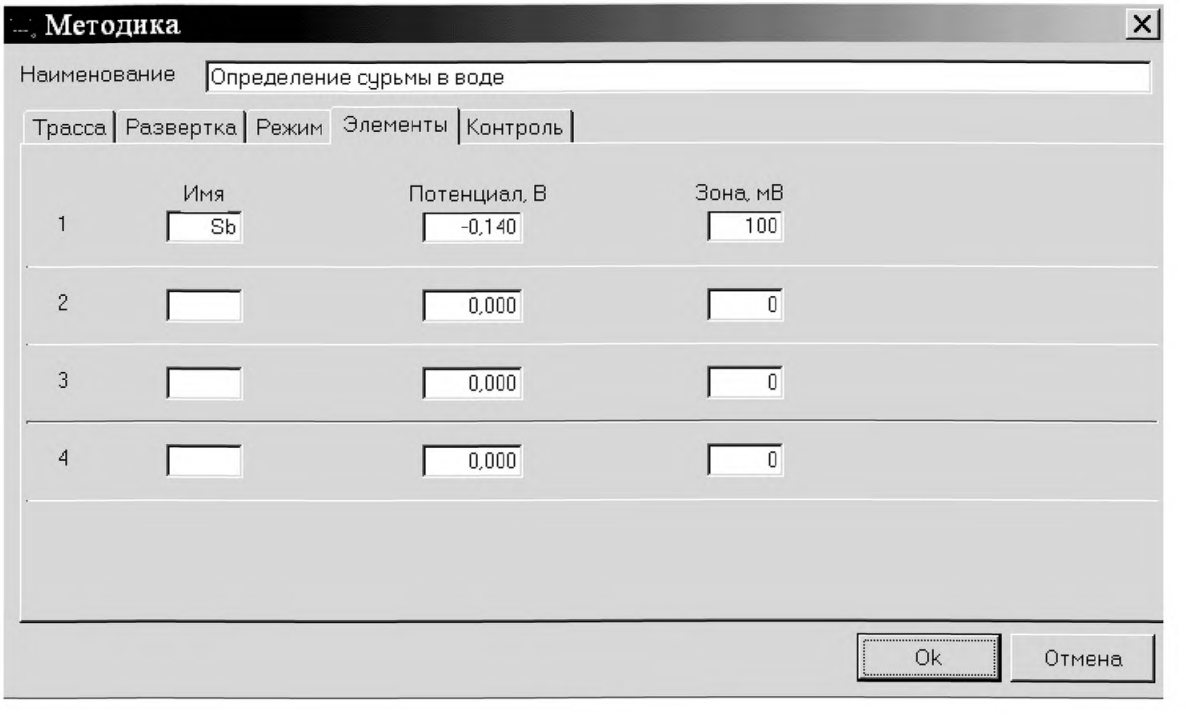
Развертка



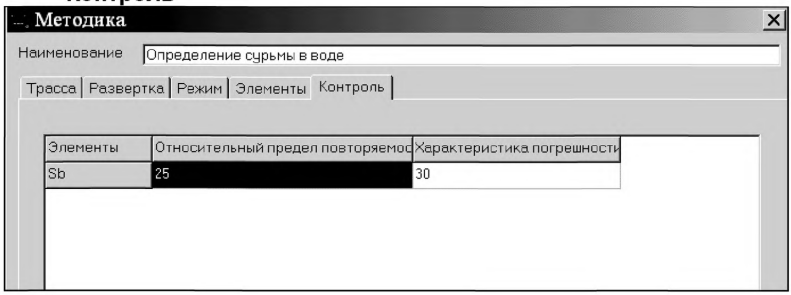
Режим



Элемент



Контроль



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

***Измерение фона*.** В чистые кварцевые стаканчики с помощью дозатора или пипетки вносят по 10 $см^3$ раствора соляной кислоты мольной концентрации 0,25 $моль/дм^3$.

Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают электроды.

Запускают команду «**ФОН**» (см. «Руководство пользователя» раздел «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 определяемого элемента (сурьмы) высотой более 0,1 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды по 2.1 так, чтобы отсутствовали пики сурьмы (или были менее 0,1 мкА).

По окончании измерения фона содержимое стаканчиков не выливают.

2.3 Проверка работы ртутно-пленочных электродов по контрольной пробе

Проверку работы ртутно-пленочных электродов (РПЭ) проводят:

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

Проводят проверку стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту по 2.2, **установив в трассе время накопления 30 с.**

После проведения измерений фоновый электролит из стаканчиков не выливают.

