ООО «НПП «Томьаналит»

МУ 31-12/06

(по реестру ФГУ "Томский центр стандартизации, метрологии и сертификации")

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОБ **ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ, МИНЕРАЛЬНЫХ, СТОЧНЫХ ВОД И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ **СЕРЕБРА** МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА АНАЛИЗАТОРАХ ТИПА **ТА**

Регистрационный код по Федеральному реестру методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора:

ФР.1.31.2006.02430

Номер по Государственному реестру методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга:

ПНД Ф 14.1:2:4.234-06

gost.e-ecolog.ru

ООО «НПП «Томьаналит»



УТВЕРЖДАЮ
Директор НПП «НПП «Томьаналит»
«ТОМЬАНАЛИТ» В.И.Чернов
_____2006 г.

МУ 31-12/06

(по реестру ФГУ "Томский центр стандартизации, метрологии и сертификации")

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОБ **ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ, МИНЕРАЛЬНЫХ, СТОЧНЫХ ВОД И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ **СЕРЕБРА** МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА АНАЛИЗАТОРАХ ТИПА **ТА**

Томск
2006

ФГУ "Томский центр стандартизации, метрологии и сертификации"

СВИДЕТЕЛЬСТВО №31-12/06

об аттестации методики анализа

Методика выполнения измерений массовой концентрации серебра в водах питьевых, природных, минеральных, сточных и технологических водных растворах методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА, разработанная в ООО «НПП Томьаналит», регламентированная в МУ 31-12/06, аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики, теоретического и экспериментального исследования методики.

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

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Определяемый компонент	Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_{RX}, %	Показатель правильности (границы, в которых находится неисключенная систематическая погрешность методики), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), $\pm\delta$, %
Серебро	От 0,0005 до 0,005 вкл.	18	21	11	43
	От 0,005 до 0,025 вкл.	15	18	6	36
	От 0,025 до 0,25 вкл.	12	15	5	30

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

Определяемый компонент	Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа), R_X, %
Серебро	От 0,0005 до 0,005 вкл.	50	58
	От 0,005 до 0,025 вкл.	42	50
	От 0,025 до 0,25 вкл.	33	42

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- контроль исполнителем процедуры выполнения анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения анализа приведен в п.11.2 документа на методику анализа.

Процедуру контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

"10" марта 2006г.

И.о. директора ФГУ «Томский ЦСМ», к.т.н. _____ М.М. Чухланцева

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ "ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ" ФГУ "ФЦАО"

125080, Москва, ул. Панфилова, д. 18, к. 3
Телефон: (495) 158-72-24; тел./факс: (495) 229-50-38

Томский политехнический
Университет
ООО НПП «Томьаналит»
Директору
Носковой Г.Н.

634034, г.Томск,
проспект Ленина, 43

На № от 2006 г.
№ 280/11 от 03.10. 2006 г.

О включении методик выполнения измерений в Реестр ПНД Ф

Сообщаем, что разработанные Вашей организацией методики внесены в «*Государственный реестр методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга (ПНД Ф)*» и им присвоены следующие номера.

1.Методика выполнения измерений массовой концентрации никеля и кобальта в водах питьевых, природных, минеральных, сточных и технологических водных растворах методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА.

ПНД Ф 14.1:2:4.233-06

2. Методика выполнения измерений массовой концентрации серебра в водах питьевых, природных, минеральных, сточных и технологических водных растворах методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА.

ПНД Ф 14.1:2:4.234-06

3. Методика выполнения измерений массовой концентрации селена в водах питьевых, природных, минеральных, сточных и технологических водных растворах методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА.

ПНД Ф 14.1:2:4.235-06

Директор С.И. Сухинин

Калачева Н.В. (495) 158 72 24

Настоящие методические указания устанавливают методику выполнения измерений содержания серебра в питьевых, природных, минеральных, сточных водах и технологических водных растворах. Методику применяют для измерений содержания серебра в диапазонах, указанных в таблице 1.

Если содержание элемента выходит за верхнюю границу диапазона определяемых содержаний, допускается разбавление анализируемой пробы.

1 ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

1.1 Погрешность измерений соответствует характеристикам, приведенным в таблице 1.

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности методики при доверительной вероятности P=0,95

Определяемый компонент	Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_{RX}, %	Показатель правильности (границы, в которых находится неисключенная систематическая погрешность методики), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), $\pm\delta$, %
Серебро	От 0,0005 до 0,0050 вкл.	18	21	11	43
	От 0,005 до 0,025 вкл.	15	18	6	36
	От 0,025 до 0,250 вкл.	12	15	5	30

1.2 Значение показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лаборатории на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в лаборатории.

2 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

2.1 Средства измерений

Анализатор вольтамперометрический ТА в комплекте с IBM-совместимым компьютером (ТА-4, ТА-Lab, ТА-Универсал производства ООО «НПП «Томьаналит»)	ТУ 4215-001-59681863-2003; ТУ 4215-001-59681863-2005; ТУ 4215-009-59681863-2010; ТУ 4215-010-59681863-2010
В комплект анализатора входят: рабочий электрод – углеродсодержащий; электрод сравнения – хлорсеребряный; стаканчики из оптически прозрачного кварца вместимостью (20-25) см^3	ГОСТ 19908-90
Весы аналитические типа ВЛА-200	ГОСТ 24104-2001
Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз (0,01-1,00) см^3 или	ТУ 64-1-3329-81
и/или пипетки стеклянные вместимостью (0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0) см^3 1 или 2 класса	ГОСТ 29169-91
Колбы мерные наливные вместимостью (25; 50; 100; 500; 1000) см^3	ГОСТ 29169-91
Стандартный образец состава раствора ионов серебра	ГСО 8204-2002

2.2 Вспомогательные устройства

Дистиллятор	ТУ 61-1-721-79
Электроплитка	ГОСТ 14919-83
или программируемая двухкамерная печь ПДП,	ТУ 3443-001-36304081-97; ТУ 344320-002-71721453-2004;

	ТУ 3443-002-36304081-2009; ТУ 3443-003-36304081-2009
или программируемая двухсекционная плитка ПСП-2,	ТУ 344320-003-71721453-2004
или регулируемая плитка РП-1	ТУ 344320-004-71721453-2004
Муфельная печь типа ПМ-8 или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 °С до 600 °С с погрешностью ±25 °С,	ТУ 79-337
или программируемая двухкамерная печь ПДП	ТУ 3443-001-36304081-97; ТУ 344320-002-71721453-2004; ТУ 3443-002-36304081-2009; ТУ 3443-003-36304081-2009
Эксикатор	ГОСТ 25 336-82
Палочки стеклянные	ГОСТ 21400-75
Щипцы тигельные	ТУ 64-1.973-76
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТ 1770-74, ГОСТ 29169-91
Стаканчики из кварца вместимостью (20-25) $см^3$	ТУ 21-23-238-88
и/или фарфоровые тигли	ГОСТ 9147-80

Допускается использовать другие средства измерений и вспомогательные устройства, позволяющие воспроизводить метрологические характеристики, указанные в данной методике анализа.

