Томский политехнический университет

МУ 31-03/04

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

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОБ **ПРИРОДНЫХ, ПИТЬЕВЫХ И СТОЧНЫХ ВОД**

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ **ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА** И **МЕДИ** МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА АНАЛИЗАТОРАХ ТИПА ТА

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

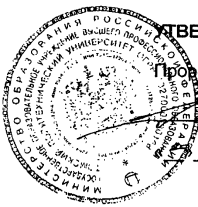
ФР.1.31.2004.00987

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

ПНД Ф 14.1:2:4.222-06

gost.e-ecolog.ru

Томский политехнический университет



УТВЕРЖДАЮ
Проректор по НР ТПУ
_____В.А.Власов
"__" _____2004г

МУ 31-03/04

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

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОБ **ПРИРОДНЫХ, ПИТЬЕВЫХ И СТОЧНЫХ ВОД**

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ **ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА И МЕДИ** 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.1.31.2004.00987

Томск

ФГУ "Томский центр стандартизации, метрологии и сертификации"

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 31-03/04
об аттестации методики анализа

Методика выполнения измерений массовой концентрации цинка, кадмия, свинца и меди в водах питьевых, природных и сточных методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА, разработанная в лаборатории приборов вольтамперометрического анализа химико-технологического факультета Томского политехнического университета и регламентированная в МУ 31-03/04, 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, повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Элемент	Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_{RX}, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), $\pm\delta$, %
Цинк	0,0005-0,005 вкл.	13	16	33
	св. 0,005-0,1 вкл.	10	12	25
Кадмий	0,0002-0,001 вкл.	12	15	29
	св. 0,001-0,005 вкл.	10	12	24
Свинец	0,0002-0,01 вкл.	11	15	33
	св. 0,01-0,05 вкл.	10	12	25
Медь	0,0006-0,01 вкл.	12	15	40
	св. 0,01-1,0 вкл.	10	13	25

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

Элемент	Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа), R_X, %
Цинк	0,0005-0,005 вкл.	36	44
	св. 0,005-0,1 вкл.	28	33
Кадмий	0,0002-0,001 вкл.	33	42
	св. 0,001-0,005 вкл.	28	33
Свинец	0,0002-0,01 вкл.	30	42
	св. 0,01-0,05 вкл.	28	33
Медь	0,0006-0,01 вкл.	33	42
	св. 0,01-1,0 вкл.	28	36

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 документе на методику анализа.

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

"26" декабря 2003г.

Директор ФГУ «Томский центр стандартизации, метрологии и сертификации» Ю.П. Мазур

Общество с ограниченной ответственностью "Научно-производственное предприятие "ТОМЬАНАЛИТ" г. Томск

Настоящие методические указания устанавливают методику выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди в питьевой, природной и сточной водах методом инверсионной вольтамперометрии.

Диапазоны измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди приведены в таблице 1. Если содержание элемента в пробе выходит за верхнюю границу диапазонов определяемых содержаний, допускается разбавление исходной анализируемой пробы воды.

1 Характеристики погрешности измерений

Погрешность измерений соответствует характеристикам, приведенным в таблице 1.

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

Элемент	Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_{RX}, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), $\pm\delta$, %
Цинк	0,0005-0,005 вкл.	13	16	33
	св. 0,005-0,1 вкл.	10	12	25
Кадмий	0,0002-0,001 вкл.	12	15	29
	св. 0,001-0,005 вкл.	10	12	24
Свинец	0,0002-0,01 вкл.	11	15	33
	св. 0,01-0,05 вкл.	10	12	25
Медь	0,0006-0,01 вкл.	12	15	40
	св. 0,01-1,0 вкл.	10	13	25

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 – ртутно-пленочный; электроды сравнения и вспомогательный – хлорсеребряные; стаканчики из оптически прозрачного кварца вместимостью (20-25) см^3	
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104-88Е
Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз (0,01-1,00) см^3	ТУ 64-1-3329-81
Пипетки стеклянные вместимостью (0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0) см^3 1 или 2 класса	ГОСТ 29169-91
Стандартные образцы состава раствора ионов цинка	ГСО 6085-91
Стандартные образцы состава раствора ионов кадмия	ГСО 6070-91
Стандартные образцы состава раствора ионов свинца	ГСО 6078-91
Стандартные образцы состава раствора ионов меди	ГСО 6074-91

2.2 Вспомогательные устройства

Дистиллятор	ТУ 61-1-721-79
Электроплитка	ГОСТ 14919-83
или печь двухкамерная ПДП	ТУ 3443-001-36304081-97; ТУ 344320-002-71721453-2004; ТУ 3443-003-36304081-2009
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,	
или печь двухкамерная ПДП	ТУ 3443-001-36304081-97; ТУ 344320-002-71721453-2004; ТУ 3443-003-36304081-2009
Эксикатор	ГОСТ 25 336-82
Палочки стеклянные	ГОСТ 21400-75
Щипцы тигельные	
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТы 1770-74Е, 20292-80
Фарфоровые тигли	ГОСТ 19908-90

Допускается использовать другое оборудование и приборы, 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, х.ч.	ГОСТ 4461-77
Кислота азотная, ос.ч.	ГОСТ 11125-84
Кислота серная, х.ч.	ГОСТ 4204-77
Кислота серная, ос.ч.	ГОСТ 14262-78
Кислота соляная, ос.ч.	ГОСТ 14261-77
Кислота соляная, х.ч.	ГОСТ 3118-77
Кислота муравьиная, х.ч.	ГОСТ 5848-73
Пероксид водорода, х.ч.	ГОСТ 10929-77
Вода бидистиллированная или	ТУ-6-09-2502-77
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
Калий хлористый, ос.ч.	ТУ 6-09-3678-74
Гидрокарбонат натрия (сода пищевая)	ГОСТ 2156-76
Ртуть металлическая марки Р-00	ГОСТ 4658-73
Ртуть одновалентная азотнокислая двухводная	ГОСТ 4521-78

3 Метод измерений

Измерения массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди в питьевой, природной и сточной водах выполняют методом инверсионной вольтамперометрии.

Метод инверсионной вольтамперометрии основан на способности элементов, накопленных на рабочем электроде из анализируемого раствора, электрохимически растворяться при определенном потенциале, характерном для каждого элемента. Регистрируемый максимальный анодный ток элемента линейно зависит от концентрации определяемого элемента. Процесс электронакопления (электролиз) на рабочем электроде проходит при определенном

потенциале электролиза в течение заданного времени. Процесс электрорастворения элементов с поверхности электрода и регистрация аналитических сигналов (в виде пиков) на вольтамперограмме проводится при меняющемся потенциале.

