ООО «НПП «Томьаналит»

МУ 31-11/05

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

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОБ **ПОЧВ, ТЕПЛИЧНЫХ ГРУНТОВ, ИЛОВ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, САПРОПЕЛЕЙ, ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ**

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ **ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА, МЕДИ, МАРГАНЦА, МЫШЬЯКА, РТУТИ** 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.1.34.2005.02119

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

ПНД Ф 16.1:2:2:2:3.48-06

Томск - 2006

gost.e-ecolog.ru

ООО «НПП «Томьаналит»



УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «НПП «Томьаналит»
_____ В.И. Чернов
_____ 2005 г.

МУ 31-11/05

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

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОБ **ПОЧВ, ТЕПЛИЧНЫХ ГРУНТОВ, ИЛОВ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, САПРОПЕЛЕЙ, ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ**

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

ФГУ "Томский центр стандартизации, метрологии и сертификации"

СВИДЕТЕЛЬСТВО №31-11/05
об аттестации методики анализа

Методика выполнения измерений массовой концентрации цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, мышьяка и ртути в почвах, тепличных грунтах, сапропелях, илах, донных отложениях, твердых отходах методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА, разработанная ООО «НПП «Томьаналит», 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

Элемент	Диапазон измерений, мг/кг	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), $\pm\delta$, %
Цинк	От 1,0 до 100 вкл.	12	15	6	30
Кадмий	От 0,10 до 20 вкл.	12	15	6	30
Свинец	От 0,5 до 60 вкл.	12	15	6	30
Медь	От 1,0 до 100 вкл.	12	15	6	30
Марганец	От 50 до 3000 вкл.	12	14	7	29
Мышьяк	От 0,10 до 40 вкл.	12	15	6	30
Ртуть	От 0,10 до 30 вкл.	12	15	6	30

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

Элемент	Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа), R_X, %
Цинк	От 1,0 до 100 вкл.	33	42
Кадмий	От 0,10 до 20 вкл.	33	42
Свинец	От 0,5 до 60 вкл.	33	42
Медь	От 1,0 до 100 вкл.	33	42
Марганец	От 50 до 3000 вкл.	33	39
Мышьяк	От 0,10 до 40 вкл.	33	42
Ртуть	От 0,10 до 30 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 документе на методику анализа.

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

"21" ноября 2005г.

Зам. директора по метрологии ФГУ «Томский центр стандартизации, метрологии и сертификации» М.М. Чухланцева

СОДЕРЖАНИЕ

1 Характеристики погрешности измерений **7**

2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы **7**

2.1 Средства измерений 7

2.2 Вспомогательные устройства 8

2.3 Материалы 8

2.4 Реактивы 8

3 Метод измерений **9**

4 Требования безопасности, охраны окружающей среды **9**

5 Требования к квалификации операторов **9**

6 Условия измерений **10**

7 Подготовка к выполнению измерений **10**

7.1 Подготовка лабораторной посуды 10

7.2 Приготовление растворов 10

7.3 Подготовка электродов 11

7.3.1 Подготовка хлоридсеребряного электрода 11

7.3.2 Подготовка ртутного пленочного электрода 12

7.3.3 Подготовка золото-углеродсодержащего электрода 12

7.4 Отбор проб 14

7.5 Приготовление вытяжек 14

7.5.1 Приготовление вытяжек почв, тепличных грунтов, илов, донных отложений, сапропелей 14

7.5.2 Приготовление водной вытяжки из промышленных и бытовых отходов для определения цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, мышьяка и ртути 16

7.6 Подготовка вытяжек к анализу 16

7.6.1 Обработка вытяжек при определении валового содержания и содержания кислоторастворимых форм цинка, кадмия, свинца, меди 16

7.6.2 Обработка вытяжек при определении содержания подвижных форм цинка, кадмия, свинца, меди 16

7.6.3 Обработка вытяжек при определении содержания водорастворимых форм цинка, кадмия, свинца, меди 17

7.6.4 Обработка вытяжек при определении содержания цинка, кадмия, свинца, меди в промышленных и бытовых отходах 17

7.6.5 Обработка вытяжек при определении содержания марганца в почвах, тепличных грунтах, сапропелях, илах, донных отложениях, твердых отходах 17

7.6.6 Обработка вытяжек при определении содержания мышьяка в почвах, тепличных грунтах, сапропелях, илах, донных отложениях, твердых отходах 17

7.6.7 Обработка вытяжек при определении содержания ртути в почвах, тепличных грунтах, сапропелях, илах, донных отложениях, твердых отходах 17

7.7 Контроль чистоты реактивов 18

7.8 Подготовка анализатора 18

7.8.1 Настройка анализатора и программного обеспечения 18

7.8.2 Параметры методики «Определение ТМ в почве» для измерения концентраций цинка, кадмия, свинца и меди на анализаторе 18

7.8.3 Параметры методики «Определение Mn в почве» для измерения концентрации марганца на анализаторе 19

7.8.4 Параметры методики «Определение As в почве» для измерения концентрации мышьяка на анализаторе 19

7.8.5 Параметры методики «Приготовление ЗУЭ для As без газа» для нанесения пленки золота на углеродсодержащий электрод 20

7.8.6 Параметры методики «Определение Hg в почве» для измерения концентрации ртути на анализаторе 20

8 Выполнение измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди **21**
8.1 Отмывка электрохимических ячеек 21
8.2 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту 21
8.3 Проверка работы электродов методом «введено-найдено» 21
8.4 Анализ подготовленной пробы 22
9 Выполнение измерений массовых концентраций марганца **25**
При выполнении измерений массовых концентраций марганца используют отдельный комплект электродов, неприменяемых для определения цинка, кадмия, свинца и меди. 25
9.1 Отмывка электрохимических ячеек 25
9.2 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту 25
9.3 Проверка работы электродов методом «введено-найдено» 25
9.4 Анализ подготовленной пробы 26
10 Выполнение измерений массовых концентраций мышьяка **27**
10.1 Отмывка электрохимических ячеек 27
10.2 Проверка работы электродов методом «введено-найдено» 28
10.3 Анализ подготовленной пробы 29
11 Выполнение измерений массовых концентраций ртути **30**
11.1 Отмывка электрохимических ячеек 30
11.2 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту 31
11.3 Проверка работы электродов методом «введено-найдено» 31
11.4 Анализ подготовленной пробы 32
12 Обработка результатов измерений **33**
12.1 Расчет результатов анализа 33
12.2 Получение результата анализа в условиях повторяемости 33
12.3 Способ получения результата анализа в условиях воспроизводимости 35
13 Оформление результатов измерений **36**
14 Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории **37**
14.1 Проведение контроля качества результатов анализа 37
14.2 Оперативный контроль процедуры анализа 37
14.2.1 Проведение оперативного контроля процедуры анализа 37
14.2.2 Оперативный контроль процедуры анализа с использованием КПКП с применением ОК 37
14.2.3 Оперативный контроль процедуры анализа с использованием КПКП с применением метода добавок 39
Приложение А **41**
Приложение Б **43**
Приложение В **44**

Настоящие методические указания устанавливают методику выполнения измерений массовых концентраций водорастворимых, кислоторастворимых и подвижных форм цинка, кадмия, свинца, меди и марганца в почвах, тепличных грунтах, сапропелях, илах, донных отложениях; валового содержания цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, мышьяка и ртути в почвах, тепличных грунтах, сапропелях, илах, донных отложениях; водорастворимых форм цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, мышьяка и ртути в твердых отходах (промышленных и бытовых) методом инверсионной вольтамперометрии.

Химические помехи, влияющие на результаты определения элементов, устраняются в процессе пробоподготовки. Диапазоны измерений массовых концентраций определяемых элементов приведены в таблице 1. Если содержание элемента в анализируемой пробе выходит за верхнюю границу диапазонов определяемых содержаний, допускается разбавление вытяжки, приготовленной из пробы.

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

Определяемый компонент	Диапазон измерений, мг/кг	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), $\pm\delta$, %
Цинк	От 1,0 до 100 вкл.	12	15	6	30
Кадмий	От 0,10 до 20 вкл.	12	15	6	30
Свинец	От 0,5 до 60 вкл.	12	15	6	30
Медь	От 1,0 до 100 вкл.	12	15	6	30
Марганец	От 50 до 3000 вкл.	12	14	7	29
Мышьяк	От 0,10 до 40 вкл.	12	15	6	30
Ртуть	От 0,10 до 30 вкл.	12	15	6	30

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 — ТУ 4215-001-59681863-2003
ТУ 4215-000-36304081-96
Комплект анализатора должен содержать: — ТУ 4215-001-36304081-99

1) комплект электродов для определения цинка, кадмия, свинца, меди:
- хлоридсеребряный электрод – 7 шт.;
- ртутный пленочный электрод – 3 шт.;

2) комплект электродов для определения марганца:
- хлоридсеребряный электрод – 7 шт.;
- ртутный пленочный электрод – 3 шт.;

3) комплект электродов для определения мышьяка:
- хлоридсеребряный электрод – 4 шт.;
- золото-углеродсодержащий электрод – 3 шт.;

4) комплект электродов для определения ртути:
- хлоридсеребряный электрод – 4 шт.;
- золото-углеродсодержащий электрод – 3 шт.;

5) стаканчики из оптически прозрачного кварца вместимостью 25 $см^3$ – не менее 12 шт.;

6) ампулу с раствором золота для формирования рабочей поверхности золото-углеродсодержащих электродов

Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104-2001
Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз 0,01-1,00 $см^3$	ТУ 64-1-3329-81
Пипетки стеклянные вмест. 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 8053-94
Стандартные образцы состава раствора ионов кадмия	ГСО 6690-93
Стандартные образцы состава раствора ионов свинца	ГСО 7012-93
Стандартные образцы состава раствора ионов меди	ГСО 8056-94
Стандартные образцы состава раствора ионов мышьяка	ГСО 7143-95
Стандартные образцы состава раствора ионов ртути	ГСО 8004-93
Стандартные образцы состава раствора ионов марганца	ГСО 8056-94