2.3 Материалы

Бумага индикаторная универсальная фирмы «Лахема» (Чехия) или аналогичная	
Бумага фильтровальная	ГОСТ 12026-76

2.4 Реактивы

Кислота азотная, ос.ч.	ГОСТ 11125-84
Кислота серная, ос.ч.	ГОСТ 14262-78
Калия нитрат, х.ч.	ГОСТ 4217-77
Вода бидистиллированная	ТУ-6-09-2502-77
или вода дистиллированная, дважды перегнанная в присутствии серной кислоты (0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 3 $см^3$ 3 %-ного раствора калия перманганата на 1 $дм^3$ дистиллированной воды)	ГОСТ 6709-72
Калия перманганат, х.ч.	ГОСТ 20490-75
Калия хлорид, ос.ч.	ТУ 6-09-3678-74
Натрия гидрокарбонат (сода пищевая)	ГОСТ 2156-76

3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) основан на способности элементов электрохимически или путем адсорбции концентрироваться на рабочем (индикаторном) электроде из анализируемого раствора (фоновый электролит и подготовленная проба), а затем электрохимически растворяться при определенных потенциалах электрода, характерных для каждого элемента.

Процесс накопления серебра на рабочем электроде проводят при потенциале минус 0,6 В на фоне 0,04 М калия нитрата. Электрорастворение полученного концентрата серебра с поверхности электрода проводят в режиме постояннотоковой развертки поляризующего напряжения от минус 0,2 до 0,6 В. В качестве рабочего электрода используют углеродсодержащий электрод, приготовленный по технологии «литье под давлением». Потенциал пика серебра находится в интервале (0,20±0,10) В. Массовая концентрация серебра в пробе определяется методом добавок аттестованной смеси ионов серебра в анализируемый раствор.

4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений соблюдают следующие требования:

4.1 Требования безопасности при работе с химическими реактивами – согласно требованиям инструкций при проведении работ в помещении.

4.2 При работе с электроустройствами соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019-79 и руководством по эксплуатации приборов.

4.3 Анализатор ТА устанавливают в вытяжном шкафу.

4.4 Требования пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и (или) обработке их результатов допускают лиц, владеющих техникой инверсионно-вольтамперометрического метода анализа и изучивших руководство по эксплуатации вольтамперометрического анализатора ТА.

6 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

6.1 Процессы приготовления растворов проводят в рабочих условиях согласно ГОСТ 15150-69 при температуре воздуха от 10 до 35 °С, атмосферном давлении (630-800) мм.рт.ст. и влажности воздуха не более 80 %.

6.2 Выполнение измерений проводят в условиях, рекомендуемых в руководстве по эксплуатации вольтамперометрического анализатора.

7 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

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

7.1 Подготовка лабораторной посуды

Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают раствором соды *($NaHCO_3$)*, затем многократно бидистиллированной водой.

Кварцевые стаканчики протирают фильтром с пищевой содой, ополаскивают водопроводной водой и бидистиллированной водой. Обрабатывают концентрированной серной кислотой (0,1-0,2 $см^3$ или 4-6 капель), нагревают на плитке при температуре (300-350) °С до прекращения выделения паров кислоты. Прокаливают в муфельной печи при температуре (500-600) °С в течение (20-30) минут. Затем снова ополаскивают бидистиллированной водой. Обработку стаканчиков серной кислотой проводят не реже одного раза в две недели.

Сменные кварцевые стаканчики хранят закрытыми калькой или в эксикаторе.

Примечание – новые кварцевые стаканчики (фарфоровые тигли) серной кислотой можно не обрабатывать.

7.2 Приготовление растворов

7.2.1 Аттестованные смеси серебра (С=100; 10,0; 1,0; 0,2 мг/дм^3). Готовят путем последовательного разбавления государственного стандартного образца состава водного раствора ионов серебра (ГСО) по методике, приведенной в приложении А.

Внимание! Для приготовления растворов ионов серебра используют мерную лабораторную посуду из темного стекла. Если используют обычную мерную лабораторную посуду, то сразу же после приготовления раствора его переливают в посуду из темного стекла. Хранят растворы ионов серебра в темном месте.

7.2.2 Калия хлорид 1 М. 7,46 г *KCl* растворяют бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100,0 $см^3$. Доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят не более 6 месяцев.

7.2.3 Калия перманганат 3 %. 3,00 г $KMnO_4$ растворяют бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100,0 $см^3$ и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят в темном месте не более 3 месяцев.

7.2.4 Калия нитрат 1 М. Навеску 10,10 г KNO_3 помещают в колбу объемом 100,0 $см^3$, растворяют в (60-70) $см^3$ бидистиллированной воды и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят не более 6 месяцев

7.2.5 Азотная кислота 1:10. 5,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты вносят в мерную колбу вместимостью 50,0 $см^3$, наполовину заполненную бидистиллированной водой, доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят не более 6 месяцев.

7.3 Подготовка электродов

7.3.1 *Хлорсеребряный электрод (ХСЭ)*

ХСЭ применяют в качестве электрода сравнения.

ХСЭ представляет собой спираль из серебряной проволоки, покрытой серебра хлоридом, помещенную в корпус с полупроницаемой пробкой, который заполнен одномолярным раствором калия хлорида. Конец серебряной проволоки имеет токовыводящий контакт для подключения к прибору.

Перед работой корпус электрода заполняют с помощью дозатора или шприца одномолярным раствором калия хлорида (при заполнении иголку шприца опускают до дна корпуса). Электрод перезаполняют новым раствором калия хлорида ежедневно.

Заполненные хлоридом калия ХСЭ хранят в бидистиллированной воде, незаполненные хлоридом калия хранят на воздухе (в защитных колпачках).

7.3.2.*Рабочий углеродсодержащий электрод (УЭ)*

При ежедневном использовании УЭ хранят в растворе азотной кислоты (1:10). Если УЭ не используют более двух дней, их хранят на воздухе (в защитных колпачках).

7.3.2.1 Для **подготовки поверхности нового УЭ или обновления его поверхности**

срезают торец электрода толщиной (0,3-0,5) мм устройством для обновления поверхности углеродсодержащих электродов и промывают рабочую поверхность бидистиллированной водой.

Открывают методику «Определение Ag в воде».

В стаканчики вносят (9-11) $см^3$ бидистиллированной воды, добавляют 0,4 $см^3$ 1 М раствора калия нитрата и 0,05 $см^3$ аттестованной смеси ионов серебра концентрации 1,0 $мг/дм^3$.

Стаканчики с полученным раствором, УЭ и ХСЭ устанавливают в анализатор. Регистрируют три вольтамперограммы фона.

Выливают содержимое стаканчиков.

7.3.2.2 **Проводят отмывку электрохимических ячеек**

В стаканчики наливают (9-11) $см^3$ бидистиллированной воды и устанавливают их в анализатор.

