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

ФР.1.31.2004.01323

МУ 08-47/161

ВОДЫ ПИТЬЕВЫЕ, ПРИРОДНЫЕ, МИНЕРАЛЬНЫЕ. ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРЕБРА

Томск

gost.e-ecolog.ru

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА "ЮМХ"

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ

(АТТЕСТАТ ОБ АККРЕДИТАЦИИ № РОСС RU 01.00143-03 ОТ 24.12.01)

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ
№ 08-47/161

Методика выполнения измерений массовой концентрации серебра методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНП Ф «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/161 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

ВОДЫ ПИТЬЕВЫЕ, ПРИРОДНЫЕ, МИНЕРАЛЬНЫЕ. ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРЕБРА

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), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Серебро	От 0,0005 до 0,05 включ	8	12	26

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
Серебро	От 0,0005 до 0,05 включ	$0{,}22 \cdot \overline{X}$	$0{,}34 \cdot \overline{\overline{X}}$

$\overline{X}$ - 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 29 сентября 2004 г

Метролог метрологической
службы ТПУ

_____ Н.П.Пикула
"29" сентября 2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ

_____ Е.Н.Рузаев
"___" _____ 2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Руководитель органа ГМС,
Зам.директора по метрологии
ФГУ «Томский ЦСМ»

_____ М.М.Чухланцева
"___" _____ 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

_____ В.А.Власов
"___" _____ 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко
"29" сентября 2004 г.

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА "ЮМХ"
АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12.01)

"УТВЕРЖДАЮ"

Проректор по НР ТПУ

_____ В.А.Власов

"__" _____ 2004 г.

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко

" 29 " сентября 2004 г.

МУ 08-47/161

(по реестру метрологической службы)

ВОДЫ ПИТЬЕВЫЕ, ПРИРОДНЫЕ, МИНЕРАЛЬНЫЕ. ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРЕБРА

"СОГЛАСОВАНО"
Метролог
метрологической службы ТПУ

_____ Н.П. Пикула
" 29 " сентября 2004 г.

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08-47/161) устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации серебра методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) в пробах питьевых, природных, минеральных вод (с общей минерализацией не более 1,0 г/дм^3, с содержанием хлорид-ионов не более 300 мг/дм^3).

Мешающее влияние органических веществ матрицы пробы на определение серебра устраняется в процессе пробоподготовки.

Диапазон содержаний определяемого элемента (серебра) составляет от 0,0005 мг/дм^3 до 0,05 мг/дм^3. Если содержание элемента в пробе выходит за верхнюю границу диапазона определяемых содержаний, допускается разбавление подготовленной к измерению пробы или уменьшение объема пробы. Если содержание элемента выходит за нижнюю границу диапазона определяемых содержаний, допускается взятие большей аликвоты анализируемой пробы или увеличение времени электронакопления.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие стандарты:

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

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

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

ГОСТ 1277-75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

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

ГОСТ 2156-76 Реактивы. Натрий двууглекислый. Технические условия

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

ГОСТ 4217-77 Реактивы. Калий азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Реактивы. Вода дистиллированная. Технические условия

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

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

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

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

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

ГОСТ 17435-72 Линейки чертежные. Технические условия

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

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

ГОСТ 20490-75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

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

ГОСТ 23268.0-91 Воды минеральные питьевые, лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические условия

ГОСТ 24481-80 Вода питьевая. Отбор проб

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

ГОСТ 27384-87 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств

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

ГОСТ 29169-91 (ИСО 648-77) 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 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 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ

Методика анализа основана на проведении инверсионно-вольтамперометрических (ИВ) измерений раствора пробы после ее предварительной подготовки (рисунок 1). Электроактивной формой для ИВ-измерений является серебро в степени окисления (1+); электронакопление проводится на графитовом электроде в форме Ag(0); аналитический сигнал на вольтамперной кривой получают в результате электрохимической реакции $Ag(0) \rightarrow Ag(1+)$.

Пробоподготовку проводят выпариванием известного объема питьевых, природных и минеральных вод, подкисляя пробы азотной кислотой (0,2 $см^3$ азотной кислоты концентрации 12 моль/$дм^3$) и добавляя несколько капель 30% перекиси водорода при температуре 120 °С – 130 °С. Неорганический осадок растворяют в небольшом объеме концентрированной азотной кислоты, добавляют несколько кристаллов нитрата калия и разбавляют бидистиллированной водой до фиксированного объема (10 $см^3$). Для анализа берут всю пробу.

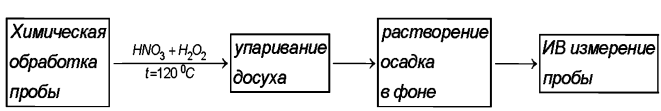


Рисунок 1. Основные этапы анализа проб питьевых вод на содержание серебра

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

Массовая концентрация серебра в пробе определяется методом

добавок аттестованных смесей (АС) серебра.

4 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

4.1 Методика выполнения измерений массовых концентраций серебра в пробах вод питьевых, природных, минеральных методом 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), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ,%
Серебро	От 0,0005 до 0,05 включ	8	12	26

4.2 Значения показателя точности методики используют при:

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

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ИЗМЕРЕНИЙ

5.1 Условия безопасного проведения работ

5.1.1 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.

5.1.2 Прибор и мешалка в процессе эксплуатации должны быть надежно заземлены.

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

5.1.4 Электробезопасность при работе с электроустановками – по ГОСТ 12.1.009.

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

5.2 Требования к квалификации исполнителя

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

5.3 Условия выполнения измерений

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях:

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

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Метод отбора и хранения проб должен быть указан в нормативной документации для данного типа лабораторий, для конкретных целей анализа, для данного вида анализируемого объекта.

Для анализа следует одновременно использовать две параллельные пробы.

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

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

7.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование

7.1.1 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 (приложение Б).

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

7.1.2 Электрохимическая ячейка с вращающимися электродами, в состав которой входят:

- индикаторный электрод - графитовый на основе графита с рабочей поверхностью 0,3 - 0,5 $см^3$ и сопротивлением не более 1,0 кОм, ***вращающийся***, скорость вращения не менее 1 500 – 2 000 об/мин*;*
- электрод сравнения - хлорсеребряный с сопротивлением не более 3,0 кОм.
- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 15 – 20 $см^3$;
- трубка для подвода инертного газа с целью удаления растворенного кислорода и перемешивания раствора*.