Потенциалы максимумов регистрируемых анодных пиков (аналитических сигналов) *Zn, Cd, Pb, Cu* на фоне муравьиной кислоты соответственно равны: (минус 0,9±0,1) В; (минус 0,6±0,1) В; (минус 0,4±0,1) В; (минус 0,1±0,10) В.

Химические помехи, влияющие на результаты определения содержания элементов в пробах воды, устраняют в процессе пробоподготовки (ультрафиолетового облучения или минерализации).

Массовые концентрации элементов в пробе определяются по методу добавок аттестованных смесей элементов.

4 Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди соблюдают следующие требования:

4.1 При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТу 12.1.005-88.

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.

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 и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях согласно ГОСТу 15150-69 при температуре воздуха (20±10) °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 и предварительную обработку 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 электроплитке 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

Основные растворы, содержащие 100,0 мг/$дм^3$ цинка, кадмия, свинца и меди. Готовят из государственных стандартных образцов состава растворов с аттестованными концентра-

циями элементов 1,0 мг/см^3 (1000 мг/дм^3): в мерные колбы вместимостью 50,0 см^3 вводят по 5,0 см^3 стандартного образца состава ионов цинка, кадмия, свинца и меди (каждого металла в отдельную колбу) и доводят объемы до меток бидистиллированной водой.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению государственных стандартных образцов. Погрешность приготовления основных растворов не превышает 3 % отн.

Основные растворы устойчивы в течение шести месяцев.

Аттестованные смеси с содержанием определяемых элементов по 10,0; 1,0 мг/дм^3. Готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 50,0 см^3 бидистиллированной водой или в мерных пробирках вместимостью 10,0 см^3 или 5,0 см^3 согласно таблице 2.

Для приготовления аттестованной смеси, содержащей ионы цинка, кадмия, свинца и меди в мерную колбу или мерную пробирку вносят исходные растворы всех четырех элементов согласно табл.2, доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

Таблица 2 - Приготовление аттестованных смесей

Исходный раствор для приготовления, мг/дм^3	Отбираемый объем, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Концентрация приготовленной аттестованной смеси, мг/дм^3	Срок хранения, дней
100,0	5,00	50,0	10,0	30
10,0	5,00	50,0	1,00	14
100,0	1,00	10,0	10,0	30
10,0	1,00	10,0	1,00	14
100,0	0,50	5,00	10,00	30
10,0	0,50	5,00	1,00	14

Погрешность приготовления аттестованных смесей не превышает 3 % отн.

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

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

7.3 Подготовка электродов

Хлорсеребряный электрод (ХСЭ). Применяют в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода.

Хлорсеребряный электрод представляет собой спираль из серебряной проволоки, покрытой AgCl, 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 не реже одного раза в неделю.

ХСЭ, используемый для амальгамирования рабочего электрода, перезаполняют раствором хлорида калия каждый раз перед использованием.

Заполненные хлоридом калия ХСЭ хранят в бидистиллированной воде (защитные колпачки с электродов не снимают), незаполненные хлоридом калия хранят на воздухе (защитные колпачки с электродов не снимают).

Примечание – Электроды сравнения и вспомогательные электроды не путать! Для удобства использования электроды сравнения (С) и вспомогательные электроды (В) можно пометить маркером.

Рабочий ртутно-пленочный электрод (РПЭ). РПЭ представляет собой полимерный стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 1,1 мм, длиной (7-8) мм. Для подготовки электрода к работе на поверхность серебра наносят пленку ртути «механическим» или «электрохимическим» способом. Перед этим рабочую поверхность электрода (серебряную проволоку) опускают на одну-две секунды в концентрированную азотную кислоту. Хорошо про-

мывают бидистиллированной водой и амальгамируют «механическим» или «электрохимическим» способом.

«Механический» способ амальгамирования электрода. Опускают часть серебряной проволоки (1-2) мм в металлическую ртуть. Затем ртуть на электроде растирают фильтровальной бумагой для равномерного ее распределения по всей поверхности серебра.

В случае, если на конце серебряной проволоки «свисает» избыточное количество ртути в виде капли, ее удаляют влажной фильтровальной бумагой или другим незаамальгамированным рабочим электродом и повторно растирают ртуть на электроде фильтровальной бумагой.

Заамальгамированный электрод промывают бидистиллированной водой.

«Электрохимический» способ амальгамирования электрода.

1) Устанавливают в ячейку «А» анализатора ТА незаамальгамированный рабочий электрод и ХСЭ, бюкс с насыщенным раствором $Hg_2(NO_3)_2$. Данный ХСЭ используют только для нанесения пленки ртути, перед использованием его заполняют свежим одномолярным раствором калия хлорида.

2) Проводят нанесение пленки ртути при токе накопления 1,5 мА; длительности 240 секунд без перемешивания раствора. Для этого выбирают в главном меню программы пункт «Работа», в нем пункт «Подготовка электродов...» (или нажимают клавишу на клавиатуре компьютера <F4>); в открывшемся диалоговом окне «Подготовка рабочего электрода» нажимают кнопку «Начать подготовку», предварительно убедившись, что в окне выбран канал «А»; выделен пункт «Ток»; установлено значение тока 1,5 мА; в графе «Время» - 240 секунд; в графе «Вибрация» - значение 0 (при несовпадении указанных параметров с установленными вносят соответствующие изменения).

3) Вынимают из анализатора готовый РПЭ и ополаскивают его бидистиллированной водой.

4) При необходимости повторяют операции по п.п. 2) и 3) для второго и третьего РПЭ.

Раствор ртути из бюкса не выливают, его используют для последующих накоплений пленки ртути. Из одного раствора ртути возможно накопление пленки не более 100 раз.

Процедуру амальгамирования рабочей поверхности электрода повторяют при появлении незаамальгамированных участков на поверхности электрода.

Заамальгамированные электроды хранят в бидистиллированной воде (защитные колпачки с электродов не снимают). Незаамальгамированные электроды хранят на воздухе (защитные колпачки с электродов не снимают).

Перед работой (в последующие дни) РПЭ протирают фильтровальной бумагой.

7.4 Отбор проб

Пробы воды отбирают в соответствии с ГОСТ 2448-80 в полиэтиленовые емкости, объемом 1000 $см^3$, промытые предварительно соляной кислотой (1:1), водопроводной и бидистиллированной водой. Воду консервируют добавлением 1 $см^3$ химически чистой концентрированной азотной кислоты на 1000 $см^3$ пробы. Консервированные пробы устойчивы в течение (2-3) месяцев.