В стаканчики с раствором фонового электролита с помощью пипетки или дозатора вносят по 0,02 см^3 аттестованного раствора **сурьмы** концентрации 5,0 мг/дм^3.

Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием сурьмы 0,01 мг/дм^3 при объеме пробы 10 см^3.

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

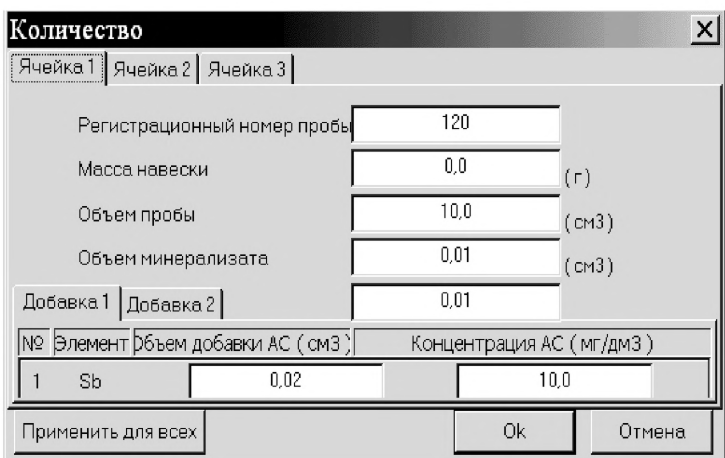
Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел 4.3 «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих» кривых (см. раздел 4.4 «Обработка вольтамперных кривых»).

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

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

Вносят в стаканчики с пробой такие же добавки АС сурьмы - по 0,02 см^3 аттестованного раствора **сурьмы** концентрации 5,0 мг/дм^3.

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



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

аналогично разделу «Измерение пробы.

Расчет массовой концентрации сурьмы в контрольной пробе.

Для перехода в таблицу «Концентрация» на панели управления нажимают кнопку – **Окно выполнения и просмотра результатов анализа.** (См. «Руководство пользователя», раздел «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.

2.4 Анализ пробы на содержание сурьмы

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

Стаканчики с пробой, подготовленные по разделу 8.5.2 настоящей методики помещают в ячейку комплекса СТА.

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

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

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

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 сурьмы

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

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

зультат анализа.

При необходимости в стаканчики с пробой вводят вторую добавку АС сурьмы, запускают команду **«Получение вольтамперограмм пробы с двумя добавками»**, снимают 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку.

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

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

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

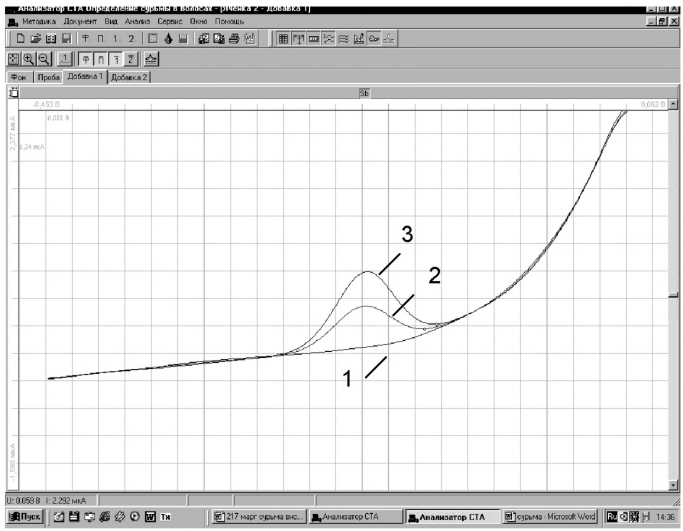


Рисунок. Вольтамперограммы при регистрации аналитических сигналов определения сурьмы в фоновом электролите (1), в пробе (2) и в пробе с добавкой АС сурьмы (3)

Инструкция №3

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

Определение массовой концентрации ***висмута*** с использованием анализатора СТА на фоне раствора **соляной кислоты концентрации 0,25 моль/дм^3** с применением инертного газа.