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

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

7.1.5 Дозаторы типа ДП-1-50 или ДП-1-1000 с дискретностью установки доз 1,0 мкл или 3,0 мкл и погрешностью не более 5% отн..

7.1.6 Шланги полиэтиленовые для подвода газа к ячейке.

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

7.1.8 Муфельная печь типа ПМ - 8 или МР - 64 - 02 15 по ГОСТ 9736

---

* Необходимы в анализаторах, где не предусмотрено автоматическое вычитание фонового тока.

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

или комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» с диапазоном рабочих температур от 50 °С до 650 °С с погрешностью ±25 °С.

7.1.9 Аппарат для бидистилляции воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 15150 или [4].

7.1.10 Щипцы тигельные [5].

7.1.11 Линейка мерительная по ГОСТ 17435.

7.2 Посуда

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

7.2.2 Посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770; колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0 см^3; цилиндры вместимостью 10,0 см^3; пробирки мерные вместимостью 10,0; 15,0 см^3; бюксы с притертыми крышками вместимостью 10,0 ; 20,0 см^3.

7.2.3 Кварцевые стаканчики вместимостью 15 - 20 см^3.

7.2.4 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

7.2.5 Эксикатор по ГОСТ 25336.

7.2.6 Сменные наконечники к дозаторам.

7.3 Реактивы и материалы

7.3.1 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов серебра с погрешностью не более 1,0 % отн. при Р = 0,95. Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 0,01 г/дм^3.

Например, ГСО 3397-86 - раствор серебра с концентрацией 0,100 г/дм^3 (100 мг/дм^3).

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

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

7.3.4 Пероксид водорода по ГОСТ 10929 х.ч.

7.3.5 Вода бидистиллированная [6] или дистиллированная по ГОСТ 6709 дважды перегнанная в кварцевых аппаратах в присутствии серной кислоты (0,5 см^3 концентрированной серной кислоты на 1 дм^3 дистиллированной воды) и калия марганцовокислого (3 см^3 3 %-ного раствора).

7.3.6 Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

7.3.7 Калий хлористый [7].

7.3.8 Натрий азотнокислый по ГОСТ 4168.

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

7.3.10 Натрий двууглекислый (сода пищевая) по ГОСТ 2156.

7.3.11 Бумага индикаторная универсальная (pH 1 - 14) [8].

7.3.12 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026 или фильтры обеззоленные («синяя», «красная» или «зеленая» лента).

7.3.13 Бумага масштабно-координатная.

Все реактивы должны быть квалификации ОСЧ или ХЧ.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка приборов к работе

Подготовку и проверку полярографа или вольтамперометрических анализаторов (СТА, АМВ, ТА-1, СВА-1БМ, СУЛЬФАТ-1-01, ВОЛАН, АВА-1), самописца, цифрового вольтметра или компьютера производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

8.1.1 Устанавливают следующий режим работы приборов

– поляризующее напряжение для электронакопления серебра, В	Минус 0,50
– потенциал начала регистрации вольтамперной кривой, В	Минус 0,20
– конечное напряжение развертки, В	0,80
– скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	50
– чувствительность прибора при регистрации вольтамперограммы (в зависимости от содержания элемента в анализируемой пробе и поверхности электрода), А/мм	$1 \cdot 10^{-10}$ - $5 \cdot 10^{-10}$
– время электролиза (в зависимости от содержания элемента в пробе), с	60 - 180

8.2 Подготовка лабораторной посуды

Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают азотной кислотой и многократно бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики дополнительно прокипятить в разбавленной серной кислоте в течение 5 – 10 мин и прокалить в муфельной печи при температуре 500 °С - 600 °С в течение 5 – 10 мин.

После использования стаканчики протирают фильтром с сухой пищевой содой с помощью фильтровальной бумаги, ополаскивают водой, чистой разбавленной азотной кислотой и бидистиллированной водой.

Сменные кварцевые стаканчики хранят закрытыми калькой или в эксикаторе в сухом виде.

8.3 Приготовление индикаторного электрода и электрода сравнения

8.3.1 Подготовка индикаторного графитового электрода (ГЭ)

Графитовый торцевой электрод (ГЭ) изготавливают из пропитанного различными веществами графитового стержня с диаметром рабочей поверхности 3 мм.

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

8.3.1.2 После проведения анализов ГЭ хранят в сухом виде. Перед работой (в последующие дни) рабочую поверхность электрода обрабатывают, как указано выше в 8.3.1.1.

8.3.2 Подготовка к работе электрода сравнения

Новый электрод сравнения заполняют одномолярным раствором хлорида калия, закрывают пробкой отверстие и выдерживают не менее 2 ч для установления равновесного значения потенциала при первом заполнении. Влияние хлорид ионов из хлоридсеребряного электрода сравнения устраняют используя электрод с двойным соединением; первое пространство заполнено одномолярным раствором хлорида калия, а второе - одномолярным раствором нитрата калия (раствор фонового электролита). После проведения анализов электрод хранят, погрузив его в раствор нитрата калия. Перед погружением в анализируемый раствор электрод тщательно промывают бидистиллированной водой.

8.4 Приготовление растворов

8.4.1 Основным раствором серебра является государственный стандартный образец (ГСО) состава растворов ионов серебра с аттестованным значением концентрации 100 мг/дм^3. Растворы серебра хранят в темноте.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО.

8.4.2. Аттестованную смесь серий АС-1, АС-2 и АС-3 с содержанием по 10,0; 5,0 и 2,5 мг/дм^3 серебра соответственно готовят разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 25,0; 50,0 см^3 бидистиллированной водой согласно таблице 2. При повторном приготовлении растворы сливают в специальный сборник, колбы не промывают водой, а заполняют свежеприготовленным раствором той же концентрации.

Таблица 2 - Приготовление аттестованных смесей (АС) серебра

Концентрация исходного раствора для приготовления АС, мг/дм^3	Отбираемый объем, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Концентрация приготовленного раствора АС, мг/дм^3	Код полученного (АС) раствора серебра
100,0	2,5	25,0	10,0	АС-1
10,0	12,5	25,0	5,00	АС-2
10,0	12,5	50,0	2,50	АС-3

АС-1 устойчив в течение 30 дней, АС-2 и АС-3 устойчив в течении 15 дней при хранении в темноте.