7.5 Предварительная подготовка проб

Одновременно проводят подготовку двух параллельных и одной резервной проб с соответствующей маркировкой.

Химические помехи, влияющие на результаты определения содержания элементов в пробах воды, устраняют в процессе фотохимической пробоподготовки (ультрафиолетового облучения - УФО).

При анализе консервированных вод с pH<4, сточных вод и вод, содержащих растворенные органические вещества, не разрушающиеся под воздействием УФ-облучения (при регистрации вольтамперограмм пробы отсутствует пик цинка или вольтамперограммы имеют большой наклон), необходимо проводить предварительную подготовку проб.

7.5.1 Подготовка проб консервированных вод со значением pH<4

В фарфоровый тигель или кварцевый стаканчик, предварительно проверенный на чистоту по п.7.8, с помощью мерной пипетки наливают 10,0 $см^3$ анализируемой воды. Пробу выпа-

ривают на электроплитке или в выпаривателе печи ПДП до влажных солей при температуре (150-200) °С. Перед анализом осадок растворяют по одному из предложенных способов:

- добавляют 0,2 см^3 концентрированной муравьиной кислоты, тщательно ополаскивают стенки стаканчика и перемешивают стеклянной палочкой. Дают раствору отстояться (2-3) минуты, добавляют (10-12) см^3 бидистиллированной воды и перемешивают раствор стеклянной палочкой. Для анализа берут всю пробу, без аликвот;

- добавляют 1 см^3 концентрированной соляной кислоты (проверенной на чистоту!) и выпаривают до влажного осадка. Осадок растворяют в (10-12) см^3 бидистиллированной воды. С помощью индикаторной бумаги измеряют pH полученного раствора. Если pH<3, раствор еще раз упаривают до влажных солей и растворяют в (10-12) см^3 бидистиллированной воды. Перемешивают раствор стеклянной палочкой. Дают раствору отстояться (2-3) минуты, перемешивают стеклянной палочкой. Добавляют 0,2 см^3 концентрированной муравьиной кислоты. Для анализа берут всю пробу, без аликвот.

7.5.2 Подготовка проб сточных вод и вод, содержащих растворенные органические вещества, не разрушающиеся под воздействием УФ-облучения

В фарфоровый тигель или кварцевый стаканчик, предварительно проверенный на чистоту по п.7.8, с помощью мерной пипетки наливают 10,0 см^3 анализируемой воды. Пробу выпаривают при температуре (150-200) °С. Добавляют 0,5 см^3 концентрированной азотной кислоты и выпаривают при температуре (200-250) °С. Стаканчик помещают в муфельную печь при температуре 450 °С на (10-30) минут до получения белого осадка. Охлаждают до комнатной температуры. Перед анализом золу растворяют по одному из предложенных способов:

- добавляют 0,2 см^3 концентрированной муравьиной кислоты, тщательно ополаскивают стенки стаканчика и перемешивают стеклянной палочкой. Дают раствору отстояться (2-3) минуты. Добавляют 9,8 см^3 бидистиллированной воды и перемешивают раствор стеклянной палочкой. Добавляемую кислоту и воду отмеряют с точностью до 0,01 см^3. Для анализа берут аликвоту подготовленной пробы (при анализе сточных вод) или всю пробу, без аликвот (при анализе вод, содержащих растворенные органические вещества, не разрушающиеся под воздействием УФ-облучения);

- добавляют 1 см^3 концентрированной соляной кислоты (проверенной на чистоту!) и выпаривают до влажного осадка. Осадок растворяют в 9,8 см^3 бидистиллированной воды. С помощью индикаторной бумаги измеряют pH полученного раствора. Если pH<3, раствор еще раз упаривают до влажных солей и растворяют в 9,8 см^3 бидистиллированной воды, перемешивают раствор стеклянной палочкой. Добавляемую воду отмеряют с точностью до 0,01 см^3. Дают раствору отстояться (2-3) минуты и перемешивают стеклянной палочкой. Добавляют 0,2 см^3 концентрированной муравьиной кислоты и перемешивают раствор стеклянной палочкой. Для анализа берут аликвоту подготовленной пробы (при анализе сточных вод) или всю пробу, без аликвот (при анализе вод, содержащих растворенные органические вещества, не разрушающиеся под воздействием УФ-облучения).

7.5.3 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 анализируемого объекта, 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 руководстве пользователя программного обеспечения.

Перед началом измерений настраивают программу, под управлением которой работает вольтамперометрический анализатор, на измерение концентрации определяемых элементов. Для этого выбирают и открывают необходимую методику.

Внимание! Если в программном обеспечении отсутствуют методики «Определение TM в воде», «Определение Cd, Pb в воде», «Определение Cu в воде», «Определение Zn в воде», их необходимо создать и сохранить в соответствии со справочным руководством к программному обеспечению.

7.6.2 *Параметры методики «Определение ТМ в воде» для измерения концентраций цинка, кадмия, свинца и меди*

Число повторов в серии: 5.

Электрохимическая ячейка: три электрода.

Режим подачи газа: не подавать.

Инверсия кривых: отключена.

Дифференцирование: отключено.

Сглаживание: отключено.

Потенциалы пиков определяемых элементов: Zn: минус 0.9 В;
Cd: минус 0.6 В;
Pb: минус 0.4 В;
Cu: минус 0.1 В.

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

	Название	Потенциал, E1 (В)	Потенциал, E2 (В)	Время, T (с)	УФО	Вибрация	Уровень вибрации
V	Подготовка*	0	нет	300	Вкл.	Вкл.	6
V	Очистка (ЭХО)	0.05	-1.2	15	Вкл.	Вкл.	6
V	Растворение	0.05	нет	20	Выкл.	Вкл.	6
V	Накопление	-1.5	нет	30	Вкл.	Вкл.	6
V	Успокоение	-1.3	нет	5	Выкл.	Выкл.	

*) Этап «Подготовка» выполняется только перед регистрацией серии вольтамперограмм.

Делать обратный ход развертки: отключено.

Интегрирование: 20 мс.

Измерительный диапазон: 25 мкА.

Форма развертки: постояннотоковая.

Начало развертки: минус 1.3 В.

Конец развертки: плюс 0.15 В.

Скорость развертки: 80 мВ/с.

Параметры отмывки: при потенциале 0,05 В в течение (60-120) секунд при включенной вибрации (установлено значение «6»).

Параметры подготовки (нанесение пленки ртути на РПЭ): канал «А»; ток 1,5 мА; время 240 секунд; вибрация выключена (установлено значение «0»).