2.2 Вспомогательные устройства

Дистиллятор	ТУ 61-1-721-79
Электроплитка или	ГОСТ 14919-83
печь двухкамерная ПДП-18М, или двухсекционная программируемая плитка ПСП-2	ТУ 3443-001-36304081-97
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-18М	ТУ 3443-001-36304081-97
Эксикатор	ГОСТ 25 336-82
Палочки стеклянные	ГОСТ 21400-75
Щипцы тигельные	
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТы 1770-74, 20292-74
Фарфоровые тигли	ГОСТ 19908-90
Стеклянные крышечки	
Озонатор бытовой «Озонид»	

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	ПНД 50-975-84
Бумага фильтровальная	ГОСТ 12026-76
Фильтры обеззоленные	ТУ 6-09-1678-95

2.4 Реактивы

Калия хлорид, ос.ч.	ТУ 6-09-3678-74
Натрия сульфит, х.ч.	ГОСТ 195-77
Гидразин сернокислый, ч.д.а.	ГОСТ 5841-74
Трилон Б, х.ч.	ГОСТ 10652-73
Кислота муравьиная, х.ч.	ГОСТ 5848-73
Кислота азотная, ос.ч.	ГОСТ 11125-84

Кислота серная, х.ч.	ГОСТ 4204-77
Кислота серная, ос.ч.	ГОСТ 14262-78
Кислота соляная, х.ч.	ГОСТ 3118-77
Кислота соляная, ос.ч.	ГОСТ 61-75
Кислота уксусная 98 %, х.ч., ос.ч.	ТУ 6-09-2878-84
Кислота хлорная, х.ч.	
Аммония фторид, х.ч.	ГОСТ 10929-76
Перекись водорода, х.ч.	ТУ-6-09-2502-77
Вода бидистиллированная	ГОСТ 24147-80
Аммиак водный 25%, ос.ч.	ГОСТ 2156-76
Натрия гидрокарбонат (сода пищевая)	ГОСТ 4658-73
Ртуть металлическая марки Р-00 или ртуть одновалентная азотнокислая двухводная	ГОСТ 4521-78

3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, мышьяка, ртути в почвах, тепличных грунтах, илах, сапропелях, промышленных и бытовых отходах выполняют после предварительного извлечения определяемых элементов из анализируемых объектов путем приготовления их вытяжек. В зависимости от способа получения вытяжек в пробах определяют водорастворимые, кислоторастворимые, подвижные формы элементов или их валовое содержание. Параметры приготовления вытяжек и их подготовки к анализу при определении различных форм элементов обобщены в Приложении А.

Определение концентраций элементов в вытяжках проводят методом инверсионной вольтамперометрии. Метод инверсионной вольтамперометрии основан на способности элементов, накопленных на поверхности рабочего электрода 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 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. Электрохимические параметры измерений представлены в Приложении Б.

Химические помехи, влияющие на результаты анализа, устраняют в процессе минерализации вытяжек.

4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений содержания цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, мышьяка, ртути соблюдают следующие требования:

4.1 При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 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 рабочих условиях согласно ГОСТ 15150-69 при температуре воздуха (15-35) °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 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 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 месяц.

Сменные кварцевые стаканчики хранят закрытыми калькой или в эксикаторе.

7.2 Приготовление растворов

Основные растворы, содержащие 100,0 мг/$дм^3$ цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, ртути. Готовят из государственных стандартных образцов состава растворов с аттестованными концентрациями 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, меди, марганца, ртути (каждого металла в отдельную колбу) и доводят объемы растворов до меток бидистиллированной водой.

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

Основной раствор мышьяка (III) (С=0,1 г/$дм^3$). Используют государственный стандартный образец состава водных растворов ионов мышьяка.

Основные растворы устойчивы в течение шести месяцев.

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

Таблица 2 - Приготовление аттестованных смесей

Концентрация исходного раствора 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	10,00	30
10,0	5,00	50,0	1,00	7
100,0	1,00	10,0	10,00	30
10,0	1,00	10,0	1,00	7

Для приготовления аттестованной смеси, содержащей одновременно ионы цинка, кадмия, свинца и меди (используется при проверке работы электродов методом «введено-найдено») в мерную колбу или мерную пробирку вносят исходные растворы всех четырех элементов согласно таблице 2, доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

Погрешность приготовления аттестованных смесей не превышает 3 % относительных.

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.

Азотная кислота с массовой концентрацией 50%. В коническую колбу из термостойкого стекла вместимостью 1000 $см^3$ мерным цилиндром вносят 250 $см^3$ бидистилллированной воды. Затем цилиндром отбирают 700 $см^3$ азотной кислоты плотностью 1,42 $г/см^3$ и осторожно приливают ее к бидистиллированной воде, перемешивая раствор стеклянной палочкой. Доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Раствор охлаждают до комнатной температуры.

Азотная кислота концентрации 1 М. 62,0 $см^3$ азотной кислоты плотностью 1,42 $г/см^3$ приливают в мерную колбу из термостойкого стекла вместимостью 1000 $см^3$ с бидистиллированной водой (200-400) $см^3$, перемешивая раствор стеклянной палочкой. Доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

Ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH=4,8. В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ отбирают 108 $см^3$ 98 % уксусной кислоты, добавляют 800 $см^3$ бидистиллированной воды, перемешивают. В раствор добавляют 75,0 $см^3$ 25 % раствора аммиака. Тщательно перемешивают содержимое колбы, охлаждают. Измеряют pH раствора. Если pH> 4,8, то добавляют уксусную кислоту до pH=4,8, если pH< 4,8, то добавляют раствор аммиака до pH=4,8. Доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Срок хранения раствора – две недели.

Аммония фторид 1 М. 1,85 г NH_4F растворяют бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 50,0 $см^3$. Доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

Трилон Б 0,05 М. 1) Фиксанал 0,1 моль-эквивалент (18,6 г) разводят бидистиллированной водой в колбе объемом 1000 $см^3$; 2) 9,3 г Трилона Б, растворяют в колбе вместимостью 500 $см^3$ теплой бидистиллированной водой, охлаждают и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

Трилон Б 0,025 М. 25,0 $см^3$ раствора Трилона Б 0,05 М вносят в мерную колбу вместимостью 50,0 $см^3$, доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

Натрия сульфит (насыщенный раствор). В колбе вместимостью 500 $см^3$ нагревают до кипения 300 $см^3$ бидистиллированной воды. Снимают колбу с плитки и **постепенно** добавляют (200-230) г натрия сульфита при перемешивании раствора. Раствор охлаждают. На дне колбы должны присутствовать кристаллы натрия сульфита.

Гидразин сернокислый (насыщенный раствор). В колбу вместимостью 50,0 $см^3$ наливают (30-40) $см^3$ бидистиллированной воды. Добавляют (2,5-3,0) г гидразина сернокислого при перемешивании раствора. На дне колбы должны присутствовать кристаллы гидразина сернокислого.

Ртуть одновалентная азотнокислая (насыщенный раствор). В бюксе растворяют соль $Hg_2(NO_3)_2$ в бидистиллированной воде при перемешивании раствора. На дне бюкса должны присутствовать кристаллы соли.

7.3 Подготовка электродов

7.3.1 Подготовка хлоридсеребряного электрода

Хлоридсеребряные электроды (ХСЭ) применяют в качестве электродов сравнения и вспомогательных электродов.

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, закрывают и выдерживают не менее двух часов (при первом заполнении) в одномолярном растворе калия хлорида для установления равновесного значения потенциала. Электрод перезаполняют новым раствором калия хлорида не реже одного раза в неделю.

ХСЭ хранят в одномолярном растворе калия хлорида.

7.3.2 Подготовка ртутного пленочного электрода

Ртутные пленочные электроды (РПЭ) используют в качестве рабочих электродов при определении цинка, кадмия, свинца, меди и марганца.

Цинк, кадмий, свинец и медь определяют на одном комплекте РПЭ; для определения марганца используют отдельный комплект РПЭ.

РПЭ представляет собой полимерный стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 1,8 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 промывают 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. 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 2,5 мА; длительности - 240 секунд без перемешивания раствора. Для этого:

- при использовании анализаторов ТА-1, ТА-1М, ТА-2:

в программе «VALab 2000» выбирают пункт главного меню «Подготовка электрода»; в появившейся на экране таблице отмечают канал «А», устанавливают значение тока накопления 2,5 мА; время - 240 секунд и выполняют команду "Начать подготовку";

- при использовании анализатора ТА-4:

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 2,5 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.

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

7.3.3 Подготовка золото-углеродсодержащего электрода

Золото-углеродсодержащие (ЗУЭ) используют в качестве рабочих электродов при определении мышьяка и ртути.

ЗУЭ представляет собой электрод, изготовленный по технологии «литье под давлением» из смеси технического углерода и полиэтилена. Рабочей поверхностью является торец (d=5 мм) с нанесенной на него пленкой золота.

При определении мышьяка и ртути применяют разные комплекты электродов, пленка золота на углеродсодержащие электроды для определения мышьяка и ртути наносится при разных условиях.

7.3.3.1 Нанесение пленки золота на электрод для определения мышьяка

Готовят поверхность углеродсодержащего электрода, срезав скальпелем или специальным резаком торец электрода толщиной (0,3-0,5) мм и промыв бидистиллированной водой.

Поверхность углеродсодержащего электрода покрывают электрохимически пленкой золота из раствора хлорида золота концентрации 1000 мг/дм^3 путем выполнения следующих операций:

1) В бюкс с 9,0 см^3 бидистиллированной воды добавляют 1,0 см^3 раствора хлорида золота концентрации 10000 мг/дм^3. Бюкс с раствором золота устанавливают в ячейку «А» анализатора ТА.