8.4.4 Рабочий раствор серной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 для электрохимической очистки ГЭ приготовляют путем разбавления концентрированной серной кислоты в 200 раз. Для этого, в колбу вместимостью 100 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, следует внести 0,5 см^3 концентрированной серной кислоты, перемешать и довести объем до метки бидистиллированной водой.

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

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

8.4.6 Азотную кислоту (марки ХЧ) рекомендуется перегонять. Перегнанная (при температуре 120 °С) азотная кислота должна быть концентрации 12 моль/дм^3.

8.4.7 Раствор калия азотнокислого концентрации 1,0 моль/дм^3

Навеску калия азотнокислого массой (25,0 ± 0,01) г помещают в колбу объемом 250 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.5 Подготовка проб

Для анализа пробы одновременно используют две параллельных и одну холостую пробу или две параллельных и одну резервную пробу

8.5.1 Пробу воды объемом 10,0 см^3, взятую пипеткой или дозатором, помещают в кварцевые стаканчики объемом 20 см^3, добавляют по 0,1 - 0,2 см^3 концентрированной азотной кислоты и 0,05 см ^{3} пероксида водорода, упаривают до сухого осадка при температуре 120 °С – 130 °С на плитке или в комплексе пробоподготовки «Темос-экспресс». Сухой осадок растворяют в фоновом электролите 10,0 см^3, добавляют 0,02 см^3 концентрированной азотной кислоты. Проба готова к проведению измерений.

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

8.5.2 При анализе проб питьевых вод "холостую" пробу делать не обязательно, так как серебро как загрязнение ни в реактивах, ни в воде не обнаруживается.

9.1 Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электрода на чистоту

9.1.1 В приготовленный по 8.2.1 кварцевый стаканчик вместимостью 15 – 20 см^3 с помощью пипетки вносят 1,0 см^3 раствор нитрата калия концентрации 1,0 моль/дм^3, подкисленный азотной кислотой, добавляют бидистиллированной воды до 10 см^3. Стаканчик с полученным раствором фонового электролита помещают в электрохимическую ячейку. Фоновым электролитом является раствор нитрата натрия концентрации 0,1 моль/дм^3.

9.1.2 Опускают в раствор индикаторный электрод (катод) и электрод сравнения (анод) и подключить их к соответствующим клеммам прибора. Устанавливают чувствительность прибора, равную $1 \cdot 10^{-8}$ А/мм.

9.1.3 Включают газ и пропускают его через испытуемый раствор в течение 60 с.

9.1.4 Проводят процесс электронакопления из фонового электролита при потенциале минус 0,5 В в течение 120 - 300 с при перемешивании раствора инертным газом, ***с вращающимися электродами.***

9.1.5. По окончании электронакопления отключают газ и перемешивание раствора и через 5 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от минус 0,20 В до 0,80 В.

9.1.6 Останавливают потенциал при 0,80 - 0,9 В и проводят дорастворение примесей с поверхности электрода при перемешивании раствора в течение 20 - 30 с.

9.1.7 Операции по 9.1.5 - 9.1.6 повторяют три раза.

9.1.8 При наличии на вольтамперограмме (по сравнению с остаточным током) пиков - аналитических сигналов серебра в области потенциалов от 0,20 В до 0,30 В высотой более 2 мм раствор из стаканчика выливают и стаканчик промывают по 8.2.

При отсутствии на вольтамперограмме пиков - аналитических сигналов серебра, стаканчик и растворы считают чистыми.

9.2 Проверка работы ГЭ по контрольным пробам серебра

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

Для этого выполняют следующие операции:

9.2.1 В проверенный чистый раствор фонового электролита объемом 10 $см^3$ вносят 0,02 $см^3$ аттестованного раствора серебра (АС-1) концентрации 5,0 $мг/дм^3$. Полученный раствор имеет концентрацию серебра, равную 0,01 $мг/дм^3$ и он является контрольной пробой серебра. Помещают стаканчик с контрольной пробой серебра в электрохимическую ячейку и проводят измерения по 9.1.2 - 9.1.6, сократив время электронакопления до 60 с.

9.2.2 Измеряют высоту аналитического сигнала анодного пика серебра от остаточного тока до вершины пика ($E_п$ = 0,20 - 0,30 В) с помощью линейки. Берут среднее значение величины аналитического сигнала из трех измерений (I_1) .

9.2.3 В этот же раствор, находящийся в электрохимической ячейке вносят повторно такую же добавку аттестованной смеси (АС) раствора серебра. Проводят измерение по 9.1.2 - 9.1.6 в тех же условиях. Получают среднее значение величины аналитического сигнала серебра с добавкой АС (I_2) .

9.2.4 Рассчитывают концентрацию (X) ***серебра*** в контрольном образце по формуле:

$$X = \frac{I_1 \cdot C_Д \cdot V_Д}{(I_2 - I_1) \cdot V_{пробы}}$$, полагая : $C_Д$= 5,0 мг/дм^3 , $V_Д$= 0,02 см^3,

$V_{пробы}$= 10,0 см^3.

9.2.5 Если полученное значение концентрации серебра не отличается от контрольного значения, равного 0,010 мг/дм^3 более чем на 30 %, то условия работы соответствуют нормальным и приступают к анализу пробы.

9.2.6 Если полученное значение концентрации серебра (X) отличается от контрольного (0,010 мг/дм^3) более, чем на 15 %, то операции по 9.2.1 - 9.2.6 повторяют с другим стаканчиком, с другим фоновым электролитом. Если и в этом случае расхождение результатов будет значимым, то обновляют поверхность ГЭ по 8.3.1.1 - 8.3.1.2.

9.3 Анализ проб

9.3.1 Стаканчик, с подготовленной для измерения пробой анализируемого объекта по 8.5 помещают в электрохимическую ячейку.

9.3.2 Повторяют последовательность операций по 9.1.2 - 9.1.6.

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

9.3.4 Измеряют линейкой высоты пиков серебра от вершины пика до остаточного тока (см. рисунок 2).

9.3.5 В стаканчик с анализируемым раствором с помощью пипетки или дозатора вносят добавку аттестованной смеси серебра в таком объеме, чтобы высота пика серебра на вольтамперной кривой увеличилась примерно в два раза по сравнению с первоначальной.