Проводят отмывку электрохимических ячеек путем регистрации 3 вольтамперограмм с отключенным временем накопления. Для этого нажимают кнопку «Отмывка». Отмывка будет проведена и закончена в автоматическом режиме. Выливают содержимое стаканчиков.

7.4 Отбор проб

Пробы воды объемом (0,2-0,5) $дм^3$ отбирают в емкость из пластика (полиэтилена, тефлона, поливинилхлорида) или боросиликатного стекла, предварительно промытые азотной кислотой (1:1), бидистиллированной водой и анализируемой пробой, в соответствии с нормативными документами, приведенными в приложении Б.

Анализ проводят в день отбора проб. При невозможности проведения анализа в день отбора пробы воды подкисляют до pH<2 (не применяют соляную кислоту).

7.5 Предварительная подготовка проб

7.5.1 В кварцевый стаканчик (фарфоровый тигель), предварительно подготовленный по п.7.1 и проверенный на чистоту по п.7.8, помещают 10,0 $см^3$ анализируемой воды.

Если заранее известно, что содержание серебра в пробе превышает 0,08 $мг/дм^3$, в стаканчик помещают меньший объем анализируемой воды - (1,0-5,0) $см^3$.

7.5.2 В стаканчик добавляют 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и (0,02-0,05) $см^3$ концентрированной серной кислоты. Упаривают раствор до влажных солей при температуре не выше 150 ^0C на электроплитке или в выпаривателе печи ПДП.

7.5.3 Непосредственно перед проведением измерений полученную золу растворяют в бидистиллированной воде. Для этого в стаканчик с золой добавляют 10,0 $см^3$ бидистиллированной воды и раствор тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Добавляемую воду отмеряют с точностью до 0,01 $см^3$.

7.5.4 Для измерений на анализаторе используют аликвоту подготовленной пробы объемом (0,5-3,0) $см^3$.

7.5.5 Контроль чистоты реактивов

Контроль чистоты реактивов проводится для каждой новой партии используемых реактивов или при сомнениях в чистоте реактивов.

Проводят подготовку «холостой пробы» аналогично пробоподготовке анализируемой воды, приливая соответствующие реактивы в тех же количествах и в той же последовательности в пустой, чистый стаканчик.

7.6 Подготовка анализатора

7.6.1 Подготовка анализатора ТА к выполнению измерений и порядок работы приведены в руководстве по эксплуатации данного прибора и в справочном руководстве к программному обеспечению.

Внимание! Если в программном обеспечении отсутствует методика «Определение Ag в воде», ее необходимо создать и сохранить в соответствии со справочным руководством к программному обеспечению.

7.6.2 *Параметры методики «Определение* Ag *в воде» для измерения концентрации серебра*

Число повторов в серии: 3.

Электрохимическая ячейка: два электрода.

Режим подачи газа: не подавать.

Инверсия кривых: отключена.

Дифференцирование: отключено.

Сглаживание: отключено.

Потенциал пика определяемого элемента: Ag: плюс 0.2 В.

Таблица 3 - Параметры подготовительных этапов методики «Определение Ag в воде»

	Название	Потенциал, E1 (В)	Потенциал, E2 (В)	Время, T (с)	УФО	Вибрация	Уровень вибрации
V	Растворение	0.5	нет	20		V	6
V	Накопление	-0.6	нет	80		V	6
V	Успокоение	-0.2	нет	5			

Делать обратный ход развертки: отключено.

Интегрирование: 20 мс.

Измерительный диапазон: 1.25 мкА.

Форма развертки: постояннотоковая.

Начало развертки: минус 0.2 В.

Конец развертки: плюс 0.6 В.

Скорость развертки: 40 мВ/с.

Параметры отмывки: по методике, пропуская этап «Накопление», число повторов – 3.

Параметры подготовки: канал «А»; ток 0 мА; время 1 секунда; вибрация выключена (установлено значение «0»).

7.7 Отмывка электрохимических ячеек

Перед анализом каждой пробы проводят отмывку стаканчиков и электродов.

7.7.1 Подготовленные УЭ и ХСЭ, стаканчики с (9-11) $см^3$ бидистиллированной воды устанавливают в анализатор.

7.7.2 Открывают методику «Определение Ag в воде».

7.7.3 Проводят отмывку электрохимических ячеек. Для этого нажимают кнопку «Отмывка». Отмывка будет проведена и закончена в автоматическом режиме.

7.7.4 Выливают содержимое стаканчиков. Наливают в них (9-11) $см^3$ бидистиллированной воды, помещают в анализатор и повторяют отмывку по п.7.7.3.

7.7.5 После окончания отмывки содержимое стаканчиков выливают.

7.8 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

Проводят после отмывки электрохимических ячеек по п.7.7 (открыта методика «Определение Ag в воде», установлены электроды).

7.8.1 В стаканчики вносят (9-11) $см^3$ бидистиллированной воды и 0,4 $см^3$ 1 М раствора калия нитрата.

7.8.2 Стаканчики с полученным фоновым раствором устанавливают в анализатор.

7.8.3 Регистрируют две-три вольтамперограммы фона в масштабе 20:1. После регистрации исключают, если необходимо, невоспроизводимую вольтамперограмму. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае регистрацию повторяют.

7.8.4 Усредняют воспроизводимые вольтамперограммы. При необходимости корректируют разметку линии остаточного тока.

7.8.5 Стаканчики, фоновый раствор и электроды считаются чистыми, если на вольтамперограммах отсутствует пик серебра.

7.8.6 Если высота пика серебра больше 20 нА, то повторяют операции по п.п.7.8.1-7.8.5 (после отмывки электрохимических ячеек по п.7.7).

7.8.7 Если не удается добиться отсутствия пика серебра на вольтамперограммах и его высота не превышает 20 нА, обрабатывают вольтамперограммы фона и при расчете концентраций включают «Учет фона».

7.8.8 Если сразу же после проверки на чистоту планируется проверка работы электродов раствор из стаканчиков не выливают и сразу же приступают к проведению измерений по п.7.9.

7.9 Проверка работы электродов методом «введено-найдено»

Проверку работу электродов проводят:

а) ежедневно перед началом работы;

б) при расхождении результатов единичного анализа, полученных одновременно в ячейках анализатора, свыше допускаемого;

в) при отсутствии на вольтамперограммах пробы пика серебра.

г) при внедрении методики анализа в лаборатории – до полного освоения процесса регистрации аналитического сигнала серебра.

Проверку работы электродов проводят сразу же после выполнения операций по п.7.8.

7.9.1 В кварцевые стаканчики с проверенным на чистоту фоновым раствором по п.7.8 добавляют 0,05 $см^3$ аттестованной смеси ионов серебра концентрации 0,2 $мг/дм^3$.

7.9.2 Устанавливают параметры пробы:

Вид проб: без минерализации.

Размерность: $мг/дм^3$.

Объем пробы: 1.0 $см^3$.

Проводят регистрацию двух-трех воспроизводимых вольтамперограмм пробы в масштабе 5:1 – 10:1.