2) В ячейку «А» анализатора ТА вставляют на место рабочего электрода углеродсодержащий электрод; на место электрода сравнения - ХСЭ (данный ХСЭ используют только для накопления пленки золота).

3) Проводят накопление золота на поверхность углеродсодержащего электрода при потенциале минус 0,1 В в течение 40 секунд без перемешивания раствора. Для этого:

- при использовании анализаторов ТА-1, ТА-1М, ТА-2:

открывают методику «Приготовление ЗУЭ для As без газа» и регистрируют одну вольтамперограмму фона;

- при использовании анализатора ТА-4:

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 «Потенциал»; установлено значение потенциала минус 0,1 В; в графе «Время» - 40 секунд; в графе «Вибрация» - значение 0 (при несовпадении указанных параметров с установленными вносят соответствующие изменения).

4) Вынимают из анализатора готовый ЗУЭ-As и ополаскивают его бидистиллированной водой.

5) При необходимости повторяют операции по п.п. 3) и 4) для второго и третьего углеродсодержащих электродов.

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

Готовые ЗУЭ хранят на воздухе.

7.3.3.2 Нанесение пленки золота на электрод для определения ртути

Готовят поверхность углеродсодержащего электрода, срезав скальпелем или специальным резаком торец электрода толщиной (0,3-0,5) мм и промыв бидистиллированной водой.

Поверхность углеродсодержащего электрода покрывают электрохимически пленкой золота из раствора хлорида золота концентрации 500 мг/дм^3 путем выполнения следующих операций:

1) В бюкс с 9,5 см^3 бидистиллированной воды добавляют 0,5 см^3 раствора хлорида золота концентрации 10000 мг/дм^3.

2) Бюкс с раствором золота устанавливают в ячейку «А» анализатора ТА. В эту же ячейку вставляют на место рабочего электрода углеродсодержащий электрод; на место электрода сравнения - ХСЭ (данный ХСЭ используют только для накопления пленки золота).

3) Проводят накопление пленки золота на рабочий электрод при токе электролиза 0,05 мА; длительности 30 секунд без перемешивания раствора. Для этого:

- при использовании анализаторов ТА-1, ТА-1М, ТА-2:

в программе «VALab 2000» выбирают пункт главного меню «Подготовка электрода»; в появившейся на экране таблице отмечают канал «А», устанавливают значение тока накопления 0,05 мА; время - 30 секунд и выполняют команду «Начать подготовку»;

- при использовании анализатора ТА-4:

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 0,05 мА; в графе «Время» - 30 секунд; в графе «Вибрация» - значение 0 (при несовпадении указанных параметров с установленными вносят соответствующие изменения).

4) Вынимают из анализатора готовый ЗУЭ-Hg и ополаскивают его бидистиллированной водой.

5) При необходимости повторяют операции по п.п. 3) и 4) для второго и третьего углеродсодержащих электродов.

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

Готовые ЗУЭ хранят на воздухе.

7.4 Отбор проб

Отбор и хранение проб почв проводится в соответствии с требованиями к отбору проб почв при общих и локальных загрязнениях, изложенных в ГОСТ 17.4.3.01-83, ГОСТ 17.4.02-84, ГОСТ 17.1.5.01-80, ПНДФ 12.4.2.1-99, а также в «Методических указаниях по агрохимическому обследованию почв сельскохозяйственных угодий» и «Методических указаниях по проведению полевых и лабораторных исследований при контроле загрязнения окружающей среды металлами».

7.5 Приготовление вытяжек

7.5.1 Приготовление вытяжек почв, тепличных грунтов, илов, донных отложений, сапропелей

7.5.1.1 Приготовление вытяжки для определения валового содержания цинка, кадмия, свинца, меди и марганца

(5,0±0,1) г воздушно-сухой пробы, измельченной и пропущенной через сито 2 мм, помещают в коническую колбу (или химический стакан) вместимостью (100-150) $см^3$ и заливают 25,0 $см^3$ азотной кислоты (50 %). Вращательным движением осторожно перемешивают содержимое колбы. Помещают колбу на электроплитку, доводят до кипения и кипятят на медленном огне 10 минут. Дают раствору остыть до (40-70) °С.

К пробе по каплям приливают 5,0 $см^3$ концентрированной перекиси водорода при перемешивании и вновь помещают на электроплитку, доводят до кипения и кипятят еще 10 минут.

После охлаждения до комнатной температуры вытяжку отфильтровывают в мерную колбу вместимостью 50,0 $см^3$ через складчатый фильтр «белая лента», предварительно промытый азотной кислотой концентрации 1 моль/$дм^3$. Фильтр с осадком помещают в колбу с остатком пробы. Приливают в колбу 20,0 $см^3$ азотной кислоты концентрации 1 моль/$дм^3$. Помещают колбу на плитку, нагревают и кипятят содержимое еще 30 минут.

После охлаждения до комнатной температуры жидкость в колбе отфильтровывают в мерную колбу с первым фильтратом. Осадок на фильтре промывают горячей азотной кислотой концентрации 1 моль/$дм^3$ в ту же колбу с фильтратом. Фильтрат охлаждают и доводят объем фильтрата в мерной колбе до метки бидистиллированной водой.

7.5.1.2 Приготовление вытяжки для определения содержания кислоторастворимых форм цинка, кадмия, свинца, меди и марганца

В коническую колбу (или химический стакан) вместимостью (200-300) $см^3$ вносят навеску воздушно-сухой пробы массой (5,00±0,01) г (для торфяных почв – 2,50 г). Мерным цилиндром добавляют к навеске пробы 50,0 $см^3$ азотной кислоты концентрации 1 моль/$дм^3$ (соотношение проба:кислота – 1:10, для торфяных почв – 1:20). Вращательным движением колбы осторожно смачивают и перемешивают пробу. Взбалтывают суспензию на ротаторе в течение часа или после трехминутного встряхивания настаивают в течение суток.

Колбу закрывают пробкой (если пробка резиновая, то ее необходимо обернуть полиэтиленовой пленкой). Отфильтровывают через складчатый фильтр "белая лента" (предварительно промытый азотной кислотой концентрации 1 моль/дм^3) на воронке в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3. При фильтровании проба перемешивается и переносится на фильтр по возможности полностью. Полученный фильтрат доводят до метки бидистиллированной водой.

7.5.1.3 Приготовление вытяжки для определения содержания подвижных форм цинка, кадмия, свинца, меди и марганца

В коническую колбу (или химический стакан) вместимостью 100 см^3 вносят навеску воздушно-сухой пробы (5,00±0,01) г. Мерным цилиндром приливают к пробе 50,0 см^3 ацетатно-аммонийного буферного раствора с pH=4,8 (соотношение проба:раствор – 1:10). Вращательным движением колбы смачивают и перемешивают пробу. Закрывают колбу крышкой и выдерживают 24 часа при комнатной температуре. В течение этого времени 5-7 раз круговыми вращательными движениями перемешивают содержимое колбы.

Переносят пробу для фильтрования на воронку с бумажным складчатым фильтром "белая лента" (предварительно промытым ацетатно-буферным раствором) по возможности полностью. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3. Полученный фильтрат доводят до метки ацетатно-аммонийным буферным раствором.

7.5.1.4 Приготовление вытяжки для определения содержания водорастворимых форм цинка, кадмия, свинца, меди и марганца

В химический стакан (или бюкс) вместимостью 30 см^3 вносят навеску воздушно-сухой пробы (5,00±0,01) г. В коническую колбу вместимостью 250 см^3 отбирают мерным цилиндром 125 см^3 бидистиллированной воды. Приливают к пробе в бюксе из колбы небольшое количество бидистиллированной воды (около 20 см^3) и перемешивают пробу с водой, встряхивая вращательными движениями стакан.

Полученную суспензию пробы с водой сразу же переводят на воронку со складчатым фильтром «белая лента», предварительно промытым бидистиллированной водой. Добавляют бидистиллированную воду в стакан, ополаскивая его и таким образом перенося остатки пробы на фильтр. Фильтрат собирают в чистую коническую колбу вместимостью 250 см^3. В процессе фильтрования постепенно добавляют в фильтруемую пробу бидистиллированную воду из конической колбы. Следят, чтобы процесс фильтрования был равномерным.

После того, как все 125 см^3 бидистиллированной воды будут израсходованы на фильтрование пробы, фильтр с пробой убирают, а коническую колбу с фильтратом и воронкой ставят на электроплитку и выпаривают фильтрат до объема около 20 см^3. Охлаждают до комнатной температуры. Воронку снимают, ополаскивают бидистиллированной водой в колбу с фильтратом. Переводят упареный фильтрат в мерную пробирку вместимостью 25,0 см^3. Ополаскивают колбу 2-3 раза бидистиллированной водой, переводя раствор в пробирку с фильтратом. Добавляют 2-3 капли концентрированной азотной кислоты и доводят объем раствора в пробирке до метки бидистиллированной водой.

7.5.1.5 Приготовление вытяжки для определения валового содержания мышьяка

(2,0±0,1) г воздушно-сухой пробы заливают 5,0 см^3 концентрированной азотной кислоты и 5,0 см^3 концентрированной серной кислоты в конической колбе (или химическом стакане) вместимостью 50,0 см^{3}и нагревают на электроплитке при температуре (150-180) °С до выделения белых паров. Затем добавляют еще 5,0 см^3 концентрированной азотной кислоты и нагревают на электроплитке еще (20-30) минут. Еще раз проводят обработку пробы 5,0 см^3 концентрированной азотной кислотой с последующим нагреванием. В результате данных операций происходит обесцвечивание пробы.

Полученную вытяжку фильтруют в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3 через промытый 1 моль/дм^3 азотной кислотой бумажный фильтр. Перед фильтрованием пробу перемешивают и переносят на фильтр по возможности полностью. Доводят объем фильтрата до метки бидистиллированной водой.