Добавку следует вносить в малом объеме (не более 0,2 см^3), чтобы предотвратить изменение объема анализируемой пробы. Рекомендуемые добавки АС известной концентрации приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Рекомендуемые условия анализа проб вод при различном содержании серебра

Содержание Ag, мг/дм^3	0,0005 – 0,0025	0,0025 – 0,01	0,01 – 0,05
Время электролиза, с	300 – 180	180 – 120	120 – 60
Концентрация АС для добавки, мг/дм^3	2,50	2,50 – 5,0	10,0
Рекомендуемый объем добавки АС, см^3	0,01	0,01 – 0,02	0,01 – 0,05

9.3.6 Проводят накопление и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой АС серебра по 9.1.4 - 9.1.6 три раза (т.е. в тех же условиях, что и анализируемой пробы).

9.3.7 Измеряют высоты пиков серебра в пробе с добавкой АС по 9.2.2.

9.3.8 Если в пробе содержится большое количество серебра, то пики серебра искажаются. В этом случае уменьшают в 2 - 3 раза объем анализируемой пробы или аликвоту подготовленной пробы. В последнем случае в стаканчик вносят фон, проверяют на чистоту и в раствор фона вносят измеренную аликвоту подготовленной пробы, а затем проводят измерения по 9.3.1 – 9.3.8.

9.3.9 Выливают содержимое стаканчика.

9.3.10 Промывают стаканчик бидистиллированной водой с добавление 0,1 $см^3$ азотной кислоты.

9.3.11 Операции по 9.3.1 - 9.3.8 проводят для каждой из двух параллельных анализируемых проб и для резервной или холостой пробы в одинаковых условиях.

При выполнении анализа по настоящей методике рекомендуется ведение записей условий анализа в рабочем журнале и регистрация вольтамперограммы на ленте самописца с указанием пробы и условий анализа согласно таблице 4.

Таблица 4 - Рекомендуемая форма записи результатов измерений при анализе проб

Анализируемая проба (характеристика, номер, дата...)	Условия измерений (чувствительность, время электролиза)	Определяемый элемент	Высота пика элемента в пробе, мм, или тока , А	Добавка АС ($V_д$, $см^3$, $С_{доб}$, $мг/дм^3$	Высота пика элемента после добавки АС, мм, или ток, А

10 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

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

При использовании полярографов в комплекте с самописцем обработку результатов измерений аналитических сигналов определяемых элементов, расчет массовых концентраций элемента 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 соответствующего элемента, получают значение I_2.

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

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

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

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

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

I_1 – величина максимального анодного 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 анализируемой пробы, см^3;

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

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

10.2 Проверка приемлемости результатов измерений

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

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

Элемент	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), r^*
Серебро	От 0,0005 до 0,05 включ.	$0,22 \cdot \overline{X}$	$0,29 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

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

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

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

по формуле

$$r = 0,22 \cdot \overline{X} \ . \quad (4)$$

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

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

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 [10] 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, P=0,95,

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

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

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

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

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

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

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

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

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 2335-2003 [9] или по приложению А настоящего документа на методику.

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

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

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

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

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

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ДВУХ ЛАБОРАТОРИЙ

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

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

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 6.

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

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

Наименование определяемого элемента	Диапазон измеряемых концентраций, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Серебро	От 0,0005 до 0,05 включ	$0.34 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - 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 (ГСО природных вод или АС по МИ 2334-2002 [10]);
- 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

Образцами для контроля являются любые средства контроля по А.1.2.

А.2.1 Получают два результата параллельных определений средства контроля.

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

$$r_K = |X_1 - X_2|. \qquad (А.1)$$

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

Проверяют условие

$$r_K \le r. \qquad (А.2)$$

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 настоящей методики 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

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

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

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

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

$$R_{ЛК} \le R_{Л}. \qquad (А.5)$$

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 точности процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

А.4.1 Образцами для выполнения данной процедуры являются рабочие пробы и рабочие пробы с добавкой элемента. Величина добавки должна составлять от 50 до 150 % от массовой концентрации элемента в пробе без добавки.

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

А.4.3 Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле:

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

$\overline{X}^{/}$ - 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 5.

$\overline{X}$ - 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.

А.4.4 Норматив оперативного контроля Кд рассчитывают по формуле

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

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

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

А.4.5 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$Кк \leq Кд \; . \qquad (А.8)$$

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 анализируемых объектов с отсутствием данного элемента или малой концентрацией элемента, в которые введена точная концентрация искомого элемента (аттестованная характеристика – С). Элемент концентрации С вводят в пробу до стадии пробоподготовки.

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

Результат контрольной процедуры равен

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

Норматив контроля точности К рассчитывают по формуле:

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

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$Кк \le К. \qquad (А.11)$$

При невыполнении условия (А.11) эксперимент повторяют.

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

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

выполнение измерений с использованием комплекса аналитического вольтамперометрического СТА с вращающимся электродом для определения массовой концентрации серебра

Подготовка и включение анализатора вольтамперометрического проводится в соответствии с «Руководством пользователя».

Б.1 Проверка стаканчиков, фонового электролита и электрода на чистоту

Б.1.1 В приготовленный по 8.2.1 кварцевый стаканчик вместимостью 15,0 - 20,0 $см^3$ наливают (9,0...10,0) $см^3$ бидистиллированной воды, добавляют 1,0 $см^3$ азотной кислоты концентрации 1 моль/$дм^3$ и 0,02 $см^3$ концентрированной азотной кислоты.

Б.1.2 Опускают в раствор индикаторный электрод (графитовый свежеотполированный), электрод сравнения, и подключают их к соответствующим клеммам прибора.

- индикаторный электрод - графитовый на основе графита с рабочей поверхностью 0,3 - 0,5 $см^3$ и сопротивлением не более 1,0 кОм, ***вращающийся***, скорость вращения не менее 1 500 – 2 000 об/мин*;*

- электрод сравнения - хлорсеребряный с сопротивлением не более 3,0 кОм.

Б.1.3 Из команды ВЫБОР загружают или создают файл «Определение Ag».