7.6.3 *Параметры методики «Определение Cd, Pb в воде» для измерения концентраций кадмия и свинца*

Число повторов в серии: 5.

Электрохимическая ячейка: три электрода.

Режим подачи газа: не подавать.

Инверсия кривых: отключена.

Дифференцирование: отключено.

Сглаживание: отключено.

Потенциалы пиков определяемых элементов: Cd: минус 0.6 В;
Pb: минус 0.4 В.

Таблица 4 - Параметры подготовительных этапов методики «Определение Cd, Pb в воде»

	Название	Потенциал, E1 (В)	Потенциал, E2 (В)	Время, T (с)	УФО	Вибрация	Уровень вибрации
V	Подготовка*	0	нет	300	Вкл.	Вкл.	6
V	Очистка (ЭХО)	0.05	-1.2	15	Вкл.	Вкл.	6
V	Растворение	0.05	нет	20	Выкл.	Вкл.	6
V	Накопление	-1.15	нет	60	Вкл.	Вкл.	6
V	Успокоение	-0.85	нет	5	Выкл.	Выкл.	

*) Этап «Подготовка» выполняется только перед регистрацией серии вольтамперограмм.

Делать обратный ход развертки: отключено.

Интегрирование: 20 мс.

Измерительный диапазон: 25 мкА.

Форма развертки: постояннотоковая.

Начало развертки: минус 0.85 В.

Конец развертки: минус 0.1 В.

Скорость развертки: 80 мВ/с.

Параметры отмывки: при потенциале 0,05 В в течение (60-120) секунд при включенной вибрации (установлено значение «6»).

Параметры подготовки (нанесение пленки ртути на РПЭ): канал «А»; ток 1,5 мА; время 240 секунд; вибрация выключена (установлено значение «0»).

7.6.4 *Параметры методики «Определение Cu в воде» для измерения концентрации меди*

Число повторов в серии: 5.

Электрохимическая ячейка: три электрода.

Режим подачи газа: не подавать.

Инверсия кривых: отключена.

Дифференцирование: отключено.

Сглаживание: отключено.

Потенциалы пиков определяемых элементов: Cu: минус 0.1 В.

Таблица 5 - Параметры подготовительных этапов методики «Определение Cu в воде»

	Название	Потенциал, E1 (В)	Потенциал, E2 (В)	Время, T (с)	УФО	Вибрация	Уровень вибрации
V	Подготовка*	0	нет	30	Вкл.	Вкл.	6
V	Очистка (ЭХО)	0.05	-1.2	15	Вкл.	Вкл.	6
V	Растворение	0.05	нет	5	Выкл.	Вкл.	6
V	Накопление	-0.8	нет	10	Вкл.	Вкл.	6
V	Успокоение	-0.4	нет	5	Выкл.	Выкл.	

*) Этап «Подготовка» выполняется только перед регистрацией серии вольтамперограмм.

Делать обратный ход развертки: отключено.

Интегрирование: 20 мс.

Измерительный диапазон: 25 мкА.

Форма развертки: постояннотоковая.

Начало развертки: минус 0.4 В.

Конец развертки: плюс 0.15 В.

Скорость развертки: 80 мВ/с.

Параметры отмывки: при потенциале 0,05 В в течение (60-120) секунд при включенной вибрации (установлено значение «6»).

Параметры подготовки (нанесение пленки ртути на РПЭ): канал «А»; ток 1,5 мА; время 240 секунд; вибрация выключена (установлено значение «0»).

7.6.5 *Параметры методики «Определение Zn в воде» для измерения концентрации цинка*

Число повторов в серии: 5.

Электрохимическая ячейка: три электрода.

Режим подачи газа: не подавать.

Инверсия кривых: отключена.

Дифференцирование: отключено.

Сглаживание: отключено.

Потенциалы пиков определяемых элементов: Zn: минус 0.9 В.

Таблица 6 - Параметры подготовительных этапов методики «Определение Zn в воде»

	Название	Потенциал, E1 (В)	Потенциал, E2 (В)	Время, T (с)	УФО	Вибрация	Уровень вибрации
V	Подготовка*	0	нет	30	Вкл.	Вкл.	6
V	Очистка (ЭХО)	0.05	-1.2	15	Вкл.	Вкл.	6
V	Растворение	0.05	нет	5	Выкл.	Вкл.	6
V	Накопление	-1.5	нет	10	Вкл.	Вкл.	6
V	Успокоение	-1.3	нет	5	Выкл.	Выкл.	

*) Этап «Подготовка» выполняется только перед регистрацией серии вольтамперограмм.

Делать обратный ход развертки: отключено.

Интегрирование: 20 мс.

Измерительный диапазон: 25 мкА.

Форма развертки: постояннотоковая.

Начало развертки: минус 1.3 В.

Конец развертки: минус 0.5 В.

Скорость развертки: 80 мВ/с.

Параметры отмывки: при потенциале 0,05 В в течение (60-120) секунд при включенной вибрации (установлено значение «6»).

Параметры подготовки (нанесение пленки ртути на РПЭ): канал «А»; ток 1,5 мА; время 240 секунд; вибрация выключена (установлено значение «0»).

7.7 Отмывка электрохимических ячеек

Перед анализом каждой пробы проводят отмывку стаканчиков и электродов.

Предварительно осматривают рабочую поверхность РПЭ. Серебро должно быть равномерно покрыто пленкой ртути. В противном случае проводят подготовку РПЭ по п.7.3.

7.7.1 Подготовленные по п.7.3 ртутно-пленочные и хлорсеребряные электроды, стаканчики с (10-12) $см^3$ бидистиллированной воды устанавливают в анализатор.

7.7.2 Открывают методику «Определение ТМ в воде».

7.7.3 Проводят отмывку электрохимических ячеек при потенциале 0,05 В в течение (1-2) минут, нажав кнопку **«Отмывка»**. Повторное нажатие кнопки **«Отмывка»** прекращает процесс отмывки. Отмывку проводят (2-3) раза по (1-2) минуты, меняя бидистиллированную воду в стаканчиках.

7.7.4 *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 ТМ в воде», установлены электроды).

7.8.1 В стаканчики вносят (10-12) $см^3$ бидистиллированной воды и добавляют 0,2 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным фоновым раствором устанавливают в анализатор и начинают регистрацию вольтамперограмм фона.

7.8.2 Регистрируют две-три воспроизводимые вольтамперограммы фона в масштабе 10:1 – 20:1. Стаканчики, фоновый раствор и электроды считаются чистыми, если на вольтамперограммах отсутствуют пики тяжелых металлов.