7.5.1.6 Приготовление вытяжки для определения валового содержания ртути

(1,0±0,1) г воздушно-сухой пробы помещают в коническую колбу (или химический стакан) вместимостью (25-30) $см^3$, добавляют 5,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, 1,0 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 0,5 $см^3$ концентрированной хлорной кислоты. Колбу накрывают стеклянной крышечкой и оставляют на 12 часов. Затем пробу нагревают на песчаной бане или на электроплите при температуре (100-120) °С в течение (60-90) минут до обесцвечивания пробы.

Охлажденную до комнатной температуры пробу фильтруют через складчатый фильтр «белая лента» (предварительно промытый азотной кислотой концентрации 1 моль/$дм^3$) в мерную колбу вместимостью 25,0 $см^3$, промывая осадок на фильтре небольшими порциями бидистиллированной воды. Доводят объем фильтрата до метки бидистиллированной водой.

7.5.2 Приготовление водной вытяжки из промышленных и бытовых отходов для определения цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, мышьяка и ртути

Проводят из расчета 1000 $см^3$ бидистиллированной воды на 1 кг отходов.

1 кг измельченных отходов помещают в коническую колбу на 3000 $см^3$, добавляют мерным цилиндром 1000,0 $см^3$ бидистиллированной воды. Перемешивают пробу с водой, встряхивая вращательными движениями колбу. Переносят пробу для фильтрования на воронку со складчатым фильтром «белая лента», предварительно промытым бидистиллированной водой. Отфильтровывают.

7.6 Подготовка вытяжек к анализу

7.6.1 Обработка вытяжек при определении валового содержания и содержания кислоторастворимых форм цинка, кадмия, свинца, меди

7.6.1.1 Вносят 1,0 $см^3$ вытяжки, приготовленной по п.7.5.1.1 (валовое содержание), или 1,0 $см^3$ вытяжки, приготовленной п.7.5.1.2 (кислоторастворимые формы), в кварцевые стаканчики (или фарфоровые тигли), отмытые по п.8.1 и проверенные на чистоту по п.8.2. Выпаривают на электроплитке или в камере выпаривания печи ПДП-18М при температуре (160-180) °С до сухого остатка. Охлаждают до комнатной температуры.

Если зола содержит угольные включения, то стаканчики выдерживают в муфеле при температуре 450 °С в течение 30 минут.

Если зола по-прежнему содержит угольные включения, то добавляют 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,5 $см^3$ концентрированной перекиси водорода. Выпаривают содержимое стаканчиков на электроплитке или в камере выпаривания печи ПДП-18М при температуре (160-180) °С до сухого остатка. Выдерживают в муфеле при температуре 450 °С в течение 30 минут до получения однородной золы белого, серого или рыжеватого цвета без угольных включений.

7.6.1.2 Перед анализом золу растворяют в 0,5 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты и перемешивают стеклянной палочкой. Дают раствору отстояться 2-3 минуты и добавляют 9,5 $см^3$ бидистиллированной воды, перемешивая раствор стеклянной палочкой.

7.6.1.3 Для анализа берут аликвоту подготовленной пробы объемом (0,2-0,5) $см^3$ при определении *валового* содержания и объемом (0,5-1,0) $см^3$ при определении содержания *кислоторастворимых форм* металлов.

7.6.2 Обработка вытяжек при определении содержания подвижных форм цинка, кадмия, свинца, меди

7.6.2.1 Вносят 2,0 $см^3$ вытяжки, извлеченной ацетатно-аммонийным буферным раствором по п.7.5.1.3, в кварцевые стаканчики (или фарфоровые тигли), отмытые по п.8.1 и проверенные на чистоту по п.8.2. Выпаривают на электроплитке или в камере выпаривания печи ПДП-18М при температуре (160-180) °С до сухого остатка. Охлаждают до комнатной температуры.

Если зола содержит угольные включения, то выдерживают в муфеле при температуре 450 °С в течение 30 минут до получения однородной золы белого, серого или рыжеватого цвета без угольных включений.

7.6.2.2 Перед анализом золу растворяют в 0,2 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты и перемешивают стеклянной палочкой. Дают раствору отстояться 2-3 минуты и добавляют 1,8 $см^3$ бидистиллированной воды, перемешивая раствор стеклянной палочкой.

7.6.2.3 Для анализа берут аликвоту подготовленной пробы объемом (0,2-0,4) $см^3$.

7.6.3 Обработка вытяжек при определении содержания водорастворимых форм цинка, кадмия, свинца, меди

Минерализацию вытяжек при определении содержания водорастворимых форм *Zn, Cd, Pb, Cu* не проводят. Для анализа берут (0,5-1,0) $см^3$ вытяжки, подготовленной по п.7.5.1.4.

7.6.4 Обработка вытяжек при определении содержания цинка, кадмия, свинца, меди в промышленных и бытовых отходах

7.6.4.1 Дополнительную обработку вытяжек при определении цинка, кадмия, свинца и меди в промышленных и бытовых отходах не проводят.

7.6.4.2 Для анализа берут (0,05-5,0) $см^3$ вытяжки промышленных отходов или (0,5-5,0) $см^3$ вытяжки бытовых отходов, подготовленных по п.7.5.2.

7.6.5 Обработка вытяжек при определении содержания марганца в почвах, тепличных грунтах, сапропелях, илах, донных отложениях, твердых отходах

7.6.5.1 Дополнительную обработку вытяжек при определении содержания любой из указанных выше форм и валового содержания марганца не проводят.

7.6.5.2 Для анализа берут (0,02-0,05) $см^3$ вытяжки почв, тепличных грунтов, сапропелей, илов, донных отложений при определении валового содержания, кислоторастворимых и подвижных форм; (0,2-0,5) $см^3$ вытяжки почв, тепличных грунтов, сапропелей, илов, донных отложений при определении водорастворимых форм марганца; (0,05-2,0) $см^3$ вытяжки промышленных отходов; (1,0-5,0) $см^3$ вытяжки бытовых отходов.

7.6.6 Обработка вытяжек при определении содержания мышьяка в почвах, тепличных грунтах, сапропелях, илах, донных отложениях, твердых отходах

7.6.6.1 В кварцевые стаканчики (или фарфоровые тигли), отмытые по п.10.1, вносят 1,0 $см^3$ вытяжки, приготовленной по п.7.5.1.5 (при анализе почв, тепличных грунтов, сапропелей, илов, донных отложений) или 10,0 $см^3$ вытяжки, приготовленной по п.7.5.2 (при анализе твердых отходов).

Добавляют 0,2 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 0,2 $см^3$ насыщенного раствора гидразина сернокислого. Полученным раствором омывают стенки стаканчика. Раствор упаривают до прекращения выделения дымов на электроплитке или в камере выпаривания печи ПДП-18М при температуре (220-280) °С. Стаканчики устанавливают в камеру озоления печи ПДП-18М или в муфель, предварительно разогретый до 280 °С, и выдерживают 20 минут при температуре 280 °С.

7.6.6.2 Перед проведением анализа к золе добавляют 4,0 $см^3$ раствора Трилона Б концентрации 0,025 моль/$дм^3$, омывая стенки стаканчика. Тщательно перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения осадка. Дают раствору отстояться 3-5 минут и перемешивают раствор стеклянной палочкой.

7.6.6.3 Для анализа используют аликвоту подготовленной пробы объемом 0,2 $см^3$ при определении валового содержания мышьяка в почвах, тепличных грунтах, сапропелях, илах, донных отложениях; 0,5 $см^3$ – при анализе бытовых и промышленных отходов.

7.6.7 Обработка вытяжек при определении содержания ртути в почвах, тепличных грунтах, сапропелях, илах, донных отложениях, твердых отходах

7.6.7.1 На кварцевые стаканчики, предварительно отмытые по п.11.1 и проверенные на чистоту по п.11.2, наносят метки, соответствующие объему 5,0 $см^3$. В стаканчики вносят 2,0 $см^3$ вытяжки, приготовленной по п.7.5.1.6 (при анализе почв, тепличных грунтов, сапропелей, илов, донных отложений) или 5,0 $см^3$ вытяжки, приготовленной по п.7.5.2 (при анализе твердых отходов).

Добавляют 1,0 $см^3$ концентрированной перекиси водорода. Стаканчики закрывают стеклянными крышечками, предварительно промытыми раствором соды и многократно бидистиллированной водой. Растворы упаривают на электроплитке или в камере выпаривания

печи ПДП-18М при температуре (100-120) °С в течение (30-40) минут. Охлаждают до комнатной температуры. Смывают конденсат со стеклянных крышечек и стенок стаканчиков бидистиллированной водой. Доводят объемы растворов до меток бидистиллированной водой.

7.6.7.2 Для анализа используют аликвоту подготовленной пробы объемом (0,5-1,0) $см^3$.

7.7 Контроль чистоты реактивов

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

Проводят подготовку «холостой пробы» аналогично подготовке пробы анализируемого объекта, включая приготовление вытяжки и ее минерализацию (если она проводится). При этом приливают соответствующие реактивы в тех же количествах и в той же последовательности в пустую, чистую колбу, стакан или стаканчик.

7.8 Подготовка анализатора

7.8.1 Настройка анализатора и программного обеспечения

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

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

- при определении цинка, кадмия, свинца и меди: методику «Определение ТМ в почве»;
- при определении марганца: методику «Определение Mn в почве»;
- при определении мышьяка: методику «Определение As в почве»;
- при определении ртути: методику «Определение Hg в почве».

Внимание! Если в программном обеспечении отсутствуют методики «Определение ТМ в почве», «Определение Mn в почве», «Определение As в почве», «Приготовление ЗУЭ для As без газа» (данная программа используется только при работе на анализаторах ТА-1, ТА-1М, ТА-2), «Определение Hg в почве», их необходимо создать и сохранить в соответствии со справочным руководством к программному обеспечению.