Ячейки	1 – Вкл.	2 - Вкл.	3 - Вкл.			Тип развертки
Этапы	Время	Потенциал	УФО	Газ	Меш.	Ступенчатая
1. Подготовка раствора	60 с	0,000	Выкл.	Вкл.	Вкл.	Шаг – 4 Амплитуда - 0
2. Обработка раствора	0 с	0,000	Выкл.	Вкл.	Вкл.	Задержка 1 – 10
3. Обработка электрода	0 с Цикл 1: 0,00 20 мс 2: 0,00		Выкл.	Вкл.	Вкл.	Задержка 2 – 0 Заполнение – 0
4. Очистка электрода	30 с	+0,800	Выкл.	Вкл.	Вкл.	Потенциал - 0,0
5. Накопление	60 с	-0,500	Выкл.	Вкл.	Вкл.	Iрез = I 1 - I 2 График разв.
6. Успокоение	5 с	-0,200	Отключено			
7. Развертка	Скорость 50 мВ/с	0,800	Отключено			

Число циклов – 5 Множитель - 1· 10^{-10} Производная - Выкл. Инверсия – Выкл. Фильтр – 20	Сплайн-разметка Выкл. Вычитание ФОНа Выкл.
Диапазоны поиска пиков элементов: Элемент Ag Потенциал +0,250 Зона [+/- мВ] 50	

Б.1.4 Запускают команду ФОН. Снимают три - пять вольтамперограмм, проводят их обработку (усреднение). Если на вольтамперограммах отсутствует пик серебра в области 0,3 В, то фоновый электролит считаем чистым. В противном случае растворы выливают, стаканчики промывают и повторяют операции с Б.1.1 до Б.1.4.

Б.2 Проверка работы электродов по стандартному раствору серебра

Б.2.1 Если фоновый электролит чистый нажимают кнопку ВЫХОД, переходят в команду ПРОБА.

Б.2.2 Вводят в стаканчик с фоновым электролитом 0,02 $см^3$ стандарта серебра концентрацией 5,0 $мг/дм^3$. Полученный раствор является контрольной пробой с содержанием 0,01 $мг/дм^3$ при объеме пробы 10,0 $см^3$.

Б.2.3 Нажимают кнопку ПУСК (левой кнопкой мыши), проводят цикл съемок вольтамперных кривых, проводят их обработку (усреднение) и переходят в команду ДОБАВКА (см. Руководство пользователя)

Б.2.4 Вводят в стаканчик с пробой добавку серебра объемом 0,02 $см^3$ с концентрацией 5,0 $мг/дм^3$ и нажимают кнопку ПУСК.

Б.2.5 Пока комплекс проводит измерение заполняют таблицу в графе «КОЛИЧЕСТВО»

Масса навески	0.00 [г]	
Объем пробы	10,0 [$см^3$]	
Объем минерализата	1,0 [$см^3$]	
Объем аликвоты	1,0 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Ag	0,02	5,0

Б.2.6 После обработки вольтамперных кривых добавки («УСРЕДНЕНИЕ») смотрят «СОДЕРЖАНИЕ серебра».

Б.2.7 Если расхождение между результатами в ячейках составляет <30%, графитовый электрод считают пригодным к работе. После этого приступают к измерению проб в такой же последовательности.

Б.3. Измерения при анализе пробы на содержание серебра

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

Б.3.1. Стаканчики с пробой, подготовленной для измерения, помещают в электрохимическую ячейку, опускают электроды.

Б.3.2. 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 3-5 вольтамперограмм в каждом из окон вывода, соответствующим ячейкам 1, 2, 3. Невоспроизводимые вольтамперограммы следует исключить.

Б.3.3. После измерения по пробе сигнала «Ag» 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	10,0 [$см^3$]	
Объем минерализата	1,0 [$см^3$]	
Объем аликвоты	1,0 [$см^3$]	
ДОБАВКА		
Элемент	Объем добавки АС [$см^3$]	Концентрация АС [$мг/дм^3$]
Ag	0,02	5,0

Б.3.4 Вносят с помощью пипетки или дозатора добавку стандарта серебра с такими же параметрами в каждую ячейку и запускают измерение по добавке, нажав ПУСК в меню действий по ДОБАВКЕ.

Если к этому моменту комплекс провел измерение и разметка кривых у Вас проведена, можно сразу посмотреть результаты анализа в таблице СОДЕРЖАНИЕ (см. «Руководство пользователя»).

Б.3.5 После завершения всех измерений, исключения выпавших кривых и усреднения результатов - анализ пробы на содержание серебра завершен. Окончательный результат смотрят в «Содержание» и заносят в «АРХИВ»

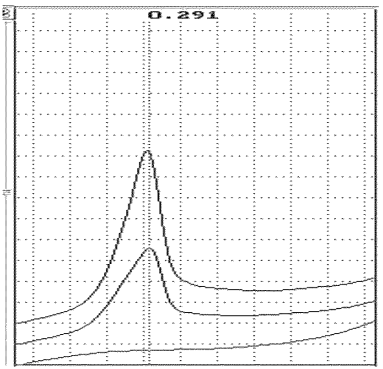


Рисунок 2. Вольтамперограмма определения серебра в фоновом электролите (1), в пробе (2) и в пробе с добавкой АС серебра (3)

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(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 25-1173.103-84 Аппарат для бидистилляции воды. Технические условия

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

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

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

[8] ТУ 6-09-1181-71 Индикаторная бумага универсальная

[9] МИ 2335–95 Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

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

ИНСТРУКЦИЯ

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

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

Возможны два варианта комплектации:

1. Электрохимическая ячейка (особой модификации) с вращающимися электродами, в состав которой входят:

- индикаторный электрод - графитовый на основе графита с рабочей поверхностью 0,3 - 0,5 $см^3$ и сопротивлением не более 1,0 кОм, ***вращающийся***, скорость вращения не менее 1 500 – 2 000 об/мин*;*
- электрод сравнения - хлорсеребряный с сопротивлением не более 3,0 кОм.
- электрод вспомогательный - хлорсеребряный с сопротивлением не более 3,0 кОм.
- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 15 – 20 $см^3$;
- трубка для подвода инертного газа с целью удаления растворенного кислорода и перемешивания раствора.

2. Электрохимическая ячейка (стандартная), в состав которой входят:

- индикаторный электрод - графитовый на основе графита с рабочей поверхностью 0,3 - 0,5 $см^3$ и сопротивлением не более 1,0 кОм.
- электрод сравнения - хлорсеребряный с сопротивлением не более 3,0 кОм.
- электрод вспомогательный - хлорсеребряный **с двойным соединением (раздел 8.3.2 настоящей методики)** с сопротивлением не более 3,0 кОм.
- сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 15 – 20 $см^3$;
- трубка для подвода инертного газа с целью удаления растворенного кислорода и перемешивания раствора.