7.8.3 Если не удается добиться отсутствия пиков на вольтамперограммах и пик цинка не превышает 40нА, пик кадмия – 10нА, пики свинца и меди – 15нА, обрабатывают полученные вольтамперограммы фона: исключают невоспроизводимые, усредняют воспроизводимые, при необходимости корректируют разметку линии остаточного тока. При расчете результатов анализа параметр «Учет фона» должен быть включен.

7.8.4 Если сразу же после проверки на чистоту планируется проверка работы электродов (не позднее, чем через (3-5) минут) 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 электродов проводят:

а) ежедневно перед началом работы;

а) после нанесения ртутной пленки на поверхность РПЭ;

б) при получении неприемлемых результатов анализа;

в) при отсутствии на вольтамперограммах пробы пика цинка.

Проверку работы электродов проводят сразу же после выполнения операций по п.7.8 (открыта методика «Определение ТМ в воде», установлены электроды).

7.9.1 В кварцевые стаканчики с проверенным на чистоту фоновым раствором по п.7.8 добавляют 0,04 $см^3$ аттестованной смеси Zn, Cd, Pb, Cu концентрации 1 $мг/дм^3$.

7.9.2 Устанавливают время подготовки 30 секунд.

Примечание: Облучение раствора в течение 300 секунд для дезактивации растворенного кислорода проводят только один раз. При последующих регистрациях в этом же растворе, если после облучения раствора прошло не более пяти минут, и если в облучаемый раствор не вносятся компоненты, мешающие определению, уменьшают время подготовки до 30 секунд.

7.9.3 Устанавливают параметры пробы:

Вид проб: без минерализации.

Размерность: $мг/дм^3$.

Объем пробы: 1.0 $см^3$.

Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы в масштабе 10:1 – 20:1.

7.9.4 После регистрации исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае регистрацию повторяют.

7.9.5 Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы: усредняют и при необходимости корректируют разметку линии остаточного тока.

7.9.6 Для каждого элемента устанавливают параметры добавки аттестованной смеси: концентрация - 1 $мг/дм^3$; объем - 0,04 $см^3$.

Вносят в каждую ячейку 0,04 $см^3$ аттестованной смеси Zn, Cd, Pb, Cu концентрации 1 $мг/дм^3$ и запускают регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой.

7.9.7 Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы пробы с добавкой. После регистрации исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае регистрацию повторяют. Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы с добавкой: усредняют и при необходимости корректируют разметку линии остаточного тока.

7.9.8 Выполняют команду «Расчет». При наличии на вольтамперограммах фона пиков тяжелых металлов включают «Учет фона». Если полученные значения концентрации каждого элемента входят в интервал (0,030-0,050) $мг/дм^3$, то электроды готовы для работы. Если расхождение между полученной концентрацией и введенной превышает 25 % (например, 0,057 $мг/дм^3$- полученная, 0,040 $мг/дм^3$ - введенная), проверку электродов повторяют с новым фоновым раствором.

8 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА И МЕДИ

При анализе воды часто содержание Zn и (или) Cu намного больше содержания Cd и Pb. Поэтому общий принцип анализа таков: сначала оценивают элементы с меньшим содержанием (Cd; Pb), а затем - с большим (Cu; Zn) по п.8.1.

При соразмерных концентрациях цинка, кадмия, свинца и меди в пробе проводят одновременное определение по п.8.2.

8.1 Выполнение измерений при последовательном определении массовых концентраций Cd и Pb; Cu;Zn

Перед выполнением измерений обязательно проводят отмывку электрохимических ячеек по п.7.7 (открыта методика «Определение ТМ в воде», установлены электроды).

Анализ проводят в проверенных на чистоту стаканчиках по п.7.8.

Рекомендуется одновременно проводить анализ двух параллельных и одной резервной проб.

8.1.1 Одновременное определение Cd и Pb

8.1.1.1 Открывают методику «Определение Cd, Pb в воде». В стаканчики вносят (10-12) $см^3$ бидистиллированной воды и добавляют 0,2 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным фоновым раствором устанавливают в анализатор и регистрируют две-три воспроизводимые вольтамперограммы фона в масштабе 20:1 - 50:1.

После регистрации исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Усредняют воспроизводимые вольтамперограммы. При необходимости поправляют разметку линии остаточного тока.

8.1.1.2 В стаканчики наливают:

- *при анализе природных или питьевых вод* – содержимое стаканчиков выливают, вносят 10 $см^3$ пробы, добавляют 0,2 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты;

- *при анализе сточных вод* – в фоновый раствор добавляют (0,5-2,0) $см^3$ пробы, подготовленной по п.7.5.2;

- *при анализе вод, содержащих растворенные органические вещества, не разрушающиеся под воздействием УФ-облучения* – содержимое стаканчиков выливают. Используют стаканчик с подготовленной по п.7.5.2 пробой;

- *при анализе консервированных вод* – содержимое стаканчиков выливают. Используют стаканчик с подготовленной по п.7.5.1 пробой.

Стаканчики устанавливают в анализатор.

8.1.1.3 Устанавливают параметры пробы:

- *при анализе природных или питьевых вод*: вид проб – без минерализации; размерность - мг/$дм^3$; объем пробы - объем пробы, добавленный в каждый стаканчик (10 $см^3$);

- *при анализе сточных вод:* вид проб – жидкие с минерализацией; размерность - мг/$дм^3$; объем пробы - объем пробы, взятый для сжигания (10 $см^3$); объем минерализата – объем, полученный после растворения золы (10 $см^3$); объем аликвоты - объем минерализата, добавленный в каждый стаканчик (0,5-2 $см^3$);

- *при анализе вод, содержащих растворенные органические вещества, не разрушающиеся под воздействием УФ-облучения*: вид проб – жидкие с минерализацией, размерность - мг/$дм^3$; объем пробы - объем пробы, взятый для сжигания (10 $см^3$); объем минерализата – объем, полученный после растворения золы (10 $см^3$); объем аликвоты - объем минерализата, добавленный в каждый стаканчик (10 $см^3$).

- *при анализе консервированных вод:* вид проб – без минерализации, размерность - мг/$дм^3$; объем пробы - объем пробы, взятый для выпаривания (10 $см^3$).