7.9.3 После регистрации исключают, если необходимо, невоспроизводимую вольтамперограмму. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае регистрацию повторяют.

7.9.4 Усредняют воспроизводимые вольтамперограммы. При необходимости, корректируют разметку линии остаточного тока.

7.9.5 Устанавливают параметры добавки аттестованной смеси серебра: концентрация – 0.2 $мг/дм^3$, объем – 0.05 $см^3$.

Вносят в каждую ячейку 0,05 $см^3$ аттестованной смеси ионов серебра концентрации 0,2 $мг/дм^3$ и запускают регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой.

7.9.6 Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы пробы с добавкой. Усредняют воспроизводимые вольтамперограммы. При необходимости корректируют разметку линии остаточного тока.

7.9.7 Выполняют команду «Расчет», включают «Учет фона». Если полученные значения концентрации серебра входят в интервал 0,0075-0,0125 $мг/дм^3$, то электроды работают удовлетворительно. В противном случае проверку работы электродов повторяют с новым фоновым раствором по п.п.7.9.1-7.9.7.

7.9.8 В случае повторных отрицательных результатов проводят обновление поверхности УЭ по п.п.7.3.2.1-7.3.2.2 и повторяют проверку работы электродов по п.7.9.

8 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений обязательно проводят отмывку электрохимических ячеек по п.7 7 (открыта методика «Определение Ag в воде», установлены электроды).

Рекомендуется одновременно проводить анализ двух параллельных и одной резервной проб.

8.1 В стаканчики вносят (9-11) $см^3$ бидистиллированной воды, добавляют 0,4 $см^3$ 1 М раствора калия нитрата.

Регистрируют две-три воспроизводимые вольтамперограммы фона в масштабе 5:1 – 10:1. После регистрации исключают, если необходимо, невоспроизводимую вольтамперограмму. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае регистрацию повторяют. Усредняют воспроизводимые вольтамперограммы. При необходимости корректируют разметку линии остаточного тока.

8.2 В стаканчики вносят (0,5-3,0) $см^3$ раствора минерализата пробы, приготовленного по п.7.5. Вносимый объем зависит от содержания серебра в анализируемой воде. Так, при анализе водопроводной воды и воды, содержащей серебро на уровне тысячных $мг/дм^3$, вносимый объем должен быть не менее 2,0 $см^3$. При анализе вод, содержащих серебро на уровне сотых $мг/дм^3$ – (0,5-3,0) $см^3$. Если уровень содержания серебра в воде неизвестен, в стаканчики вносят 1,0 $см^3$ раствора минерализата пробы.

8.3 Устанавливают значения параметров пробы: вид проб – жидкие с минерализацией; размерность - $мг/дм^3$; объем пробы - объем пробы, взятый для сжигания (10 или 1,0-5,0 $см^3$); объем минерализата – объем, полученный после растворения золы (10 $см^3$); объем аликвоты - объем минерализата, добавленный в каждый стаканчик (0,5-3,0 $см^3$).

8.4 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы в масштабе 5:1-10:1. По величине пиков на первой вольтамперограмме пробы принимают решение о дальнейшей регистрации вольтамперограмм пробы:

- *если пик серебра зашкаливает* в масштабе 2:1, останавливают процесс регистрации на этапе «Растворение», устанавливают время на этапе «Накопление» (10-30) секунд и проводят повторную регистрацию вольтамперограмм пробы (уменьшить время накопления и зарегистрировать пики с уменьшенным временем накопления можно без остановки процесса, в этом случае первую вольтамперограмму обязательно исключают);

- *если пик серебра не проявляется или не превышает пика в фоне* в масштабе 20:1, останавливают процесс регистрации на этапе «Растворение», дополнительно вносят в стаканчики такую же аликвоту пробы и проводят повторную регистрацию вольтамперограмм пробы (при этом в таблице с параметрами пробы изменяют объем аликвоты на суммарный объем ранее сделанной и повторной аликвоты).

8.5 Обрабатывают вольтамперограмм пробы: исключают, если необходимо, невоспроизводимую вольтамперограмму; усредняют воспроизводимые вольтамперограммы; при необходимости поправляют разметку линии остаточного тока.

8.6 Выводят на экран таблицу с рекомендуемой добавкой аттестованной смеси серебра. Вносят рекомендуемую добавку аттестованной смеси серебра в каждую ячейку.

8.7 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. Если добавка оказалась мала (высота пика увеличилась менее чем на 50 %), делают еще одну добавку, чтобы пик вырос на 50-150 %, при этом исправляют в таблице параметров добавки объем (концентра-

цию) добавки на большую с учетом уже сделанной и повторяют регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой.

8.8 Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы с добавкой: исключают, если необходимо, невоспроизводимую вольтамперограмму; усредняют воспроизводимые вольтамперограммы; при необходимости поправляют разметку линии остаточного тока.

8.9 Выполняют команду «Расчет». Если на вольтамперограммах фона присутствовал пик серебра, при расчете концентраций включают «Учет фона». В результате будет получено три значения массовой концентрации серебра в анализируемой пробе.

8.10 После проведения анализа стаканчики и электроды промывают по п.7.7.

9 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обработку результатов измерений выполняют нижеописанным способом.

9.1 Результат единичного анализа вычисляется автоматически по формуле:

$$X_i = \frac{I_1 \cdot C_д \cdot V_д}{(I_2 - I_1) \cdot V_{пр}} \cdot \frac{V_{мин}}{V_{ал}}, \text{ мг/дм}^3, \quad (1)$$

где: X_i - содержание серебра в анализируемой пробе, мг/дм^3;

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

$V_д$ - объем добавки аттестованной смеси ионов серебра, см^3;

I_1 - величина пика серебра в анализируемой пробе, мкА;

$V_{мин}$ - объем раствора минерализата, полученного растворением золы пробы в известном объеме растворителя, см^3;

$V_{ал}$ - объем аликвоты, взятой для анализа из раствора минерализата, см^3;

I_2 - величина пика серебра в пробе с добавкой, мкА;

$V_{пр}$ - объем пробы, взятой для анализа, см^3.

При включенном параметре "Учет фона" при расчете концентраций из высот пиков серебра в пробе и в пробе с добавкой вычитается величина высоты пика серебра в фоне.

9.2 Получение результата анализа в условиях повторяемости

9.2.1 В ходе выполнения измерений по п.8 в трех ячейках анализатора одновременно получают три результата единичного анализа X_1, X_2 и X_3 в условиях повторяемости. За результат анализа принимают среднее значение двух результатов единичного анализа, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости. Относительное значение предела повторяемости приведено в таблице 3.