Подготовка к работе электрода сравнения с двойным заполнением

Влияние хлорид ионов из хлоридсеребряного электрода сравнения устраняют, используя электрод с двойным соединением. Корпус электрода делят приблизительно на 2 равных части (по центру корпуса) помещая внутрь скрученный фильтр (длиной не более 0,5 см). Первое (верхнее) пространство заполнено одномолярным раствором хлорида калия, вставляют скрученную серебрянную проволоку с токоподводом, а второе (нижнее) - одномолярным раствором нитрата калия (раствор фонового электролита) и закрывают скрученным фильтром.

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

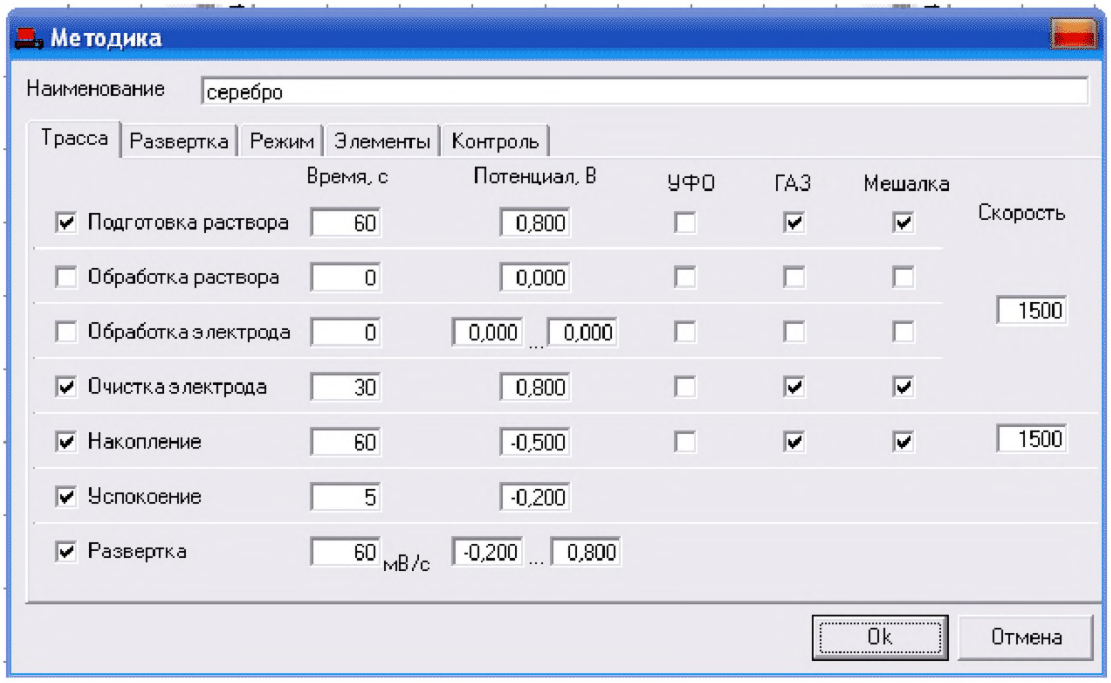
Раствор фонового электролита - готовят непосредственно в кварцевом стаканчике вместимостью 15-20 $см^3$ – к 1,0 $см^3$ раствора нитрата калия концентрации 1,0 моль/$дм^3$, подкисленного азотной кислотой, добавляют бидистиллированной воды до 10 $см^3$.

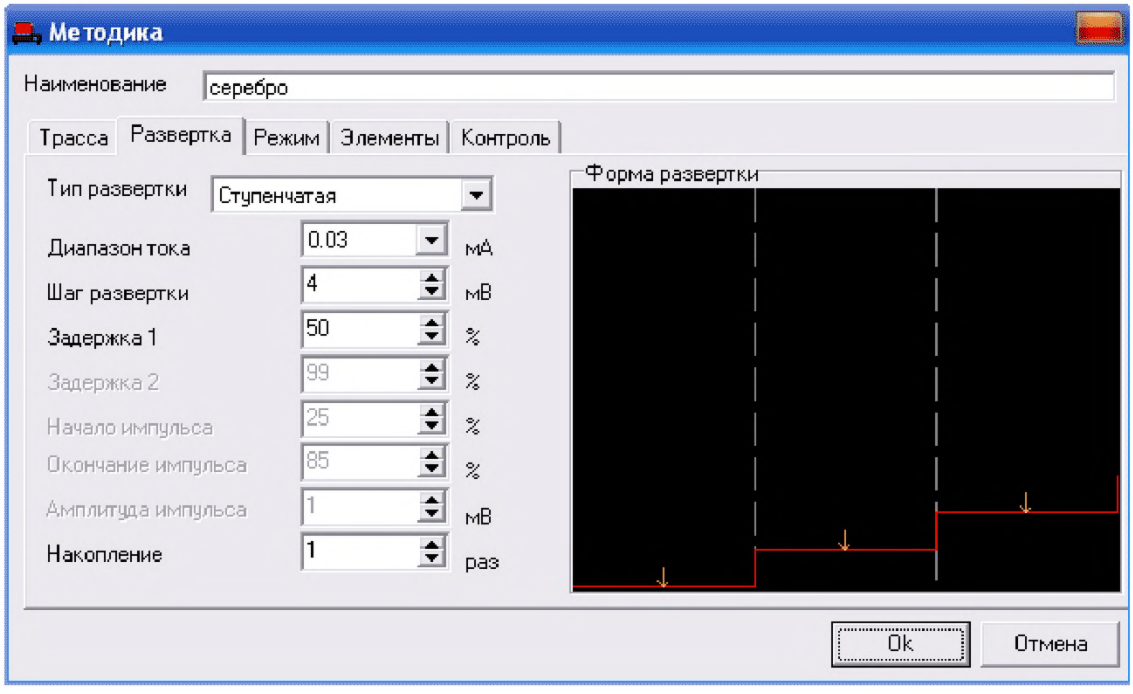
Проверка стаканчиков, раствора фонового электролита и электродов на чистоту при определении концентрации серебра