8.1.1.4 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы в масштабе 20:1-50:1. По величине пиков на первой вольтамперограмме пробы принимают решение о дальнейшей регистрации вольтамперограмм пробы:

- *если пики определяемых элементов зашкаливают или больше 3-3,5 мкА*, останавливают процесс регистрации (на этапе «Очистка» или «Растворение»), в методике «Определение

Cd, Pb в воде» уменьшают время накопления в (3-10) раз 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 пики определяемых элементов не проявляются* в масштабе 50:1 *или не превышают пиков в фоне*, останавливают процесс регистрации (на этапе «Очистка» или «Растворение»), увеличивают время накопления до (120-200) секунд (при анализе без аликвот) или вносят дополнительную аликвоту пробы (при анализе аликвотами). Проводят повторную регистрацию вольтамперограмм пробы (при этом в случае внесения дополнительной аликвоты в таблице с параметрами пробы изменяют объем аликвоты на суммарный объем ранее сделанной и повторной аликвоты).

Каждая проба облучается 300 секунд один раз. При повторной регистрации вольтамперограмм пробы устанавливают время подготовки 30 секунд.

Проводят регистрацию двух-трех воспроизводимых вольтамперограмм пробы, обрабатывают их: исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы; усредняют воспроизводимые вольтамперограммы; при необходимости поправляют разметку линии остаточного тока.

Внимание! Если пики кадмия и свинца (или только кадмия) меньше 0,05 мкА (т.е меньше одной клетки при просмотре в масштабе 50:1), их можно визуально увеличить путем выделения на экране. Для этого установить курсор мышки между пиками цинка и кадмия, нажать левую кнопку мышки и, удерживая ее, очертить появившемся на экране прямоугольником пики кадмия и свинца (или только кадмия), ведя курсор по диагонали слева направо и сверху вниз.

8.1.1.5 Устанавливают время подготовки 30 секунд. Выводят на экран таблицу с рекомендуемыми добавками аттестованных смесей. Вносят рекомендуемые добавки аттестованных смесей Cd и Pb в каждую ячейку.

8.1.1.6 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. Если добавка оказалась мала (высоты пиков или одного из них увеличились менее чем на 50 %), останавливают процесс регистрации (на этапе «Очистка» или «Растворение»). Делают еще одну добавку аттестованной смеси элемента (пик которого мало вырос от первой добавки) так чтобы пик вырос на (50-150) % и повторяют регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. При этом исправляют в таблице параметров добавки объем (концентрацию) добавки на большую с учетом уже сделанной.

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

8.1.1.8 Выполняют команду «Расчет». При анализе неконсервированных вод в случае наличия на вольтамперограммах фона пиков определяемых элементов включают «Учет фона». В результате получают по три значения концентраций кадмия и свинца в исходной пробе.

8.1.2 Определение Cu

8.1.2.1 Не выливая раствор из стаканчиков, проводят определение меди. Для этого открывают методику «Определение Cu в воде».

8.1.2.2 Регистрируют первую вольтамперограмму пробы в масштабе 10:1-20:1. По величине пиков на первой вольтамперограмме пробы принимают решение о дальнейшей регистрации вольтамперограмм пробы:

- *если пик меди зашкаливает* в масштабе 20:1 *или больше 3-3,5 мкА*, останавливают процесс регистрации (на этапе «Очистка» или «Растворение»), в методике «Определение Cu в воде» уменьшают время накопления в (2-5) раз 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 пики меди не проявляются* в масштабе 20:1, останавливают процесс регистрации (на этапе «Очистка» или «Растворение»), увеличивают время накопления в (2-5) раз и проводят повторную регистрацию вольтамперограмм пробы.

Проводят регистрацию двух-трех воспроизводимых вольтамперограмм пробы, обрабатывают их: исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы; усредняют воспроизводимые вольтамперограммы; при необходимости поправляют разметку линии остаточного тока.

8.1.2.3 Выводят на экран таблицу с рекомендуемыми добавками аттестованной смеси меди. Вносят рекомендуемые добавки аттестованной смеси меди в каждую ячейку.

8.1.2.4 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. Если добавка оказалась мала (высоты пиков увеличились менее чем на 50 %), останавливают процесс регистрации. Делают еще одну добавку аттестованной смеси меди так чтобы пики выросли на (50-150) % и повторяют регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. При этом исправляют в таблице параметров добавки объем (концентрацию) добавки на большую с учетом уже сделанной.

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

8.1.2.6 Выполняют команду «Расчет». При расчете концентраций «Учет фона» не включают. В результате будет получено три значения массовой концентрации меди в анализируемой пробе.

8.1.3 Определение Zn

8.1.3.1 Не выливая раствор из стаканчиков, проводят определение цинка. Для этого открывают методику «Определение Zn в воде».

8.1.3.2 Регистрируют первую вольтамперограмму пробы в масштабе 5:1-10:1. По величине пиков на первой вольтамперограмме пробы принимают решение о дальнейшей регистрации вольтамперограмм пробы:

- *если пики цинка зашкаливают* в масштабе 10:1 *или больше 3-3,5 мкА,* останавливают процесс регистрации (на этапе «Очистка» или «Растворение»), в методике «Определение Zn в воде» уменьшают время накопления в (2-5) раз 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 пики цинка не проявляются* в масштабе 10:1, останавливают процесс регистрации (на этапе «Очистка» или «Растворение»), увеличивают время накопления в (2-5) раз и проводят повторную регистрацию вольтамперограмм пробы.

Проводят регистрацию двух-трех воспроизводимых вольтамперограмм пробы, обрабатывают их: исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы; усредняют воспроизводимые вольтамперограммы; при необходимости поправляют разметку линии остаточного тока.

8.1.3.3 Выводят на экран таблицу с рекомендуемыми добавками аттестованной смеси цинка. Вносят рекомендуемые добавки аттестованной смеси цинка в каждую ячейку.

8.1.3.4 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. Если добавка оказалась мала (высоты пиков увеличились менее чем на 50 %), останавливают процесс регистрации. Делают еще одну добавку аттестованной смеси цинка так чтобы пики выросли на (50-150) % и повторяют регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. При этом исправляют в таблице параметров добавки объем (концентрацию) добавки на большую с учетом уже сделанной.

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

8.1.3.6 Выполняют команду «Расчет». При расчете концентраций «Учет фона» не включают. В результате будет получено три значения массовой концентрации цинка в анализируемой пробе.

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

8.2 Выполнение измерений при одновременном определении массовых концентраций Zn, Cd, Pb и Cu

Одновременное определение проводят при соразмерных концентрациях цинка, кадмия, свинца и меди в пробе.

Перед выполнением измерений обязательно проводят отмывку электрохимических ячеек по п.7.7 (открыта методика «Определение ТМ в воде», установлены электроды).

Анализ проводят в проверенных на чистоту стаканчиках по п.7.8.