Таблица 3 - Значения предела повторяемости и критического диапазона при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами единичного анализа), r, %	Относительное значение критического диапазона для трех результатов единичного анализа, $CR_{0,95(3)}$, %	Относительное значение критического диапазона для шести результатов единичного анализа $CR_{0,95(6)}$, %
От 0,0005 до 0,0050 вкл.	50	60	73
От 0,005 до 0,025 вкл.	42	50	60
От 0,025 до 0,250 вкл.	33	40	48

9.2.2 Рассчитывают среднее арифметическое двух результатов единичного анализа X_1 и X_2:

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \text{ мг/дм}^3. \quad (2)$$

Абсолютное расхождение между результатами единичных анализов $|X_1 - X_2|$ сравнивают с абсолютным значением предела повторяемости *r*. Абсолютное значение предела повторяемости *r* определяют, используя относительное значение предела повторяемости (*r*,%) из таблицы 3:

$$r = 0{,}01 \cdot (r,\%) \cdot \overline{X}, \text{ мг/дм}^3. \quad (3)$$

Если абсолютное расхождение между двумя результатами единичного анализа не превышает допускаемого:

$$|X_1 - X_2| \le r, \quad (4)$$

оба результата признают приемлемыми и в качестве окончательного результата указывают среднее арифметическое значение $\overline{X}$, рассчитанное по формуле (2).

9.2.3 В противном случае расчет по п.9.2.2 повторяют, используя третий результат единичного анализа и один (более близкий к нему по значению) результат единичного анализа X_1 или X_2.

9.2.4 Если каждое из абсолютных расхождений $|X_1 - X_3|$, $|X_2 - X_1|$, $|X_2 - X_3|$ превышает рассчитанный для их среднего арифметического предел повторяемости *r*, сравнивают размах между максимальным и минимальным значениями результатов единичного анализа (X_{max}–X_{min}) с абсолютным значением критического диапазона для трех результатов единичного анализа $CR_{0,95(3)}$. Абсолютное значение критического диапазона $CR_{0,95(3)}$ определяют, используя относительное значение критического диапазона для трех результатов единичного анализа: ($CR_{0,95(3)}$,%) из таблицы 3:

$$CR_{0,95(3)} = 0{,}01 \cdot (CR_{0,95(3)},\%) \cdot \overline{X}_{(3)}, \text{ мг/дм}^3, \quad (5)$$

где $\overline{X}_{(3)}$ - среднее арифметическое трех результатов единичного анализа, рассчитанное по формуле:

$$\overline{X}_{(3)} = \frac{X_1 + X_2 + X_3}{3}, \text{ мг/дм}^3. \quad (6)$$

Если размах между максимальным и минимальным значениями результатов единичного анализа равен или меньше абсолютного значения критического диапазона $CR_{0,95(3)}$:

$$(X_{max} - X_{min}) \le CR_{0,95(3)}, \quad (7)$$

то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение трех результатов единичного анализа $\overline{X}_{(3)}$, рассчитанное по формуле (6).

9.2.5 Если размах между максимальным и минимальным значениями результатов единичного анализа больше значения критического диапазона $CR_{0,95(3)}$, повторяют анализ пробы. В результате получают еще три результата единичного анализа. При этом целесообразно выяснить причины появления неприемлемых результатов единичного анализа.

Сравнивают размах между максимальным и минимальным значениями из всех шести результатов единичного анализа ($X_{max(6)}$–$X_{min(6)}$) с абсолютным значением критического диапазона для шести результатов единичного анализа $CR_{0,95(6)}$. Абсолютное значение критического диапазона $CR_{0,95(6)}$ определяют, используя относительное значение критического диапазона для шести результатов единичного анализа ($CR_{0,95(6)}$,%) из таблицы 3:

$$CR_{0,95(6)} = 0{,}01 \cdot (CR_{0,95(6)},\%) \cdot \overline{X}_{(6)}, \text{ мг/дм}^3, \quad (8)$$

где $\overline{X}_{(6)}$ - среднее арифметическое шести результатов единичного анализа, рассчитанное по формуле:

$$\overline{X}_{(6)} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6}{6}, \text{ мг/дм}^3. \quad (9)$$

Если размах между максимальным и минимальным значениями шести результатов единичного анализа равен или меньше абсолютного значения критического диапазона $CR_{0,95(6)}$:

$$(X_{max(6)} - X_{min(6)}) \le CR_{0,95(6)}, \quad (10)$$

то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение шести результатов единичного анализа $\overline{X}_{(6)}$, рассчитанное по формуле (9).

9.2.6 Если размах между минимальным и максимальным значениями шести результатов единичного анализа больше значения критического диапазона $CR_{0,95(6)}$, то в качестве окончательного результата принимают медиану шести результатов единичного анализа. Для этого все шесть результатов единичного анализа располагают по возрастанию: $X_{(1)}$, $X_{(2)}$, $X_{(3)}$, $X_{(4)}$, $X_{(5)}$, $X_{(6)}$. Медиану (среднее арифметическое $X_{(3)}$ и $X_{(4)}$) рассчитывают по формуле:

$$\overline{X} = \frac{X_{(3)} + X_{(4)}}{2}, \text{ мг/дм}^3 \qquad (11)$$

и принимают в качестве окончательного результата анализа.

В этом случае рекомендуется проверить соблюдение процедуры проведения анализа и правильность работы электродов методом «введено-найдено».

9.3 Способ получения результата анализа в условиях воспроизводимости

9.3.1 Расхождение между результатами анализов, полученными в двух лабораториях, $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$, не должно превышать предела воспроизводимости. Относительное значение предела воспроизводимости приведено в таблице 4. Абсолютное значение предела воспроизводимости R определяют, используя относительное значение предела воспроизводимости (R,%) из таблицы 4:

$$R = 0{,}01 \cdot (R,\%) \cdot \overline{X}, \text{ мг/дм}^3, \qquad (12)$$

где $\overline{X}$ - среднее арифметическое двух результатов анализа $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$, полученных в разных лабораториях.

При выполнении условия:

$$|\overline{X}_1 - \overline{X}_2| \le R \qquad (13)$$

результаты анализа согласующиеся и в качестве окончательного результата анализа может быть использовано их среднее арифметическое значение.

Таблица 4 - Значение предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), R_X, %
От 0,0005 до 0,0050 вкл.	58
От 0,005 до 0,025 вкл.	50
От 0,025 до 0,250 вкл.	42

9.3.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки совместимости результатов анализа, согласно р.5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

10 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

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

где $\overline{X}$ – результат анализа, полученный в соответствии с настоящей методикой;

$\pm\Delta$ - абсолютное значение показателя точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \ \overline{X}, \text{ мг/дм}^3, \qquad (14)$$

где $\pm\delta$ - относительное значение показателя точности *методики*. Значение δ приведено в таблице 1.

10.2 Результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, допускается представлять в виде:

$$(\overline{X} \pm \Delta_л), \text{ мг/дм}^3, \text{ P=0,95, при условии } \Delta_л \le \Delta,$$

где $\pm\Delta_л$ - абсолютное значение характеристики погрешности результатов анализа (показателя точности *результатов анализа*), рассчитанное по формуле:

$$\Delta_л = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot \overline{X}, \text{ мг/дм}^3, \qquad (15)$$

где $\pm\delta_л$ – относительное значение характеристики погрешности результатов анализа (показателя точности *результатов анализа*), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

Примечание – Характеристика погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории может быть установлена на основе выражения:

$$\delta_л = 0{,}84 \cdot \delta, \ \% \qquad (16)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

10.3 При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов единичного анализа, использованных для расчета результата анализа;

- способ определения результата анализа: среднее арифметическое значение или медиана результатов единичного анализа.