Анализатор СТА готовят к работе в соответствии с «Руководством пользователя» и паспортом на данный прибор, устанавливают электроды по ***двухэлектродной*** схеме подключения:

- индикаторный электрод – *ртутно-пленочный на серебряной подложке* с толщиной пленки ртути 10 – 15 мкм и рабочей поверхностью 0,2 – 0,3 см^3;
- электрод сравнения – *хлорсеребряный,* заполненный хлоридом калия концентрации 1,0 моль/дм^3 с сопротивлением не более 30 кОм.

Перед анализом каждой пробы проводят «отмывку» электродов и стаканчиков.

Для этого загружают файл созданной заранее методики или создают новую.

3.1 Подготовка электродов и стаканчиков

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

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	10	0,000	0,000	-		
	Очистка электрода	30	0,000		-		
	Накопление	120	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** мА			
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 (например «Отмывка для ТМ»**) (См. «Руководство пользователя» раздел «Сохранение методики в виде нового файла»).

В стаканчики, подготовленные по 8.1, с помощью пипетки или дозатора вносят по 10 - 12 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрации 0,25 моль/$дм^3$. Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают подготовленные электроды и запускают команду Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают электроды. Запускают команду  **«Запуск подготовки раствора»**.

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

3.2 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении содержания висмута

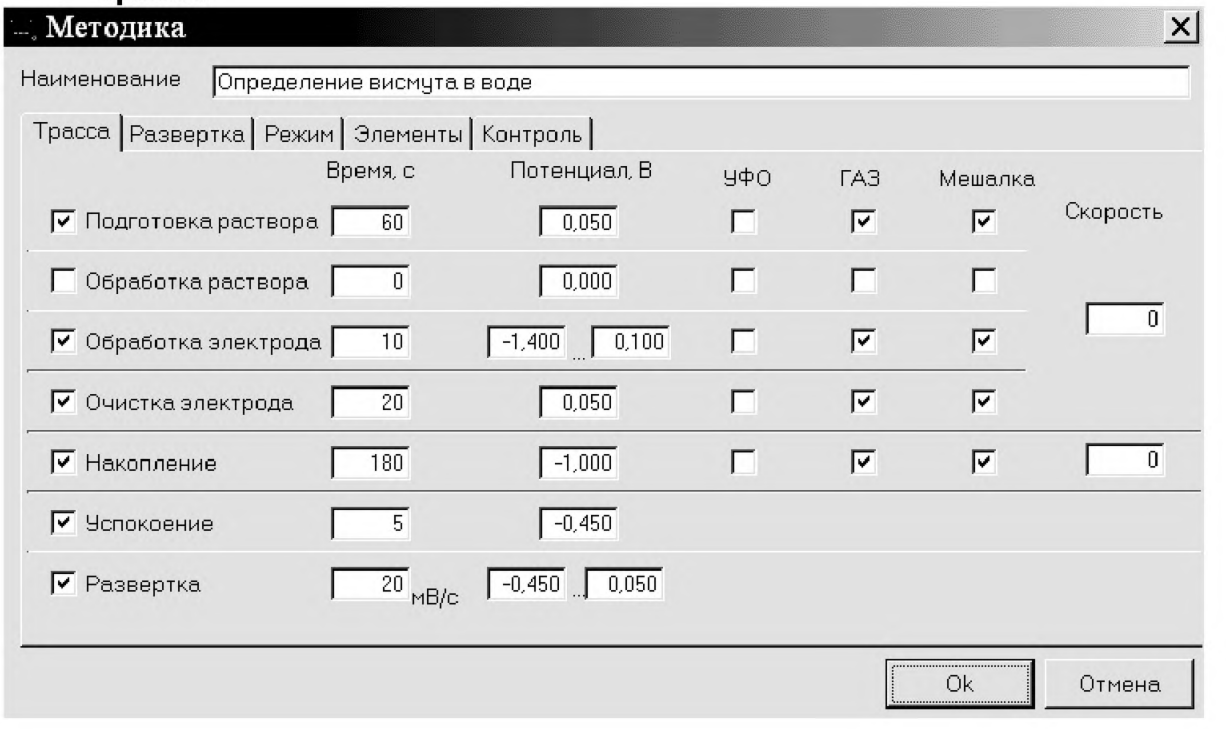
Для загрузки существующей методики в главном меню выбирают пункт  **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ.** В окне выбора файла выбирают необходимый файл методики и нажимают кнопку **ОТКРЫТЬ ФАЙЛ** (например, «**Определение Bi**»).