Рекомендуется одновременно проводить анализ двух параллельных и одной резервной проб.

8.2.1 В методике «Определение ТМ в воде» устанавливают время накопления 60 секунд.

8.2.2 В стаканчики вносят (10-12) $см^3$ бидистиллированной воды и добавляют 0,2 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным фоновым раствором устанавливают в анализатор и регистрируют две-три воспроизводимые вольтамперограммы фона в масштабе 10:1 - 20:1.

После регистрации исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Усредняют воспроизводимые вольтамперограммы. При необходимости поправляют разметку линии остаточного тока.

8.2.3 В стаканчики наливают:

- *при анализе природных или питьевых вод* – содержимое стаканчиков выливают, вносят 10 $см^3$ пробы, добавляют 0,2 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты;

- *при анализе сточных вод* – в фоновый раствор добавляют (0,5-2,0) $см^3$ пробы, подготовленной по п.7.5.2;

- *при анализе вод, содержащих растворенные органические вещества, не разрушающиеся под воздействием УФ-облучения* – содержимое стаканчиков выливают. Используют стаканчик с подготовленной по п.7.5.2 пробой;

- *при анализе консервированных вод* – содержимое стаканчиков выливают. Используют стаканчик с подготовленной по п.7.5.1 пробой.

Стаканчики устанавливают в анализатор.

8.2.4 Устанавливают параметры пробы:

- *при анализе природных или питьевых вод*: вид проб – без минерализации; размерность - мг/$дм^3$; объем пробы - объем пробы, добавленный в каждый стаканчик (10 $см^3$);

- *при анализе сточных вод:* вид проб – жидкие с минерализацией; размерность - мг/$дм^3$; объем пробы - объем пробы, взятый для сжигания (10 $см^3$); объем минерализата – объем, полученный после растворения золы (10 $см^3$); объем аликвоты - объем минерализата, добавленный в каждый стаканчик (0,5-2 $см^3$);

- *при анализе вод, содержащих растворенные органические вещества, не разрушающиеся под воздействием УФ-облучения*: вид проб – жидкие с минерализацией, размерность - мг/$дм^3$; объем пробы - объем пробы, взятый для сжигания (10 $см^3$); объем минерализата – объем, полученный после растворения золы (10 $см^3$); объем аликвоты - объем минерализата, добавленный в каждый стаканчик (10 $см^3$);

- *при анализе консервированных вод:* вид проб – без минерализации, размерность - мг/$дм^3$; объем пробы - объем пробы, взятый для выпаривания (10 $см^3$).

8.2.5 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы в масштабе 10:1-20:1. По величине пиков на первой вольтамперограмме пробы принимают решение о дальнейшей регистрации вольтамперограмм пробы:

- *если пик какого-либо элемента в пробе (обычно Zn и (или) Cu) превышает остальные пики (обычно Cd и Pb) в 8-10 раз и составляет 3-3,5 мкА или пик Zn и (или) Cu зашкаливает*, останавливают процесс регистрации на этапе «Очистка» или «Растворение» и проводят последовательное определение по п.8.1;

- *если пики определяемых элементов зашкаливают или больше 3-3,5 мкА*, останавливают процесс регистрации (на этапе «Очистка» или «Растворение»), в методике «Определение ТМ в воде» уменьшают время накопления в (3-10) раз 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 пики определяемых элементов не проявляются* в масштабе 20:1 *или не превышают пиков в фоне*, останавливают процесс регистрации (на этапе «Очистка» или «Растворение»), увеличивают время накопления до (120-200) секунд (при анализе без аликвот) или вносят дополнительную аликвоту пробы (при анализе аликвотами). Проводят повторную регистрацию вольтамперограмм пробы (при этом в случае внесения дополнительной аликвоты в таблице с параметрами пробы изменяют объем аликвоты на суммарный объем ранее сделанной и повторной аликвоты).

Каждая проба облучается 300 секунд один раз. При повторной регистрации вольтамперограмм пробы устанавливают время подготовки 30 секунд.

Проводят регистрацию двух-трех воспроизводимых вольтамперограмм пробы, обрабатывают их: исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы; усредняют воспроизводимые вольтамперограммы; при необходимости поправляют разметку линии остаточного тока.

Внимание! Если пики кадмия и свинца (или только кадмия) меньше 0,05 мкА (т.е меньше одной клетки при просмотре в масштабе 50:1), их можно визуально увеличить путем выделения на экране. Для этого установить курсор мышки между пиками цинка и кадмия, нажать левую кнопку мышки и, удерживая ее, очертить появившемся на экране прямоугольником пики кадмия и свинца (или только кадмия), ведя курсор по диагонали слева направо и сверху вниз.

8.2.6 Устанавливают время подготовки 30 секунд. Выводят на экран таблицу с рекомендуемыми добавками аттестованных смесей. Вносят рекомендуемые добавки аттестованных смесей Zn, Cd, Pb и Cu в каждую ячейку.

8.2.7 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. Если добавка оказалась мала (высоты пиков или одного из них увеличились менее чем на 50 %), останавливают процесс регистрации (на этапе «Очистка» или «Растворение»). Делают еще одну добавку аттестованной смеси элемента (пик которого мало вырос от первой добавки) так чтобы пик вырос на (50-150) % и повторяют регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. При этом исправляют в таблице параметров добавки объем (концентрацию) добавки на большую с учетом уже сделанной.

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

8.2.9 Выполняют команду «Расчет». При анализе неконсервированных вод в случае наличия на вольтамперограммах фона пиков определяемых элементов включают «Учет фона». В результате получают по три значения концентраций цинка, кадмия, свинца и меди в исходной пробе.

8.2.10 После проведения анализа стаканчики и электроды промывают бидистиллированной водой по п.7.7.

9 Обработка результатов измерений

Обработку результатов измерений выполняют нижеописанным способом.

9.1 Массовая концентрация каждого элемента в анализируемой пробе вычисляется автоматически по формуле:

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

где:

X_i - содержание данного элемента в анализируемой пробе, мг/дм^3;

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

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

I_1 - величина пика элемента в анализируемой пробе, мкА;

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

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

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

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

Если анализ проводят без минерализации, то делаем допущение: $V_{мин}$=1 и $V_{ал}$=1.

При включенном параметре «Учет фона», при расчете концентраций из высот определяемых элементов в пробе и в пробе с добавкой вычитается величина высоты пиков определяемых элементов в фоне.