7.8.2 Параметры методики «Определение ТМ в почве» для измерения концентраций цинка, кадмия, свинца и меди на анализаторе

Диапазон измерения токов: 20 или 25 мкА.

Время интегрирования: 20 мс.

Ячейка: трехэлектродная (вспомогательный электрод включен).

Повторов в серии: 5.

Потенциалы пиков 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 (стадий) методики «Определение ТМ в почве»

Этап	Потенциал, В	Время выполнения этапа, с	Состояние исполнительных устройств		
			УФ	Вибрация	Газ
Подготовка*	0.05	300	Вкл.	Вкл.	Выкл.
Очистка (ЭХО)	0.05; -1.2	10	Вкл.	Вкл.	Выкл.
Растворение	0.05	10	Выкл.	Вкл.	Выкл.
Накопление	-1.3	30	Вкл.	Вкл.	Выкл.
Успокоение	-1.2	5	Выкл.	Выкл.	Выкл.

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

Метод измерения: постояннотоковый.

Потенциал начала развертки: минус 1.2 В.

Потенциал конца развертки: плюс 0.15 В.

Скорость развертки: 80 мВ/с.

Метод расчета пиков: по высоте.

Параметры отмывки: при потенциале 0,05 В 150 секунд при включенной вибрации.

Параметры подготовки (нанесение пленки ртути на РПЭ): канал «А»; ток 2,5 мА; время 240 с; вибрация выключена (установлено значение «0»).

7.8.3 Параметры методики «Определение Mn в почве» для измерения концентрации марганца на анализаторе

Диапазон измерения токов: 20 или 25 мкА.

Время интегрирования: 20 мс.

Ячейка: трехэлектродная (вспомогательный электрод включен).

Повторов в серии: 5.

Таблица 4 - Параметры подготовительных этапов (стадий) методики «Определение Mn в почве»

Этап	Потенциал, В	Время выполнения этапа, с	Состояние исполнительных устройств		
			УФ	Вибрация	Газ
Подготовка*	0	20	Выкл.	Вкл.	Выкл.
Растворение	-0.6	10	Выкл.	Вкл.	Выкл.
Накопление	-2.1	30	Выкл.	Вкл.	Выкл.
Успокоение	-1.8	5	Выкл.	Выкл.	Выкл.

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

Потенциал пика марганца: минус 1.4 В.

Форма развертки потенциала: постояннотоковая.

Потенциал начала развертки: минус 1.8 В.

Потенциал конца развертки: минус 0.6 В.

Скорость развертки: 60 мВ/с.

Метод расчета пиков: по высоте.

Параметры отмывки: при потенциале 0 В 120 секунд при включенной вибрации.

Параметры подготовки (нанесение пленки ртути на РПЭ): канал «А»; ток 2,5 мА; время 240 с; вибрация выключена (установлено значение «0»).

7.8.4 Параметры методики «Определение As в почве» для измерения концентрации мышьяка на анализаторе

Диапазон измерения токов: 20 или 25 мкА.

Время интегрирования: 20 мс.

Ячейка: двухэлектродная (вспомогательный электрод отключен).

Повторов в серии: 9.

Потенциал пика мышьяка: минус 0,2 В.

Таблица 5 - Параметры подготовительных этапов (стадий) методики «Определение As в почве»

Этап	Потенциал, В	Время выполнения этапа, с	Состояние исполнительных устройств		
			УФ	Вибрация	Газ
Растворение	0.3	10	Выкл.	Вкл.	Выкл.
Накопление	-1.6	10	Выкл.	Вкл.	Выкл.
Успокоение	-0.4	5	Выкл.	Выкл.	Выкл.

Форма развертки потенциала: ступенчатая.

Потенциал начала развертки: минус 0.6 В.

Потенциал конца развертки: плюс 0.2 В.

Скорость развертки: 180 мВ/с.

Шаг развертки: 5 мВ.

Задержка измерения: 0 мс.

Метод расчета пиков: по высоте.

Параметры отмывки: по методике, пропуская этап «Накопление», число повторов – 9.

Параметры подготовки (нанесение пленки золота на углеродсодержащий электрод): канал «А»; потенциал: минус 0,1 В; время 40 с; вибрация выключена (установлено значение «0»).

7.8.5 Параметры методики «Приготовление ЗУЭ для As без газа» для нанесения пленки золота на углеродсодержащий электрод

Внимание! Данная методика используется только при работе на анализаторах ТА-1, ТА-1М, ТА-2.

Диапазон измерения токов: 20 или 25 мкА.

Время интегрирования: 20 мс.

Ячейка: двухэлектродная (вспомогательный электрод отключен).

Повторов в серии: 1.

Потенциал пика мышьяка: минус 0,2 В.

Таблица 6 - Параметры подготовительных этапов (стадий) методики «Приготовление ЗУЭ для As без газа»

Этап	Потенциал, В	Время выполнения этапа, с	Состояние исполнительных устройств		
			УФ	Вибрация	Газ
Накопление	-0.1	40	Выкл.	Выкл.	Выкл.
Успокоение	-0.3	5	Выкл.	Выкл.	Выкл.

Форма развертки потенциала: ступенчатая.

Потенциал начала развертки: минус 0.3 В.

Потенциал конца развертки: плюс 0.5 В.

Скорость развертки: 180 мВ/с.

Шаг развертки: 5 мВ.

Задержка измерения: 0 мс.

Метод расчета пиков: по высоте.

Параметры отмывки: по методике, пропуская этап «Накопление», число повторов – 9.

Параметры подготовки (нанесение пленки золота на углеродсодержащий электрод): канал «А»; потенциал: минус 0,1 В; время 40 с; вибрация выключена (установлено значение «0»).

7.8.6 Параметры методики «Определение Hg в почве» для измерения концентрации ртути на анализаторе

Диапазон измерения токов: 1 или 2 мкА.

Время интегрирования: 20 или 25 мс.

Ячейка: двухэлектродная (вспомогательный электрод отключен).

Повторов в серии: 5.

Потенциал пика ртути: плюс 0,6 В.

Таблица 7 - Параметры подготовительных этапов (стадий) методики «Определение Hg в почве»

Этап	Потенциал, В	Время выполнения этапа, с	Состояние исполнительных устройств		
			УФ	Вибрация	Газ
Растворение	0.75	10	Выкл.	Вкл.	Выкл.
Накопление	-0.6	60	Выкл.	Вкл.	Выкл.
Успокоение	0.35	5	Выкл.	Выкл.	Выкл.

Форма развертки потенциала: постояннотоковая.

Потенциал начала развертки: плюс 0.35 В.

Потенциал конца развертки: плюс 0.75 В.

Скорость развертки: 40 мВ/с.

Метод расчета пиков: по высоте.

Параметры отмывки: при потенциале 0,75 В 30 секунд при включенной вибрации и при подаче озона.

Параметры подготовки (нанесение пленки золота на углеродсодержащий электрод): канал «А»; ток 0,05 мА; время 30 секунд; вибрация выключена (установлено значение «0»).

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

8.1 Отмывка электрохимических ячеек

Перед анализом каждой пробы проводят отмывку стаканчиков и электродов.

8.1.1 Открывают методику «Определение ТМ в почве».

8.1.2 В кварцевые стаканчики наливают (10-12) $см^3$ бидистиллированной воды и 0,2 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным раствором и подготовленные по п.7.3.2 РПЭ и по п.7.3.1 ХСЭ устанавливают в анализатор. Предварительно осматривают рабочую поверхность РПЭ. Серебро должно быть равномерно покрыто пленкой ртути. В противном случае проводят подготовку РПЭ по п.7.3.2.

8.1.3 Проводят отмывку ячеек при потенциале 0,05 В в течение 2-3 минут. Для этого нажимают кнопку «Отмывка» - процесс отмывки начинается. Повторное нажатие кнопки «Отмывка» прекращает процесс отмывки.

8.1.4 Меняют воду в стаканчиках и повторяют операции по п.8.1.3.

8.1.5 После окончания отмывки выливают раствор из стаканчиков.

8.2 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

Проводят после отмывки электрохимических ячеек по п.8.1.

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

8.2.3 Стаканчики, фоновый раствор и электроды считаются чистыми, если на вольтамперограммах отсутствуют пики определяемых элементов.

8.2.4 Если сразу же после проверки на чистоту планируется проверка работы электродов (не позднее, чем через 3-4 минуты) раствор из стаканчиков не выливают и сразу же приступают к проведению измерений по п.8.3.

8.3 Проверка работы электродов методом «введено-найдено»

Проверку работы электродов проводят:

а) после нанесения пленки ртути на РПЭ;

б) при расхождении результатов параллельных определений свыше допускаемого;

в) если при определении цинка на вольтамперограммах пробы отсутствует пик цинка.

Проверку работы электродов проводят сразу же после выполнения операций по п.8.2.

8.3.1 В кварцевые стаканчики с проверенным на чистоту фоновым раствором по п.8.2 добавляют 0,04 $см^3$ аттестованной смеси Zn, Cd, Pb, Cu концентрации 1 $мг/дм^3$ (используют аттестованную смесь, содержащую одновременно Zn, Cd, Pb, Cu).

8.3.2 Изменяют время подготовки на 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.

8.3.3 Устанавливают параметры пробы:

Объем аликвоты [мл]: 1.0.

Объем минерализата [мл]: 1.0.

Масса навески по каналам [г]: 1.0.

Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы.

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

8.3.5 Обрабатывают полученные вольтамперограммы.

8.3.6 Для каждого элемента устанавливают параметры добавки аттестованной смеси концентрация С [мг/л] - 1; объем V [мл] - 0,04.

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.

8.3.7 Получают 2-3 воспроизводимые вольтамперограммы. Обрабатывают их.