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

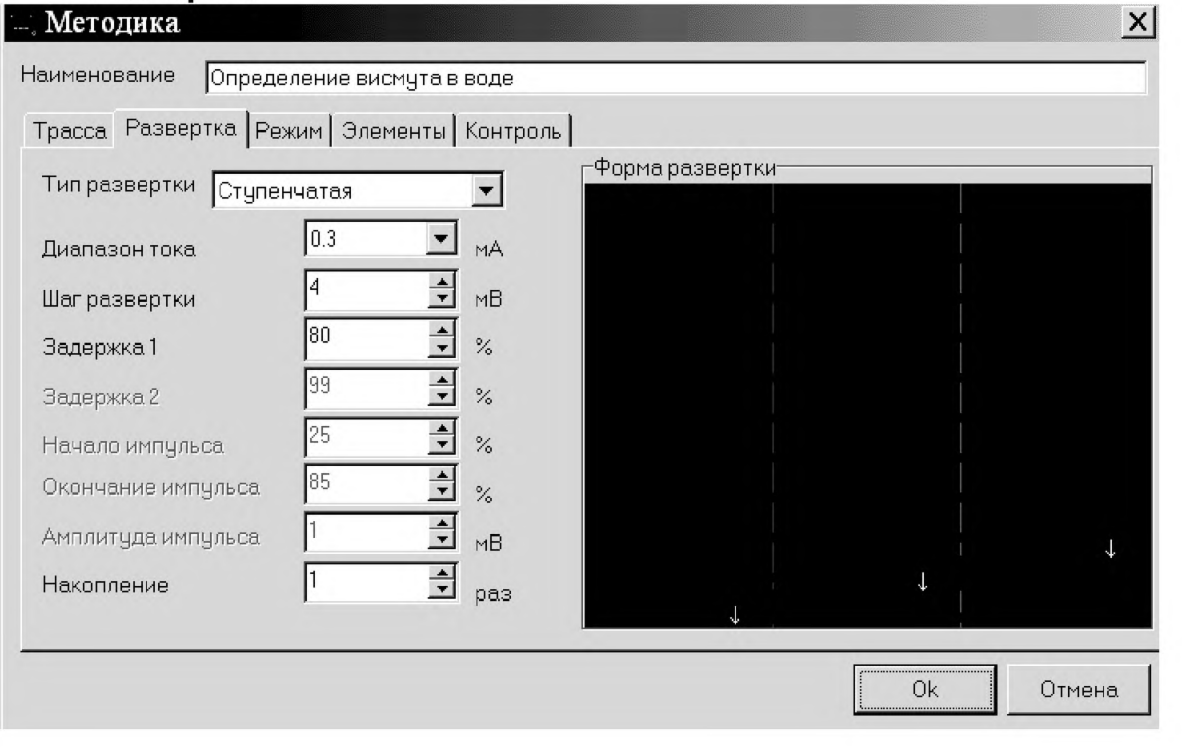
В главном меню выбирают пункт  **Методика / Новая.** В окно редактирования вводят параметры согласно методике проведения количественного химического анализа.