9.2 Получение результата анализа в условиях повторяемости

9.2.1 В ходе выполнения измерений по п.8 в трех ячейках анализатора для каждого из определяемых элементов одновременно получают по 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 7.*

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 единичного анализа $|X_1 - X_2|$ сравнивают с абсолютным значением предела повторяемости *r*. Абсолютное значение предела повторяемости *r* определяют, используя относительное значение предела повторяемости (*r,%*) из таблицы 7:

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

Таблица 7 - Значения предела повторяемости и критического диапазона при доверительной вероятности P=0,95

Эл-т	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, $CR_{0,95(6)}$, %
Zn	0,0005-0,005 вкл.	36	53	64
	св. 0,005-0,1 вкл.	28	40	48
Cd	0,0002-0,001 вкл.	33	50	60
	св. 0,001-0,005 вкл.	28	40	48
Pb	0,0002-0,01 вкл.	30	50	60
	св. 0,01-0,05 вкл.	28	40	48
Cu	0,0006-0,01 вкл.	33	50	60
	св. 0,01-1,0 вкл.	28	43	52

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 7:

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

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 7:

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

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:

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

и принимают в качестве окончательного результата анализа.

В этом случае рекомендуется провести проверку соблюдения процедуры проведения анализа и проверку работы электродов методом «введено-найдено» по п.7.9.

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 8. Абсолютное значение предела воспроизводимости R определяют, используя относительное значение предела воспроизводимости (R,%) из таблицы 8:

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

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

Таблица 8 - Значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Эл-т	Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), R_X, %
Zn	0,0005-0,005 вкл.	44
	св. 0,005-0,1 вкл.	33
Cd	0,0002-0,001 вкл.	42
	св. 0,001-0,005 вкл.	33
Pb	0,0002-0,01 вкл.	42
	св. 0,01-0,05 вкл.	33
Cu	0,0006-0,01 вкл.	42
	св. 0,01-1,0 вкл.	36

При выполнении условия:

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

приемлемы оба результата анализа и в качестве окончательного результата анализа может быть использовано их среднее арифметическое значение.

9.3.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости 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;

Δ - абсолютное значение показателя точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

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

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

10.2 Предпочтительнее результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

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

где $\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, рассчитанное по формуле:

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

где $\pm\delta_л$ – относительное значение характеристики погрешности 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:

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

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа. Значение δ, % приведено в таблице 1.

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 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.

Оперативный контроль процедуры анализа осуществляет непосредственно исполнитель путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_К$ с установленным 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 $К_К$ с нормативом контроля К.

11.2.1.2 Оперативный контроль процедуры анализа может быть проведен с использованием контрольной процедуры для контроля погрешности (КПКП) с применением образцов для контроля (ОК) или с применением метода добавок. При организации контроля исполнитель анализа в соответствии с выбранным алгоритмом проведения оперативного контроля выбирает (при необходимости – готовит) средства контроля.

11.2.1.3 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 или аттестованные смеси по МИ 2334-2002.

Применяемые ОК должны быть адекватны анализируемым пробам (возможные различия в составах ОК и анализируемых проб не вносят в результаты анализа дополнительную статистически значимую погрешность). Аттестованное значение ОК должно входить в диапазон определяемых концентраций элементов, представленный в таблице 1. 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 определяемого элемента в ОК;

C – аттестованное значение концентрации определяемого элемента в ОК.

11.2.2.4 Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

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

где $\pm\Delta_Л$ – абсолютное значение характеристики погрешности результатов контрольного измерения, соответствующее 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.

11.2.2.6 Если в рабочей пробе установлено отсутствие определяемого элемента на уровне предела обнаружения методики анализа (например, пиков кадмия на вольтамперограммах пробы не обнаружено или найденное содержание кадмия - менее 0,0002 мг/дм^3), то эта рабочая проба с введенной добавкой $C_д$ может служить ОК с аттестованным значением $C_д$. При этом оперативный контроль процедуры анализа проводят аналогично п.п.11.2.2.2-11.2.2.5.

В этом случае результат контрольной процедуры K_K рассчитывают по формуле:

$$K_K = \overline{X} - C_д, \text{ мг/дм}^3, \quad (21)$$

где $\overline{X}$ - результат контрольного измерения концентрации определяемого элемента в рабочей пробе с добавкой ;

$C_д$ – величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_л, \text{ мг/дм}^3, \quad (22)$$

где $\pm\Delta_л$ – абсолютное значение характеристики погрешности результатов контрольного измерения, соответствующее величине добавки $C_д$.

Значение $\Delta_л$ рассчитывают по формуле:

$$\Delta_л = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot C_д, \text{ мг/дм}^3, \quad (23)$$

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).

11.2.3 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 определяемого компонента. Рабочие пробы для проведения оперативного контроля рекомендуется выбирать таким образом, чтобы концентрация определяемого элемента в них входила в диапазон, приведенный в таблице 9.

Анализируемую пробу делят на две части. Одну часть оставляют без изменений, во вторую делают добавку определяемого элемента $C_д$ (или всех определяемых элементов). Величину добавки рекомендуется выбрать в соответствии с таблицей 10.

Таблица 9 – Рекомендуемые концентрации цинка, кадмия, свинца и меди в рабочих пробах, используемых для проведения оперативного контроля

Элемент	Концентрация, мг/дм^3
Цинк	0,0007-0,002
	0,007-0,04
Кадмий	0,0003-0,0004
	0,0013-0,002
Свинец	0,0003-0,004
	0,013-0,02
Медь	0,0008-0,0035
	0,013-0,4

Таблица 10 – Рекомендуемая величина добавки цинка, кадмия, свинца и меди при проведении оперативного контроля

Элемент	Величина добавки, % от содержания элемента в пробе (используемой для внесения добавки)
Цинк	100-120
	70-100
Кадмий	85-100
	70-100
Свинец	100-120
	70-100
Медь	133-150
	70-100

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

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

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 концентрации определяемого элемента 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_K процедуры рассчитывают по формуле:

$$K_K = \overline{X}_{n+д} - \overline{X}_n - C_д, \text{ мг/дм}^3. \quad (24)$$

11.2.3.4 Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{Л\,Xn+д}^{\,2} + \Delta_{Л\,Xn}^{\,2}}, \text{ мг/дм}^3, \quad (25)$$

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

$$\Delta_{Л\,Xn+д} = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot \overline{X}_{n+д}, \text{ мг/дм}^3; \quad (26)$$

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

$$\Delta_{Л\,Xn} = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot \overline{X}_n, \text{ мг/дм}^3; \quad (27)$$

$\pm\delta_Л$ – 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:

$$|K_K| \le K. \quad (28)$$

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (28) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

gost.e-ecolog.ru