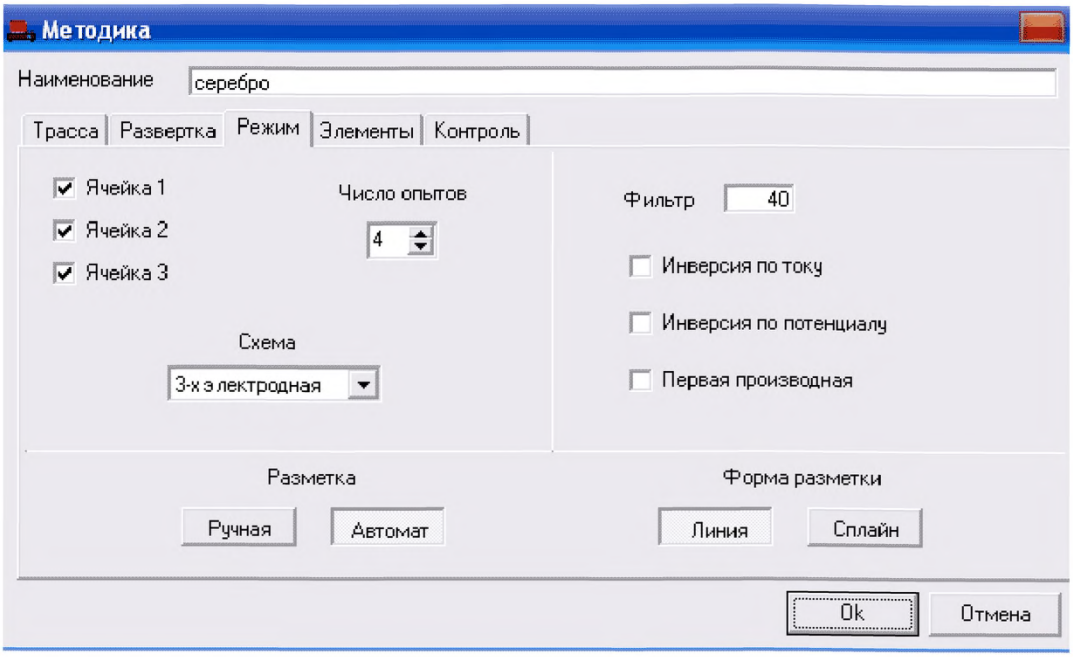
Выбор или создание параметров определения

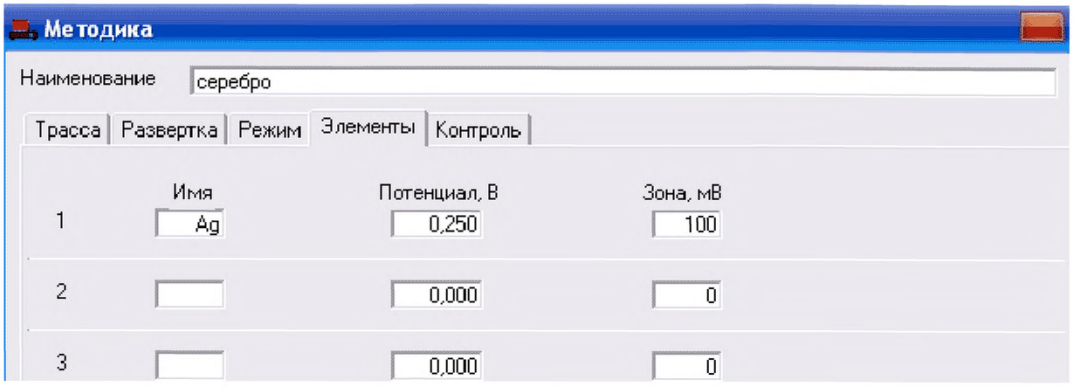
Для загрузки существующей методики в главном меню выбирают пункт **МЕТОДИКА / ОТКРЫТЬ.** В окне выбора файла выбирают необходимый файл методики и нажимают кнопку **ОТКРЫТЬ ФАЙЛ** (например, «Ag»).

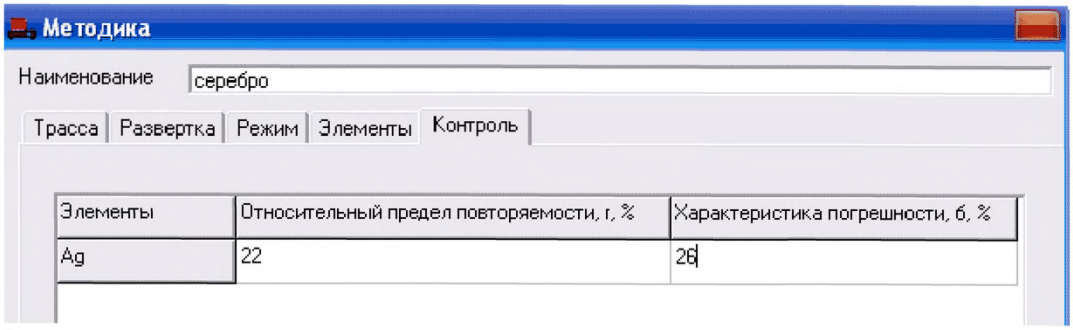
Создание новой методики (см. раздел «Руководства пользователя»). В главном меню выбирают пункт **Методика / Новая.** В окно редактирования вводят параметры согласно методике проведения количественного химического анализа.


Методика
Наименование
серебро
Трасса
Развертка
Режим
Элементы
Контроль
Время, с
Потенциал, В
УФО
ГАЗ
Мешалка
Скорость
Подготовка раствора
60
0,800
Обработка раствора
0
0,000
Обработка электрода
0
0,000
0,000
Очистка электрода
30
0,800
Накопление
60
-0,500
Успокоение
5
-0,200
Развертка
60
мВ/с
-0,200
0,800
1500
1500
Ok
Отмена


Методика
Наименование
серебро
Трасса
Развертка
Режим
Элементы
Контроль
Тип развертки
Ступенчатая
Диапазон тока
0.03
мА
Шаг развертки
4
мВ
Задержка 1
50
%
Задержка 2
99
%
Начало импульса
25
%
Окончание импульса
85
%
Амплитуда импульса
1
мВ
Накопление
1
раз
Форма развертки
Ok
Отмена







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

Измерение фона

В приготовленный кварцевый стаканчик вместимостью 15 – 20 $см^3$ с помощью пипетки вносят 1,0 $см^3$ раствор нитрата калия концентрации 1,0 моль/$дм^3$, подкисленный азотной кислотой, добавляют бидистиллированной воды до 10 $см^3$.

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

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

При наличии на вольтамперных кривых пиков определяемого компонента высотой более 0,1 мкА содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды по 9.1 так, чтобы в чистом фоне отсутствовали пики определяемого компонента (или были менее 0,1 мкА). По окончании измерения фона содержимое стаканчиков не выливают.