11 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

11.1 Проведение контроля качества результатов анализа

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

1) оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

2) контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости, среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Процедуру контроля стабильности результатов анализа проводят в соответствии с «Руководством по качеству» лаборатории.

11.2 Оперативный контроль процедуры анализа

11.2.1 Проведение оперативного контроля процедуры анализа

11.2.1.1 Оперативный контроль процедуры анализа проводят с целью проверки готовности лаборатории к проведению анализа рабочих проб или оперативной оценки качества результатов анализа каждой серии рабочих проб, полученных совместно с результатами контрольных измерений. Оперативный контроль процедуры анализа проводят в следующих случаях:

- при внедрении методики;

- при появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность процесса анализа (новая партия реактивов, использование средств измерений после ремонта, новые индикаторные электроды и т.д.);

- при получении двух из трех последовательных результатов анализа рабочих проб в виде медианы.

11.2.1.2 Оперативный контроль процедуры анализа осуществляет непосредственно исполнитель путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_К$ с рассчитанным нормативом контроля К. Оперативный контроль процедуры анализа предусматривает проведение следующих операций:

- получение результата контрольного измерения;

- расчет результата контрольной процедуры $К_К$;

- расчет норматива контроля К;

- реализация решающего правила контроля: сравнение результата контрольной процедуры с нормативом контроля.

11.2.1.3 Оперативный контроль процедуры анализа может быть проведен по одному из алгоритмов: с использованием контрольной процедуры для контроля погрешности (КПКП) с применением образцов для контроля (ОК) или с применением метода добавок. При организа-

ции контроля исполнитель анализа в соответствии с выбранным алгоритмом проведения контрольной процедуры выбирает (при необходимости – готовит) средства контроля.

11.2.1.4 Результаты контрольных измерений, полученные при оперативном контроле процедуры анализа, проводимом с каждой серией рабочих проб, могут быть использованы при реализации любой из форм контроля стабильности результатов анализа.

11.2.2 Оперативный контроль процедуры анализа с использованием КПКП с применением ОК

11.2.2.1 В качестве ОК могут быть использованы стандартные образцы по ГОСТ 8.315-97.

Применяемые ОК должны быть адекватны анализируемым пробам (возможные различия в составах ОК и анализируемых проб не вносят в результаты анализа дополнительную статистически значимую погрешность). Погрешность аттестованного значения ОК не должна превышать одной трети от характеристики погрешности результатов анализа.

11.2.2.2 Получают результат анализа ОК в соответствии с п.п.9.2.1-9.2.2. В качестве результата контрольного измерения берут результат анализа ОК $\overline{X}$, рассчитанный по формуле (2).

Если условие (4) не выполняется, то анализ ОК повторяют, при этом результаты предыдущих единичных анализов отбрасывают. Снова получают результат анализа ОК в соответствии с п.п.9.2.1-9.2.2. Если выполняется условие (4), в качестве результата контрольного измерения берут результат анализа ОК $\overline{X}$, рассчитанный для новых результатов единичного анализа по формуле (2). При повторном превышении предела повторяемости (условие (4) вновь не выполняется), выясняют и устраняют причины появления неудовлетворительной повторяемости результатов анализа.

В качестве результата контрольного измерения может быть использовано только среднее арифметическое двух результатов единичного анализа ОК (одновременно полученных в двух разных ячейках анализатора), расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (выполняется условие (4)).

11.2.2.3 Результат контрольной K_K процедуры рассчитывают по формуле:

$$K_K = \overline{X} - C, \text{ мг/дм}^3, \quad (17)$$

где $\overline{X}$ - результат контрольного измерения концентрации серебра в ОК;

C – аттестованное значение концентрации серебра в ОК.

11.2.2.4 Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_Л, \text{ мг/дм}^3, \quad (18)$$

где $\pm\Delta_Л$ – характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая аттестованному значению ОК.

Значение $\Delta_Л$ рассчитывают по формуле:

$$\Delta_Л = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot C, \text{ мг/дм}^3, \quad (19)$$

где $\pm\delta_Л$ – относительное значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа (см. Примечание в п.10.2).

11.2.2.5 Реализация решающего правила контроля.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$|K_K| \le K. \quad (20)$$

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (20) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

11.2.3 Оперативный контроль процедуры анализа с использованием КПКП с применением метода добавок

11.2.3.1 При проведении оперативного контроля процедуры анализа с использованием КПКП с применением метода добавок средствами контроля являются рабочие пробы стабильного состава и эти же пробы с известной добавкой ионов серебра.

Анализируемую пробу делят на две части. Одну часть оставляют без изменений, во вторую делают добавку $C_д$ ионов серебра. Величину добавки выбирают в соответствии с таблицей 5 в зависимости от содержания серебра в пробе без добавки, установленного в ходе предварительного анализа рабочей пробы.

Таблица 5 – Рекомендуемая величина добавки аттестованной смеси серебра при проведении оперативного контроля

Определяемый компонент	Концентрация серебра в рабочей пробе, мг/дм^3	Рекомендуемая величина добавки, % от содержания серебра в пробе (используемой для внесения добавки), не менее
Серебро	От 0,0005 до 0,0050 вкл.	150
	От 0,005 до 0,025 вкл.	110
	От 0,025 до 0,250 вкл.	86

В условиях внутрилабораторной прецизионности (одни и те же реактивы, один и тот же прибор) проводят анализ пробы и пробы с введенной добавкой.

11.2.3.2 В соответствии с п.п.9.2.1-9.2.2 получают результаты контрольных измерений концентрации серебра в рабочей пробе - $\overline{X}_п$ и в рабочей пробе с внесенной известной добавкой серебра - $\overline{X}_{п+д}$.

Если для результатов единичных анализов пробы или пробы с добавкой не выполняется условие (4), то повторяют анализ, давший неприемлемые результаты. При повторном превышении предела повторяемости (условие (4) вновь не выполняется), выясняют и устраняют причины появления неудовлетворительной повторяемости результатов анализа.

В качестве результатов контрольных измерений в пробе и в пробе с добавкой могут быть использованы только средние арифметические двух результатов единичного анализа (одновременно полученных в двух разных ячейках анализатора), расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (условие (4)).

11.2.3.3 Результат контрольной $K_К$ процедуры рассчитывают по формуле:

$$K_К = \overline{X}_{п+д} - \overline{X}_п - C_д, \text{ мг/дм}^3. \quad (21)$$

11.2.3.4 Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{Л\,Xп+д}^{\,2} + \Delta_{Л\,Xп}^{\,2}}, \text{ мг/дм}^3, \quad (22)$$

где $\pm\Delta_{Л\,Xп+д}$ – характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая содержанию серебра в пробе с добавкой, рассчитанная по формуле:

$$\Delta_{Л\,Xп+д} = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot \overline{X}_{п+д}, \text{ мг/дм}^3; \quad (23)$$

$\pm\Delta_{Л\,Xп}$ – характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая содержанию серебра в пробе, рассчитанная по формуле:

$$\Delta_{Л\,Xп} = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot \overline{X}_п, \text{ мг/дм}^3; \quad (24)$$

$\pm\delta_Л$ – относительное значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа (см. Примечание в п.10.2).