Например, вводят следующие параметры для определения ***висмута в пробах воды***

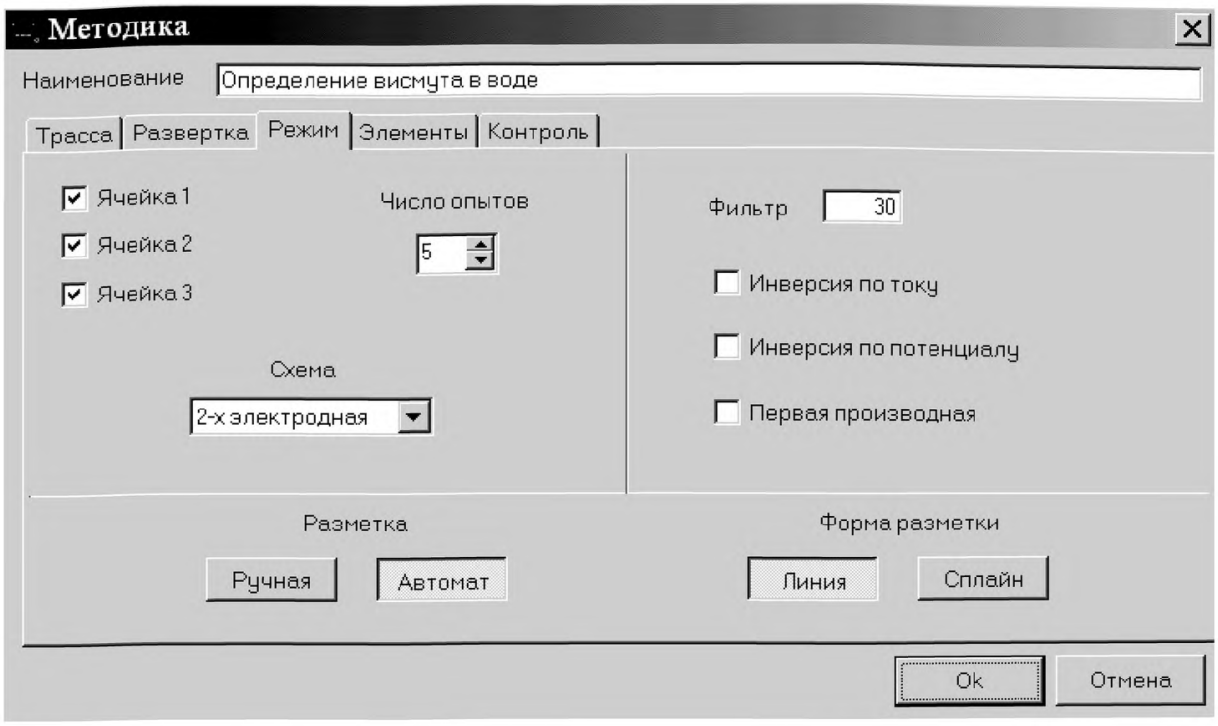
Трасса



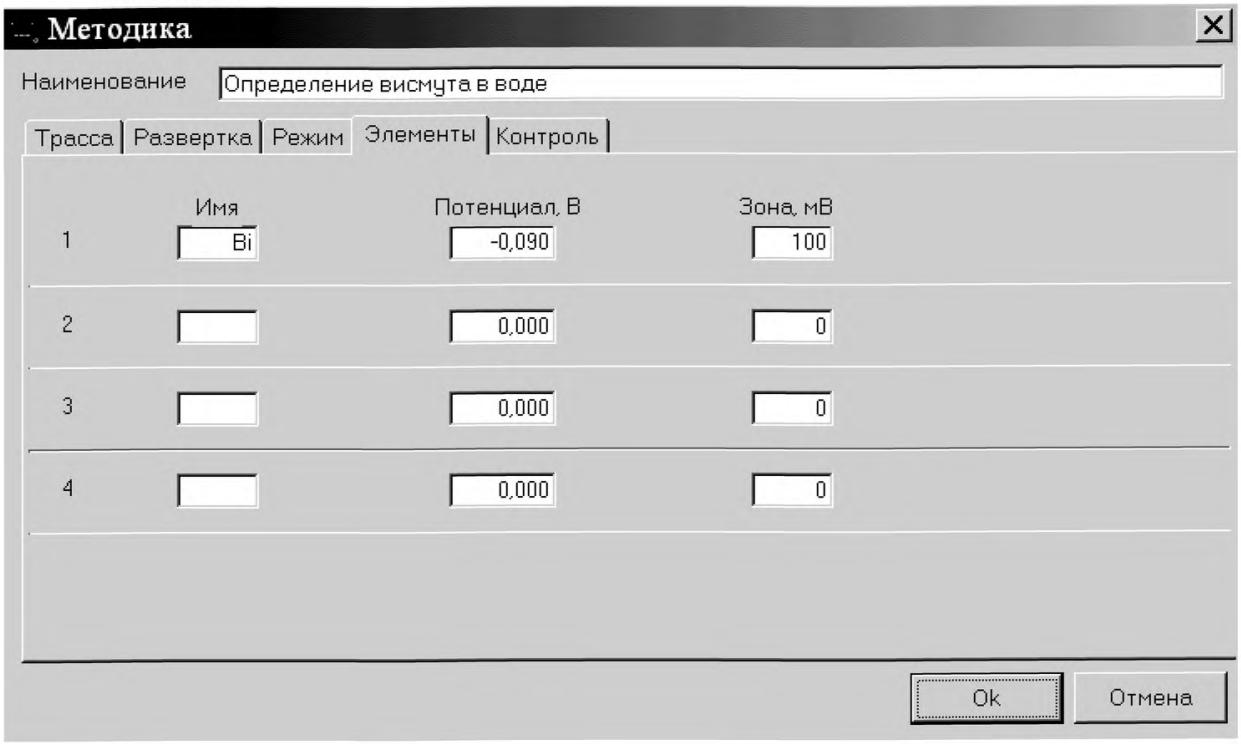
Развертка



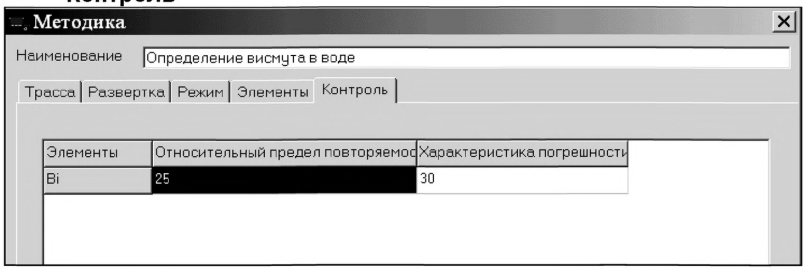
Режим



Элемент



Контроль



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

***Измерение фона*.** В чистые кварцевые стаканчики с помощью дозатора или пипетки вносят по 10 $см^3$ раствора соляной кислоты мольной концентрации 0,25 $моль/дм^3$.

Стаканчики с полученным раствором помещают в ячейку, опускают электроды.

Запускают команду « **ФОН**» (см. «Руководство пользователя» раздел «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 определяемого элемента (висмута) высотой более 0,1 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды по 3.1 так, чтобы отсутствовали пики висмута (или были менее 0,1 мкА).

По окончании измерения фона содержимое стаканчиков не выливают.

3.3 Проверка работы ртутно-пленочных электродов по контрольной пробе

Проверку работы ртутно-пленочных электродов (РПЭ) проводят:

3) после нанесения пленки ртути на поверхность РПЭ;
4) при неудовлетворительной сходимости результатов анализа.

Проводят проверку стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту по 3.2, **установив в трассе время накопления 30 с.**

После проведения измерений фоновый электролит из стаканчиков не выливают.