8.3.8 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, 0,022 $мг/дм^3$- полученная, 0,040 $мг/дм^3$ - введенная), проверку электродов повторяют с новым фоновым раствором.

8.4 Анализ подготовленной пробы

8.4.1 Если в процессе подготовки пробы проводили минерализацию вытяжки, перед выполнением измерений проводят растворение золы после минерализации вытяжки в соответствии с таблицей 8.

8.4.2 Проводят отмывку электрохимических ячеек по п.8.1.

8.4.3 В методике «Определение ТМ в почве» устанавливают время накопления 60 секунд.

8.4.4 В кварцевые стаканчики наливают (10-12) $см^3$ бидистиллированной воды и 0,2 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным раствором устанавливают в анализатор и проводят регистрацию 2-3 воспроизводимых вольтамперограмм фона.

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

8.4.6 В каждый стаканчик с фоновым раствором вносят аликвоту раствора минерализованной вытяжки в соответствии с таблицей 8. Объем аликвоты зависит от концентрации элементов в почве. Первую аликвоту делают минимальную из указанных для определяемой формы в таблице 8.

Таблица 8 - Параметры пробы при определении содержания цинка, кадмия, свинца и меди

Определяемая форма Zn, Cd, Pb, Cu	Приготовление вытяжки	Приготовление раствора минерализата вытяжки	Объм раствора, вносимый в э/х ячейку, $см^3$	Значения параметров пробы		
				V аликвоты, $см^3$	V минерализата, $см^3$	Масса навески, г
Валовое содержание	п.7.5.1.1	0,5 $см^3$ HCOOH + 9,5 $см^3$ H_2O по п.7.6.1.2	0,2-0,5	Объем раствора минерализата, внесенный в ячейку	10	0,1
Кислоторастворимые формы	п.7.5.1.2	0,5 $см^3$ HCOOH + 9,5 $см^3$ H_2O п.7.6.1.2	0,5-1,0		10	0,1
Подвижные формы	п.7.5.1.3	0,2 $см^3$ HCOOH + 1,8 $см^3$ H_2O п.7.6.2.2	0,2-0,4		2	0,2
Водорастворимые формы	п.7.5.1.4	минерализация не проводится	0,5-1,0		25	5
Водорастворимые формы в бытовых отходах	п.7.5.2	минерализация не проводится	0,5-5,0		1000	1000
Водорастворимые формы в пром. отходах	п.7.5.2	минерализация не проводится	0,05-5,0		1000	1000

Примечание: При анализе проб с предварительной минерализацией изменяют время на этапе «Подготовка» на 30 секунд.

8.4.7 Устанавливают значения параметров пробы: объем аликвоты, объем минерализата и массу навески в соответствии с таблицей 8.

Внимание! В таблице 8 приведено значение массы навески, перерассчитанное на массу пробы, используемую для минерализации (т.е. учтено соотношение общего объема вытяжки и объема вытяжки, используемой для минерализации).

8.4.8 Регистрируют первую вольтамперограмму пробы. По величине пиков на первой вольтамперограмме пробы принимают решение о дальнейшей регистрации вольтамперограмм пробы:

- *если пики определяемых элементов зашкаливают*, останавливают процесс регистрации (на этапе «Очистка» или «Растворение»), в методике «Определение ТМ в почве» 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»), вносят дополнительную 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).

Каждая проба облучается 300 секунд один раз. При повторной регистрации вольтамперограмм пробы уменьшают время подготовки до 30 секунд. В итоге должно быть зарегистрировано 2-3 воспроизводимые вольтамперограммы пробы.

8.4.9 По соотношению высот пика цинка и высот кадмия, свинца и меди принимают решение о совместном или раздельном определении цинка и других элементов:

- *если пики всех определяемых элементов полностью вмещаются на экране* в масштабе 10:1 (обычно при анализе водных и ацетатно-аммонийных вытяжек), то проводят одновременное определение Zn, Cd, Pb, Cu по п.8.4.10;

- если *высота пика Zn на вольтамперограммах пробы превышает высоту пика Cd более чем в 20 раз или пик Zn не вмещается на экране* в масштабе 10:1 (обычно встречается при определении кислоторастворимых форм металлов или их валового содержания), то проводят определение Cd, Pb, Cu и отдельно определяют Zn (изменив параметры измерений). Определение описано в п.8.4.11;

- *если пик Pb превышает пик Cd в 10 раз или не вмещается на экране* в масштабе 20:1 (обычно встречается при определении кислоторастворимых форм металлов или их валового содержания), то проводят определение Cd, отдельно (уменьшив время накопления) определяют Pb и Cu и затем определяют Zn (изменив параметры измерений). Определение описано в п.8.4.12.

Алгоритм определения Zn, Cd, Pb, Cu представлен в таблице В.1 приложения В.

8.4.10 Одновременное определение Zn, Cd, Pb, Cu из одного раствора

8.4.10.1 Проводят обработку вольтамперограмм пробы, зарегистрированных по п.8.4.8: 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.

8.4.10.2 Изменяют время на этапе «Подготовка» на 30 секунд.

8.4.10.3 Выводят на экран таблицу с рекомендуемыми добавками аттестованных смесей определяемых элементов. Вносят рекомендуемые добавки аттестованных смесей определяемых элементов в каждую ячейку.

8.4.10.4 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. Если добавка оказалась мала (высота всех пиков или некоторых из них увеличилась менее чем на 50 %), останавливают процесс регистрации. 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.

8.4.10.5 Обрабатывают полученные вольтамперограммы: исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы; усредняют воспроизводимые вольтамперограммы; при необходимости поправляют разметку линии остаточного тока. Выполняют команду "Расчет". Если на вольтамперограммах фона присутствовали пики определяемых элементов, при расчете концентраций включают «Учет фона».

Внимание! Если при регистрации вольтамперограмм пробы уменьшили время накопления «Учет фона» не включают.

8.4.10.6 В результате будет получено три значения массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди в анализируемой пробе. После проведения анализа стаканчики и электроды промывают по п.8.1.

8.4.11 Отдельное определение Cd, Pb, Cu и отдельное определение Zn из одного раствора

8.4.11.1 В первую очередь определяют массовые концентрации Cd, Pb, Cu. Для этого изменяют в методике «Определение ТМ в почве» потенциал успокоения и начала развертки на минус 0.85 В; время на этапе «Подготовка» на 30 секунд.

8.4.11.2 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы.

8.4.11.3 Обрабатывают вольтамперограммы пробы: 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.

8.4.11.4 Выводят на экран таблицу с рекомендуемыми добавками аттестованных смесей определяемых элементов. Вносят рекомендуемые добавки аттестованных смесей определяемых элементов в каждую ячейку.

8.4.11.5 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. Если добавка оказалась мала (высота всех пиков или некоторых из них увеличилась менее чем на 50 %), останавливают процесс регистрации. 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.

8.4.11.6 Обрабатывают полученные вольтамперограммы: исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы; усредняют воспроизводимые вольтамперограммы; при необходимости поправляют разметку линии остаточного тока. Выполняют команду «Расчет». Если на вольтамперограммах фона присутствовали пики определяемых элементов, при расчете концентраций включают «Учет фона».

8.4.11.7 В результате будет получено три значения массовых концентраций кадмия, свинца и меди в анализируемой пробе.

8.4.11.8 Для определения Zn в той же пробе устанавливают потенциал успокоения и начала развертки: минус 1.2 В; время накопления: (5-10) секунд.

8.4.11.9 Проводят регистрацию 2-3 воспроизводимых вольтамперограмм пробы, обрабатывают их и регистрируют вольтамперограммы пробы с добавкой аттестованной смеси цинка по п.п.8.4.11.2-8.4.11.6. При этом получают три значения содержания Zn в анализируемой пробе («Учет фона» не включают).

8.4.11.10 После проведения анализа стаканчики и электроды промывают по п.8.1.

8.4.12 Отдельное определение Cd, отдельное определение Pb и Cu и отдельное определение Zn из одного раствора

8.4.12.1 В первую очередь определяют массовую концентрацию Cd. Для этого изменяют в методике «Определение ТМ в почве» потенциал успокоения и начала развертки на минус 0.85 В, время на этапе «Подготовка» на 30 секунд.

8.4.12.2 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы и пробы с добавкой аттестованной смеси Cd, аналогично п.п.8.4.11.2-8.4.11.6. При этом получают три значения содержания кадмия в анализируемой пробе.

8.4.12.3 Для определения Pb и Cu изменяют время накопления на (10-30) секунд.

8.4.12.4 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы и пробы с добавками аттестованных смесей Pb и Cu, аналогично п.п.8.4.11.2-8.4.11.6. При этом получают три значения содержания свинца и меди в анализируемой пробе («Учет фона» не включают).

8.4.12.5 Отдельное определение Zn проводят по п.п.8.4.11.8-8.4.11.9.

8.4.12.6 После проведения анализа стаканчики и электроды промывают по п.8.1.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МАРГАНЦА

При выполнении измерений массовых концентраций марганца используют отдельный комплект электродов, неприменяемых для определения цинка, кадмия, свинца и меди.

9.1 Отмывка электрохимических ячеек

Перед анализом каждой пробы проводят отмывку стаканчиков и электродов.

9.1.1 Открывают методику «Определение Mn в почве».

9.1.2 Подготовленные по п.7.3.2 РПЭ и по п.7.3.1 ХСЭ, стаканчики с (10-12) $см^3$ бидистиллированной воды устанавливают в анализатор. Предварительно осматривают рабочую поверхность РПЭ. Серебро должно быть равномерно покрыто пленкой ртути. В противном случае проводят подготовку РПЭ по п.7.3.2.

9.1.3 Проводят отмывку ячеек при потенциале 0 В в течение 2-3 минут. Для этого нажимают кнопку «Отмывка» - процесс отмывки начинается. Повторное нажатие кнопки «Отмывка» прекращает процесс отмывки.