11.2.3.5 Реализация решающего правила контроля.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$|K_К| \le K. \quad (25)$$

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (25) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Методика приготовления аттестованных смесей ионов серебра

А.1 Назначение и область применения методики

Методика регламентирует приготовление аттестованных смесей (АС) ионов серебра с массовыми концентрациями 100; 10; 1,0; 0,2 мг/дм^3. АС предназначены для проведения анализа проб на содержание серебра и для проведения контроля качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики АС приведены в таблице А.1.

Таблица А.1

Код АС	Массовая концентрация ионов серебра, мг/дм^3	Погрешность АС, мг/дм^3 (при Р=0,95)
АС-100	100	±1
АС-10	10,0	±0,2
АС-1	1,0	±0,02
АС-0,2	0,20	±0,01

А.3 Средства измерений

Пипетки вместимостью 10 или 5,0 см^3 1 или 2 класса или	ГОСТ 29169-91
дозатор пипеточный (2000-10000) мкл	ТУ 9452-002-33179998-2002
Государственный стандартный образец состава водного раствора ионов серебра с массовой концентрацией 1,0 мг/см^3 (ГСО)	ГСО 8204-2002
Колбы мерные 2-25-2	ГОСТ 1770-74

Примечание - Допускается применение других аналогичных средств измерений, обеспечивающих приготовление АС с погрешностью, не превышающей указанной в таблице А.1.

А.4 Процедура приготовления

АС готовят соответствующими разбавлениями растворов ионов серебра в мерных пробирках вместимостью 25,0 см^3 (или 5,0 см^3) бидистиллированной водой с добавлением 0,05 см^3 (или 0,01 см^3) концентрированной азотной кислоты согласно таблице А.2,

Таблица А.2

Исходный раствор для приготовления				Приготовленная АС		
Код	Концентрация, мг/дм^3	Отбираемый объем, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Код	Концентрация, мг/дм^3	Срок хранения, не более
ГСО	1000	2,5	25,0	АС-100	100	6 месяцев
ГСО	1000	0,5	5,0	АС-100	100	6 месяцев
АС-100	100	2,5	25,0	АС-10	10	1 месяц
АС-100	100	0,5	5,0	АС-10	10	1 месяц
АС-10	10	2,5	25,0	АС-1	1,0	1 день
АС-10	10	0,5	5,0	АС-1	1,0	1 день
АС-1	1,0	5,0	25,0	АС-0,2	0,20	6 часов
АС-1	1,0	1,0	5,0	АС-0,2	0,20	6 часов

Для приготовления АС используют мерную лабораторную посуду из темного стекла. Если используют обычную мерную лабораторную посуду, то сразу же после приготовления раствора его переливают в посуду из темного стекла.

А.5 Требования безопасности

Требования безопасности при работе с химическими реактивами – согласно требований инструкций при проведении работ в помещении.

А.6 Требования к квалификации оператора

АС готовит инженер или лаборант со средним специальным образованием, имеющий навыки работы в химической лаборатории.

А.7 Требования к упаковке и маркировке

АС помещают в колбу из темного стекла с пришлифованной пробкой или в другую лабораторную посуду из темного стекла с плотно закрываемой крышкой. На посуду для хранения АС наклеивают этикетку (наносят маркировку) с указанием кода АС, массовой концентрации ионов серебра и датой приготовления.

А.8 Условия хранения

АС хранят при комнатной температуре не более срока, указанного в таблице А.2.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Нормативные документы на отбор проб воды

ГОСТ Р 51592-00	Вода. Общие требования к отбору проб.
ГОСТ Р 51593-00	Вода питьевая. Отбор проб.
ГОСТ 17.1.5.05-85	Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.
ИСО 5667-1:1980	Качество воды. Отбор проб. Часть 1. Руководство по технике отбора проб.
ИСО 5667-2:1991	Качество воды. Отбор проб. Часть 2. Руководство по технике отбора проб.
ИСО 5667-4:1987	Качество воды. Отбор проб. Часть 4. Руководство по отбору проб из природных и искусственных озер.
ИСО 5667-5:1991	Качество воды. Отбор проб. Часть 5. Руководство по отбору проб питьевой воды и воды, используемой в производстве пищевых продуктов и напитков.
ИСО 5667-6:1990	Качество воды. Отбор проб. Часть 6. Руководство по отбору проб из рек и водных потоков.
ИСО 5667-9:1992	Качество воды. Отбор проб. Часть 9. Руководство по отбору проб морских вод.
ИСО 5667-10:1992	Качество воды. Отбор проб. Часть 10. Руководство по отбору проб сточных вод.
ИСО 5667-11:1993	Качество воды. Отбор проб. Часть 11. Руководство по отбору проб грунтовых вод.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ АНАЛИЗАТОРЫ

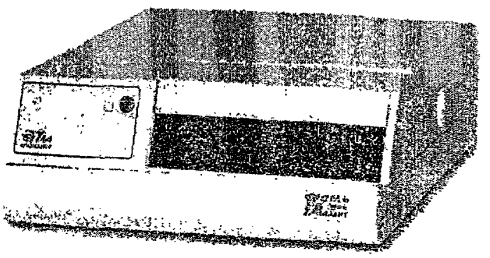
Инверсионная вольтамперометрия - один из наиболее универсальных методов анализа, позволяющий получить информацию о качественном и количественном содержании элементов в различных объектах.

Качество вольтамперометрического анализа зависит от используемых вольтамперометрических анализаторов (полярографов).

Вольтамперометрические анализаторы производства НПП «Томьаналит» обладают рядом особенностей, которые значительно улучшают их эксплуатационные характеристики:

- Одновременный анализ в пробе
- Перемешивание раствора путем стабилизированной вибрации индикаторного электрода
- Встроенная УФ-лампа для устранения мешающего влияния кислорода и разрушения органических веществ
- Одновременное определение Zn, Cd, Pb, Cu

ТА-4 ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР

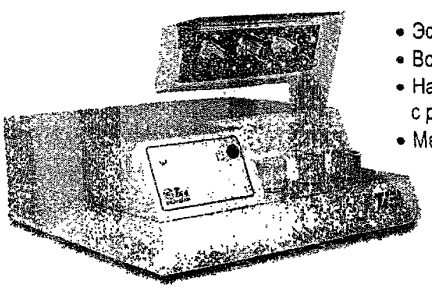


Назначение анализатора ТА-4

Определение микроэлементов в различных объектах методом инверсионной вольтамперометрии

Определяемые примеси

Zn, Cd, Pb, Cu, Hg, As, Fe, Se, Sb, Sn, Bi, Mn, Co, Ni, Au, I, Ag, Os, Ir, Pt, Pd



Анализатор ТА-4 включен в ГОСРЕЕСТР РФ.
Признан в Республике Беларусь и в Украине.