В стаканчики с раствором фонового электролита с помощью пипетки или дозатора вносят по 0,02 см^3 аттестованного раствора **висмута к**онцентрации 5,0 мг/дм^3.

Полученный раствор будет являться контрольной пробой с содержанием висмута 0,01 мг/дм^3 при объеме пробы 10 см^3.

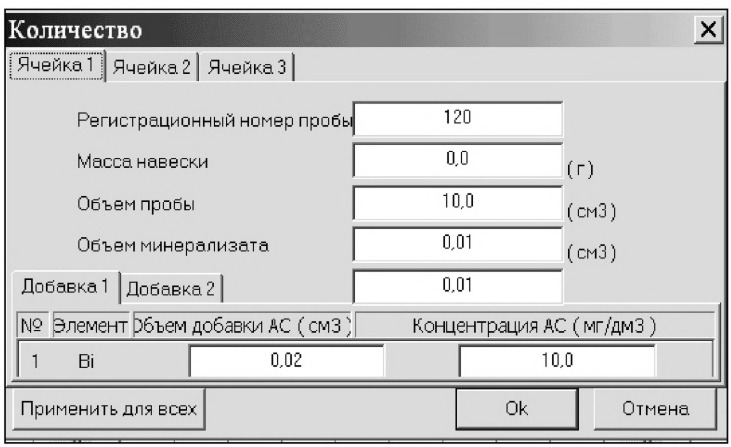
Измерение пробы (см. «Руководство пользователя» раздел 4.6 «Запуск анализа пробы»). Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку (см. «Руководство пользователя», раздел «Разметка вольтамперных зависимостей»), удаление «выпадающих»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

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

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

Вносят в стаканчики с пробой такие же добавки АС висмута - по 0,02 см^3 аттестованного раствора **висмута** концентрации 5,0 мг/дм^3.

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



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

Расчет массовой концентрации висмута в контрольной пробе.

Для перехода в таблицу «Концентрация» на панели управления нажимают кнопку – **Окно выполнения и просмотра результатов анализа.** (См. «Руководство пользователя», раздел «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.

3.4 Анализ пробы на содержание висмута

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

Стаканчики с пробой, подготовленные по разделу 8.5.2 настоящей методики помещают в ячейку комплекса СТА.