9.1.4 Меняют воду в стаканчиках и повторяют операции по п.9.1.3.

9.1.5 После окончания отмывки выливают раствор из стаканчиков.

9.2 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

Проводят после отмывки электрохимических ячеек по п.9.1.

9.2.1 В стаканчики вносят (10-12) $см^3$ бидистиллированной воды и добавляют 0,4 $см^3$ насыщенного раствора натрия сульфита.

9.2.2 Стаканчики с полученным фоновым раствором устанавливают в анализатор.

9.2.3 Регистрируют две-три воспроизводимые вольтамперограммы фона. Стаканчики, фоновый раствор и электроды считаются готовыми для работы, если на вольтамперограммах отсутствует пик марганца.

9.2.4 Если на вольтамперограммах фона присутствует пик марганца, то повторяют операции по п.п.9.2.1-9.2.4 (после отмывки электрохимических ячеек по п.9.1).

9.2.5 Если не удается добиться отсутствия пиков марганца на вольтамперограммах, то при расчете результатов анализа параметр «Учет фона» должен быть включен.

9.2.6 Если сразу же после проверки на чистоту планируется проведение измерений (не позднее, чем через 4-5 минут) раствор из стаканчиков не выливают и сразу же приступают к проведению измерений по п.9.3 или п.9.4.

9.3 Проверка работы электродов методом «введено-найдено»

Проверку работу электродов проводят:

а) после нанесения пленки ртути на поверхность электрода;

б) при расхождении результатов параллельных определений свыше допускаемого;

в) при отсутствии на вольтамперограммах пробы пика марганца.

Проверку работы электродов проводят сразу же после выполнения операций по п.9.2.

9.3.1 В кварцевые стаканчики с проверенным на чистоту фоновым раствором по п.9.2, добавляют 0,05 $см^3$ аттестованной смеси марганца концентрации 1 $мг/дм^3$.

9.3.2 Устанавливают параметры пробы:

Объем аликвоты [мл]: 1.0.

Объем минерализата [мл]: 1.0.

Масса навески по каналам [г]: 1.0.

Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы.

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

9.3.4 Обрабатывают полученные вольтамперограммы: усредняют и корректируют, при необходимости, линию разметки остаточного тока.

9.3.5 Устанавливают параметры добавки аттестованной смеси: концентрация С [мг/л] - 1; объем V [мл] - 0,05.

Вносят в каждую ячейку 0,05 $см^3$ аттестованной смеси марганца концентрации 1 $мг/дм^3$ и запускают регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой.

9.3.6 Получают 2-3 воспроизводимые вольтамперограммы. Обрабатывают их: исключают невоспроизводимые; усредняют и корректируют, при необходимости, линию разметки остаточного тока.

9.3.7 Выполняют команду «Расчет». При наличии на вольтамперограммах фона пика марганца включают «Учет фона». Если полученные значения концентрации определяемого элемента входят в интервал (0,038-0,063) $мг/дм^3$, то электроды работают удовлетворительно. Если расхождение между полученной концентрацией и введенной превышает 25 % (например, 0,032 $мг/дм^3$ - полученная, 0,050 $мг/дм^3$ - введенная), проверку работы электродов повторяют с новым фоновым раствором.

9.4 Анализ подготовленной пробы

Перед выполнением измерений обязательно проводят отмывку электрохимических ячеек по п.9.1 и проверку на чистоту по п.9.2.

Таблица 9 - Параметры пробы при определении содержания марганца

Определяемая форма	Приготовление вытяжки	Приготовление раствора минерализата вытяжки	Объм раствора, вносимый в э/х ячейку, $см^3$	Значения параметров пробы		
				V аликвоты, $см^3$	V минерализата, $см^3$	Масса навески, г
Валовое содержание	п.7.5.1.1	минерализация не проводится	0,02-0,05	Объем раствора минерализат, внесенный в ячейку	50	5
Кислоторастворимые формы	п.7.5.1.2		0,02-0,05		50	5
Подвижные формы	п.7.5.1.3		0,02-0,05		50	5
Водорастворимые формы	п.7.5.1.4		0,2-0,5		25	5
Mn в бытовых отходах	п.7.5.2		1,0-5,0		1000	1000
Mn в пром. отходах	п.7.5.2		0,05-2,0		1000	1000

9.4.1 В стаканчики с (10-12) $см^3$ бидистиллированной воды и 0,4 $см^3$ насыщенного раствора натрия сульфита, проверенные на чистоту по п.9.2, вносят аликвоту вытяжки анализируемой пробы в соответствии с таблицей 9. Объем аликвоты зависит от содержания марганца в почве. Первую аликвоту делают минимальную из указанных для определяемой формы в таблице 9.

9.4.2 Устанавливают параметры пробы: объем аликвоты; объем минерализата; массу навески в соответствии с таблицей 9.

9.4.3 Регистрируют первую вольтамперограммы пробы. По величине пика марганца на первой вольтамперограмме пробы принимают решение о дальнейшей регистрации вольтамперограмм пробы:

- *если пик марганца зашкаливает* в масштабе 10:1, останавливают процесс регистрации (на этапе «Растворение»), в методике «Определение Mn в почве» уменьшают время накопления в 3-10 раз и проводят повторную регистрацию вольтамперограмм пробы (уменьшить время накопления и зарегистрировать пик с уменьшенным временем накопления можно без остановки процесса, в этом случае первую вольтамперограмму обязательно исключают);

- *если пик марганца не проявляется* в масштабе 1:20 *или не превышает пика в фоне*, останавливают процесс регистрации (на этапе «Растворение»), вносят дополнительную аликвоту вытяжки 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).

В итоге должно быть зарегистрировано 2-3 воспроизводимые вольтамперограммы пробы.

9.4.4 Проводят обработку вольтамперограмм пробы: исключают невоспроизводимые вольтамперограммы; усредняют воспроизводимые и корректируют, при необходимости, линию разметки остаточного тока.

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

9.4.6 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. Если добавка оказалась мала (высота пика увеличилась менее чем на 50 %), останавливают процесс регистрации. Делают еще одну добавку аттестованной смеси марганца, чтобы пик вырос на (50-150) %, при этом исправляют в таблице параметров добавки объем (концентрацию) добавки на большую с учетом уже сделанной и повторяют регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой.

9.4.7 Обрабатывают полученные вольтамперограммы: исключают невоспроизводимые; усредняют воспроизводимые и корректируют, при необходимости, линию разметки остаточного тока.

9.4.8 Выполняют команду «Расчет». Если на вольтамперограммах фона присутствовал пик марганца, при расчете концентраций включают «Учет фона».

Внимание! Если при регистрации вольтамперограмм пробы уменьшили время накопления «Учет фона» не включают.

9.4.9 В результате будет получено три значения массовой концентрации марганца в анализируемой пробе.

9.4.10 После проведения анализа стаканчики и электроды промывают по п.9.1.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЫШЬЯКА

10.1 Отмывка электрохимических ячеек

Перед анализом каждой пробы проводят отмывку стаканчиков и электродов.

10.1.1 Открывают методику «Определение As в почве».

10.1.2 Подготовленные по п.7.3.3.1 ЗУЭ и по п.7.3.1 ХСЭ, стаканчики с (10-12) $см^3$ бидистиллированной воды устанавливают в анализатор.

10.1.3 Проводят отмывку электрохимических ячеек путем регистрации 9 вольтамперограмм с отключенным временем накопления. Для этого:

- при работе на анализаторах ТА-1, ТА-1М, ТА-2:

  1) в методике «Определение As в почве» устанавливают время накопления 0 секунд или отключают этап «Накопление»;

  2) проводят регистрацию 9 вольтамперограмм фона при времени накопления 0 секунд (регистрируемые вольтамперограммы не несут полезной информации, поэтому обрабатывать их не надо).

- при работе на анализаторе ТА-4:

1) нажимают кнопку «Отмывка»;

2) отмывка будет проведена и закончена в автоматическом режиме.

10.1.4 После окончания отмывки содержимое стаканчиков выливают.

10.2 Проверка работы электродов методом «введено-найдено»

Проверку работы электродов проводят:

а) после нанесения пленки золота на поверхность углеродсодержащего электрода;

б) при расхождении результатов параллельных определений свыше допускаемого.

Проводят после отмывки электрохимических ячеек по п.10.1.

Внимание! Алгоритм измерения массовой концентрации мышьяка отличается от измерений концентраций других элементов. При определении мышьяка сначала регистрируют вольтамперограммы пробы, потом, отключив накопление, регистрируют вольтамперограммы фона. Сделав добавку аттестованной смеси мышьяка и включив накопление, регистрируют вольтамперограммы пробы с добавкой.

10.2.1 В кварцевые стаканчики вносят 2,0 $см^3$ насыщенного раствора натрия сульфита, (8-9) $см^3$ бидистиллированной воды и 0,04 $см^3$ 0,05 М раствора Трилона Б. Добавляют в стаканчики 0,02 $см^3$ аттестованной смеси мышьяка концентрации 5 $мг/дм^3$. Стаканчики устанавливают в анализатор.

10.2.2 В методике «Определение As в почве» устанавливают время накопления 10 секунд или включают этап «Накопление». Устанавливают параметры пробы:

Объем аликвоты [мл]: 1.0.

Объем минерализата [мл]: 1.0.

Масса навески по каналам [г]: 1.0.

10.2.3 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы. После серии измерений исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае регистрацию повторяют.

10.2.4 Усредняют полученные вольтамперограммы. При необходимости корректируют разметку линии остаточного тока.

10.2.5 Изменяют время накопления на 0 с или отключают этап «Накопление». Проводят регистрацию двух-трех воспроизводимых вольтамперограмм фона.

10.2.6 Обрабатывают полученные вольтамперограммы фона: исключают невоспроизводимые; усредняют воспроизводимые, при необходимости, корректируют разметку линии остаточного тока.