Особенности анализатора ТА-4

- Эффективный способ отмывки электрохимических[ячеек
- Возможность борботажа анализируемых растворов инертным газом и озоном
- Надежное и удобное крепление электродов, исключающее контакт химика с рабочей поверхностью электрода
- Метрологическая обработка результатов анализа

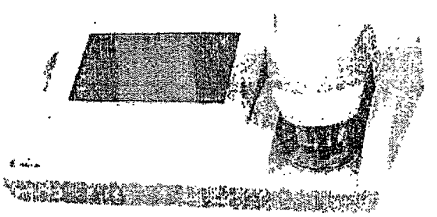
ОБЪЕКТЫ

- Вода питьевая, природная, сточная
- Вода технологическая
- Почва, донные отложения, ил, лавливный грунт
- Твердые отходы (бытовые, промышленные)
- Воздух
- Напитки

АНАЛИЗА

- Пищевые продукты
- Продовольственное сырье
- Овощи, фрукты
- Воды
- Биологические объекты
- Лекарственные препараты
- Руды, минералы
- Высокочистые материалы

ПАН-As ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР МЫШЬЯКА



Анализатор позволяет в автоматическом режиме, без применения персонального компьютера, проводить определение мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии в различных объектах.

Основой анализатора ПАН-As является новая пятиэлектродная электрохимическая ячейка с тремя рабочими электродами.

Управление работой анализатора ПАН-As осуществляется с помощью сенсорной панели, расположенной непосредственно на графическом дисплее анализатора.

Особенности анализатора ПАН-As

- Автоматизированный анализ без применения компьютера
- Одновременное получение трех результатов анализа в условиях повторяемости
- Эффективное устранение мешающего влияния меди, железа, цинка
- Возможность определения как валового содержания мышьяка, так и его валентных форм As(III) и As(V)
- Метрологическая обработка результатов анализа
- Реализация анализа в виде диалога

Подробную информацию смотрите на нашем сайте gost.e-ecolog.ru

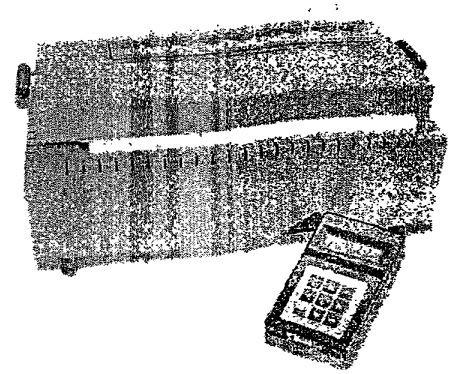
634035, Томск, пр. Ленина, 43 (3822) 563-525, 563-446, 563-383 E-mail: tan@mail.tomsknet.ru

УСТРОЙСТВА ПРОБОПОДГОТОВКИ

Стадия химической пробоподготовки как правило, лимитирует продолжительность анализа и вносит наибольший вклад в погрешность результатов анализа.
Специфика разложения проб зависит как от природы объекта анализа, так и от элемента, содержание которого определяется.

Для обеспечения оптимальных условий минерализации проб наиболее удобным является программный способ установки температурных режимов. Использование программируемых устройств пробоподготовки позволяет значительно упростить процедуры минерализации и свести к минимуму возможные потери определяемых элементов.

Программируемая двухкамерная печь ПДП-18М



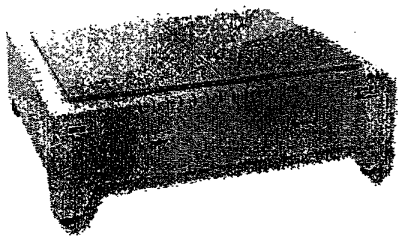
Печь предназначена для выпаривания и озоления проб пищевых и сельхозпродуктов, объектов окружающей среды и других материалов с целью их проболодготовки для дальнейшего количественного химического анализа различными методами.
Печь может быть использована в аналитических, экологических, медицинских, инспекционных, сертификационных, научно–исследовательских и других лабораториях и центрах. Процессы выпаривания и озоления управляются независимо друг от друга и могут осуществляться.одновременно.

9 программ термообработки для каждой камеры
От 1 до 9 автоматически контролируемых по температуре и времени этапов в каждой программе
Время выполнения этапа с момента достижения заданной температуры – 0...999 мин

Камера выпаривания, °С 70 400
Камера озоления, °С 300. 1700
Время разогрева, мин 15
Объем используемых кювет, мл . . . . . 20 и 75

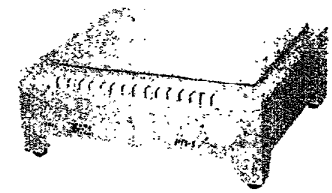
Программируемая двухсекционная плитка ПСП-2

Устройство предназначено для автоматизированного проведения подготовки жидких проб при температурном контроле. Позволяет проводить осторожное выпаривание при температурах менее 100 °С. Обеспечивает 9 программ термообработки для каждой секции и до 9 этапов в каждой программе с заданными значениями температуры и длительности.



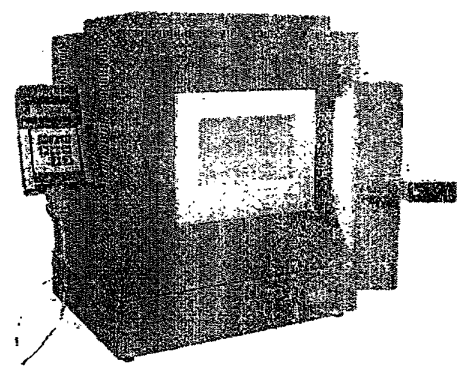
Рабочая температура, °С . . . . 70 □ 350
Время разогрева, мин. 10
Размер одной секции, мм. . . 285 x 222

Регулируемая плитка РП-1



Регулируемая плитка с рабочей поверхностью 285 x 220 мм и диапазоном рабочих температур от 50 до 350 °С

Программируемая высокотемпературная электропечь «ТомА»



Быстродействующая высокотемпературная печь с камерой муфельного типа, позволяющая проводить различные виды термообработки в программируемом режиме.
Печь может быть использована в аналитических, экологических, медицинских, инспекционных, сертификационных, научно–исследовательских и других лабораториях и центрах

Рабочая температура, °С . . . . . 200□1000
Неравномерность температуры, °С, не хуже. 5
Время разогрева, мин., не более 35
Мощность, кВт 2.2
Габаритные размеры печи, мм 340x370x430
Габаритные размеры камеры, мм. 145x180x120
Масса, кг 18

Подробную информацию смотрите на нашем сайте gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru

Томск, пр. Ленина, 43 (3822) 563-525, 563-446, 563-383 E-mail: tan@mail.tomsknet.ru