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

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

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

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 висмута

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

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

При необходимости в стаканчики с пробой вводят вторую добавку АС висмута, запускают команду **«Получение вольтамперограмм пробы с двумя добавками»**, снимают 3 – 5 вольтамперограмм, проводят их обработку.

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

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

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

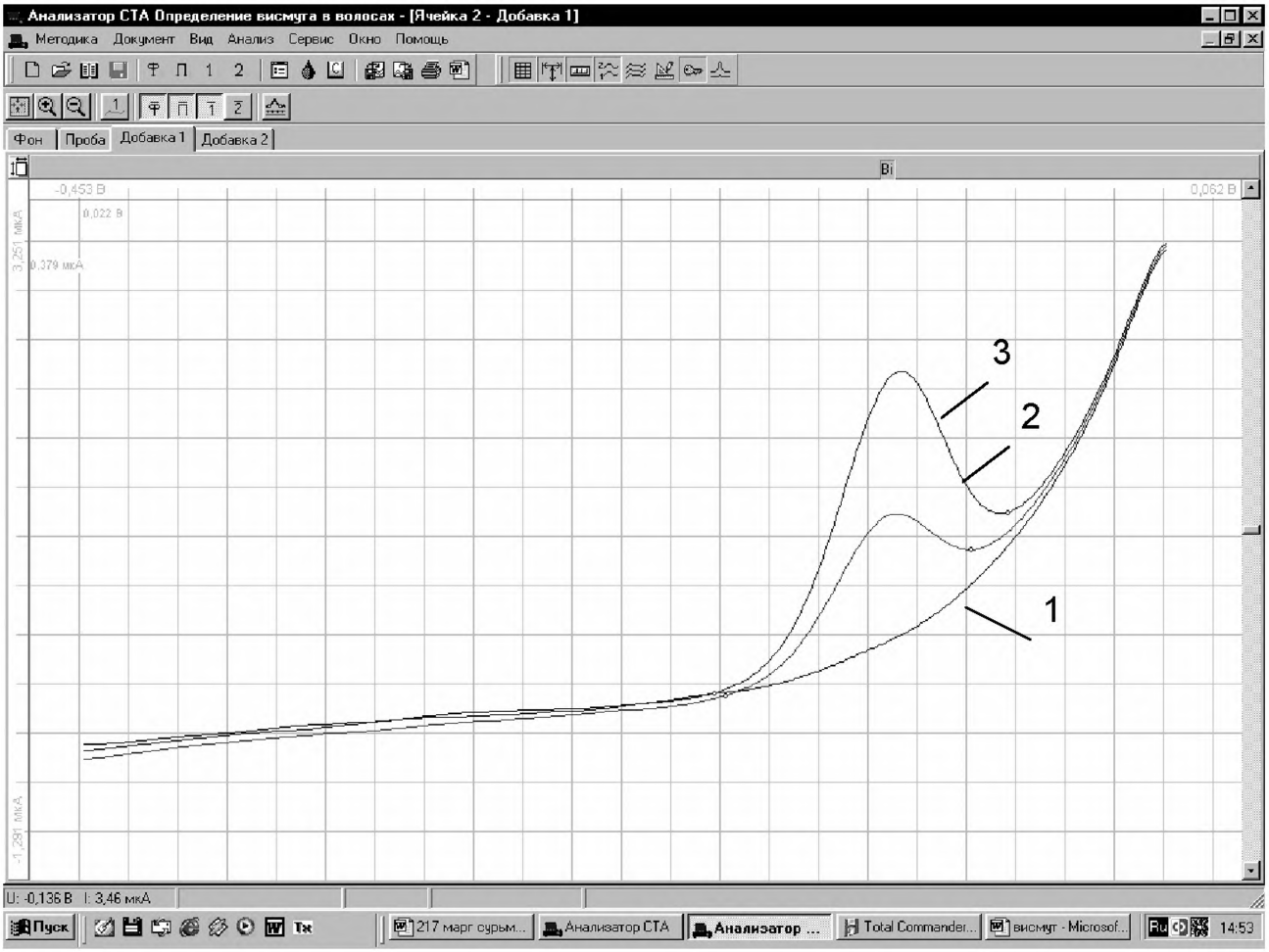


Рисунок . Вольтамперограммы при регистрации аналитических сигналов определения висмута в фоновом электролите (1), в пробе (2) и в пробе с добавкой АС висмута (3)

gost.e-ecolog.ru