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

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

Для этого выполняют следующие операции:

В проверенный чистый раствор фонового электролита объемом 10 $см^3$ вносят 0,02 $см^3$ аттестованного раствора серебра (АС-1) концентрации 5,0 мг/$дм^3$. Полученный раствор имеет концентрацию серебра, равную 0,01 мг/$дм^3$ и он является контрольной пробой серебра.

Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их разметку, удаление «выпадающих» кривых.

Измерение пробы с первой добавкой. Вводят в каждый стаканчик еще одну добавку аттестованного раствора серебра объемом 0,02 $см^3$ концентрации 5,0 мг/$дм^3$. Запускают команду « **Получение вольтамперограмм пробы с добавкой**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку.

Измерение пробы со второй добавкой. Вводят в каждый стаканчик еще одну добавку аттестованного раствора серебра объемом 0,02 $см^3$ концентрации 5,0 мг/$дм^3$. Запускают команду «**Получение вольтамперограмм пробы с 2-мя добавками**». Снимают по 3 – 5 вольтамперограмм. Проводят их обработку.

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

Вычисление массовых концентраций серебра

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

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

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

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

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

Анализ подготовленной для анализа пробы на содержание серебра

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

В чистый кварцевый стаканчик вносят раствор пробы подготовленной по разделу 8.5 «Подготовка проб» настоящей методики объемом 5 – 10 $см^3$.

Запускают команду « **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 серебра в таких объемах, чтобы высоты пиков на вольтамперограмме увеличились примерно в 2 раза (например 0,02 $см^3$ аттестованного раствора серебра концентрации 5,0 мг/$дм^3$).

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

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

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

Вычисление массовых концентраций серебра

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

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

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

Сохранение документа

Для сохранения документа на панели управления нажимают кнопку **«Сохранить файл архива (F6)»** 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 **«Печать кривых вольтамперограмм»** 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.

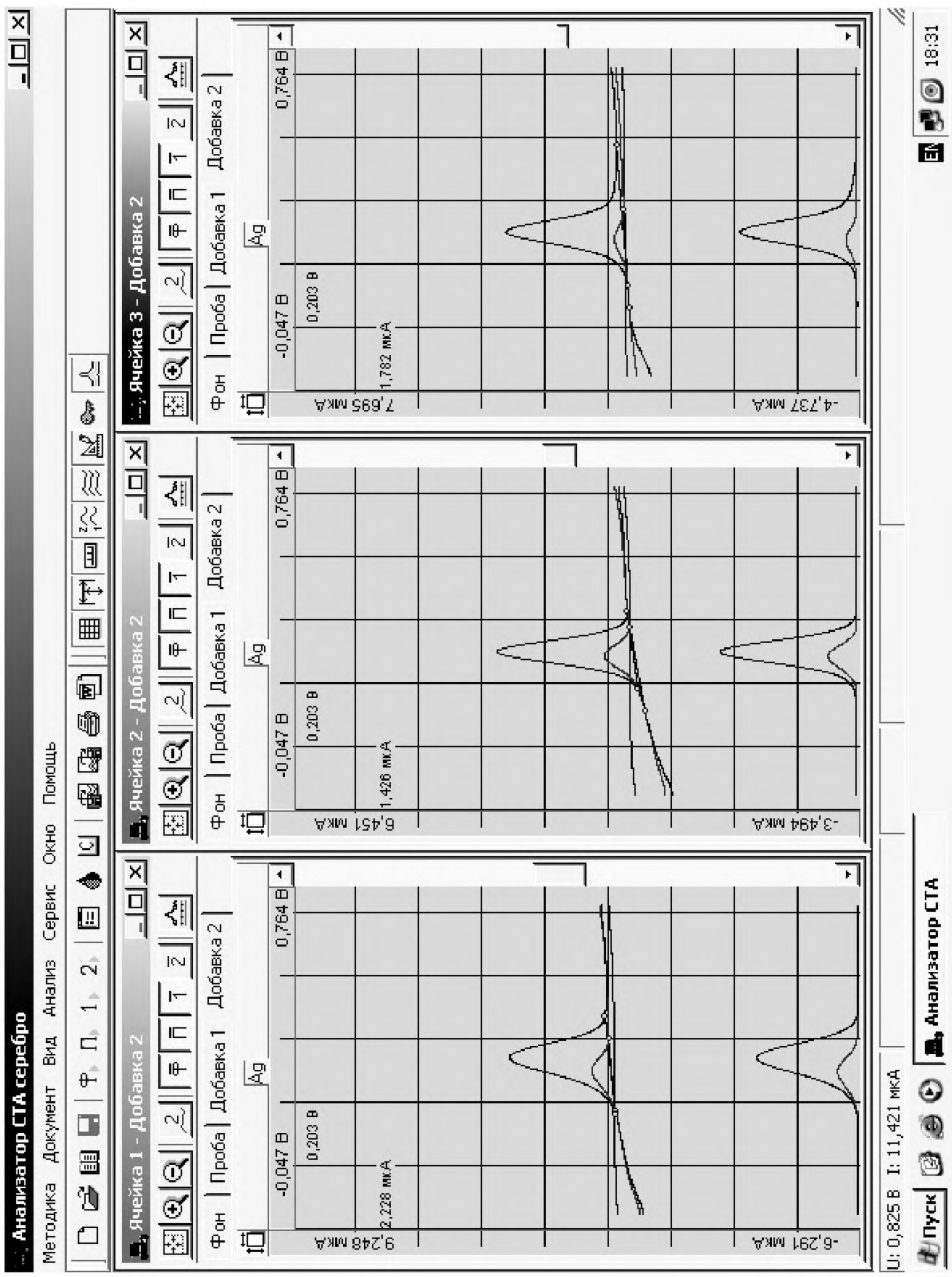


Рисунок. Вольтамперограммы фонового электролита, пробы и пробы с добавками АС серебра при определении массовой концентрации серебра

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Филичкина О.Г. - н.с., научно-исследовательской лаборатории микропримесей ТПУ, ООО «ВНПФ «ЮМХ»

Захарова Э.А. - с.н.с., к.х.н., научно-исследовательской лаборатории микропримесей ТПУ, ООО «ВНПФ «ЮМХ»

Пикула Н.П. - к.х.н., доцент кафедры физической и аналитической химии Томского политехнического университета, эксперт по аккредитации аналитических лабораторий (центров)

ООО «Внедренческая научно-производственная фирма «ЮМХ»

(3822) 563-860,

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

gost.e-ecolog.ru