Внимание! При разметке пиков мышьяка вершину пика отмечают в соответствии с потенциалом пика мышьяка предварительно снятой пробы. Для этого:

- при работе на анализаторах ТА-1, ТА-1М, ТА-2:
  нажимают клавишу на клавиатуре <F12>;
- при работе на анализаторе ТА-4:
  в главном меню программы выбирают пункт «Правка», в нем выбирают пункт «Фон как проба».

10.2.7 Изменяют время накопления на 10 с или включают этап «Накопление». Устанавливают параметры добавки аттестованной смеси мышьяка: концентрация – 5 $мг/дм^3$, объем – 0,02 $см^3$. Вносят в каждую ячейку 0,02 $см^3$ аттестованной смеси мышьяка концентрации 5 $мг/дм^3$ и проводят регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой.

10.2.8 Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы с добавкой: исключают невоспроизводимые; усредняют воспроизводимые, при необходимости, корректируют разметку линии остаточного тока.

10.2.9 Выполняют команду «Расчет», включают «Учет фона».

10.2.10 Если полученные результаты входят в интервал (0,07-0,13) $мг/дм^3$, то электроды считают готовыми для работы. В противном случае повторяют проверку работы электродов с новым фоновым раствором. В случае повторных отрицательных результатов проводят накоп-

ление новой пленки золота по п.7.3.3.1, предварительно удалив имеющуюся срезанием тонкого слоя с торца электрода (толщиной примерно (0,3-0,5) мм) скальпелем или специальным резаком.

10.3 Анализ подготовленной пробы

Перед проведением анализа к золе пробы, полученной по 7.6.6.1, добавляют 4,0 $см^3$ раствора Трилона Б концентрации 0,025 моль/$дм^3$, омывая стенки стаканчика. Тщательно перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения осадка. Дают раствору отстояться 3-5 минут и перемешивают раствор стеклянной палочкой.

10.3.1 Выполняют операции по п.10.1.

10.3.2 В методике «Определение As в почве» устанавливают время накопления 30 секунд.

10.3.3 В кварцевые стаканчики вносят 2,0 $см^3$ насыщенного раствора натрия сульфита, (8-9) $см^3$ бидистиллированной воды. В каждый стаканчик с фоновым раствором вносят аликвоту раствора минерализата пробы в соответствии с таблицей 10. Стаканчики помещают в анализатор.

Таблица 10 - Параметры пробы при определении содержания мышьяка

Определяемая форма	Приготовление вытяжки	Приготовление раствора минерализата вытяжки	Объм раствора, вносимый в э/х ячейку, $см^3$	Значения параметров пробы		
				V аликвоты, $см^3$	V минерализата, $см^3$	Масса навески, г
Валовое содержание As	п.7.5.1.5	4 $см^3$ Трилона Б 0,025 М по п.7.6.6.2	0,2	0,2	4	0,04
As в бытовых отходах	п.7.5.2		0,5	0,5	4	10
As в пром. отходах	п.7.5.2		0,5	0,5	4	10

10.3.4 Устанавливают параметры пробы: объем аликвоты; объем минерализата; массу навески в соответствии с таблицей 10.

Внимание! В таблице 10 приведено значение массы навески, перерассчитанное на массу пробы, используемую для минерализации (т.е. учтено соотношение общего объема вытяжки и объема вытяжки, используемой для минерализации).

10.3.5 Регистрируют вольтамперограммы пробы в масштабе 10:1 – 20:1.

Если пик мышьяка на первой вольтамперограмме больше 0,4 мкА, останавливают процесс регистрации (на этапе «Растворение»), в методике «Определение As в почве» уменьшают время накопления в 3-15 раз и проводят повторную регистрацию вольтамперограмм пробы (уменьшить время накопления и зарегистрировать пик с уменьшенным временем накопления можно без остановки процесса, в этом случае первую вольтамперограмму обязательно исключают).

Регистрируют две воспроизводимые вольтамперограммы пробы в масштабе 10:1 – 20:1.

10.3.6 Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы: исключают невоспроизводимые; усредняют воспроизводимые, при необходимости, корректируют разметку линии остаточного тока.

10.3.7 Отключают этап «Накопление». Регистрируют две - три воспроизводимые вольтамперограммы фона.

10.3.8 Обрабатывают полученные вольтамперограммы фона: исключают невоспроизводимые; усредняют воспроизводимые, при необходимости, корректируют разметку линии остаточного тока.

Внимание! При разметке пиков мышьяка вершину пика отмечают в соответствии с потенциалом пика мышьяка предварительно снятой пробы. Для этого:

- при работе на анализаторах ТА-1, ТА-1М, ТА-2:
  нажимают клавишу на клавиатуре <F12>;

- при работе на анализаторе ТА-4:

в главном меню программы выбирают пункт «Правка», в нем выбирают пункт «Фон как проба».

10.3.9 Если пики мышьяка в фоне равны пикам мышьяка на вольтамперограммах предварительно снятой пробы, повторяют регистрацию вольтамперограмм пробы со временем накопления, увеличенным до (120-300) с (чтобы сигналы пробы были в 1,5-2 раза больше сигналов фона).

10.3.10 Включают этап «Накопление». Вносят в каждую ячейку добавку аттестованной смеси мышьяка в зависимости от времени накопления в соответствии с таблицей 11.

Таблица 11 - Рекомендуемые добавки аттестованной смеси мышьяка

Время накопления, с	V [см^3]	С [мг/дм^3]
2 -10	0.05	5
10 -20	0.02	5
20-40	0.05	1
40-120	0.02	1
120-300	0.05	0.1

10.3.11 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. Если добавка оказалась мала (высота пика увеличилась менее чем на 50 %), останавливают процесс регистрации. Делают еще одну добавку аттестованной смеси мышьяка так, чтобы пик вырос на (50-150) %, при этом исправляют в таблице параметров добавки объем (концентрацию) добавки на большую с учетом уже сделанной и повторяют регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой.

10.3.12 Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы с добавкой: исключают невоспроизводимые; усредняют воспроизводимые, при необходимости, корректируют разметку линии остаточного тока.

10.3.13 Выполняют команду «Расчет», включают «Учет фона». В результате будет получено три значения содержания мышьяка в пробе.

10.3.14 После проведения анализа стаканчики и электроды каждой ячейки промывают бидистиллированной водой по п.10.1.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ РТУТИ

11.1 Отмывка электрохимических ячеек

Перед анализом каждой пробы проводят отмывку стаканчиков и электродов.

11.1.1 Открывают методику «Определение Hg в почве». Готовят озонатор.

11.1.2 Подготовленные по п.7.3.3.2 рабочие ЗУЭ и по п.7.3.1 ХСЭ, стаканчики с (10-12) см^3 бидистиллированной воды устанавливают в анализатор.

11.1.3 Проводят отмывку электрохимических ячеек при потенциале 0,75 В в течение (100-120) секунд, пропуская озон через ячейки анализатора. Для этого:

- при работе на анализаторах ТА-1, ТА-1М, ТА-2:

1) нажимают кнопку «Отмывка»;

2) включают озонатор и поочередно опускают трубочку с озоном на (30-40) секунд в каждую ячейку анализатора;

3) пропустив озон через последнюю ячейку, повторно нажимают кнопку «Отмывка» для прекращения процесса отмывки.

- при работе на анализаторе ТА-4:

1) подключают озонатор к анализатору ТА-4 (трубочки подачи газа устанавливают в анализатор и подключают вилку озонатора);

2) нажимают кнопку «Отмывка»;

3) отмывка будет проведена и закончена в автоматическом режиме.

11.1.4 Меняют воду в стаканчиках и повторяют операции по п.11.1.3.

11.1.5 После окончания отмывки выливают раствор из стаканчиков.

11.2 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

Проводят после отмывки электрохимических ячеек по п.11.1.

11.2.1 В стаканчики вносят (10-12) $см^3$ бидистиллированной воды, добавляют 0,02 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,02 $см^3$ раствора калия хлорида концентрации 1 моль/$дм^3$.

11.2.2 Стаканчики с полученным фоновым раствором и электроды устанавливают в анализатор и проводят регистрацию 2-3 воспроизводимых вольтамперограмм фона.

11.2.3 Стаканчики, фоновый раствор и электроды считаются чистыми, если на вольтамперограммах отсутствует пик ртути.

11.2.4 Если на вольтамперограммах фона присутствует пик ртути, то повторяют отмывку стаканчиков, электродов по п.11.1.

11.2.5 Если не удается добиться отсутствия пика ртути на вольтамперограммах, то при расчете результатов анализа включают «Учет фона».

11.2.6 Если сразу же после проверки на чистоту планируется проверка работы электродов по п.11.3 (не позднее, чем через 5 минут) раствор из стаканчиков не выливают и сразу же приступают к проведению измерений по п.11.3.

11.3 Проверка работы электродов методом «введено-найдено»

Проверку работы электродов проводят:

а) ежедневно перед началом проведения измерений массовой концентрации ртути;

б) после нанесения пленки золота на поверхность электрода;

в) при расхождении результатов параллельных определений свыше допускаемого;

г) при отсутствии на вольтамперограммах пробы с добавкой пика ртути.

11.3.1 Выполняют операции по п.п.11.1-11.2.

11.3.2 В кварцевые стаканчики с проверенным на чистоту фоновым раствором по п.11.2 добавляют 0,05 $см^3$ аттестованной смеси ртути концентрации 0,1 мг/$дм^3$.

11.3.3 Устанавливают параметры пробы:

Объем аликвоты [мл]: 1.0.

Объем минерализата [мл]: 1.0.

Масса навески по каналам [г]: 1.0.

Проводят регистрацию 2-3 воспроизводимых вольтамперограмм пробы.

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

11.3.5 Усредняют полученные вольтамперограммы, при необходимости, корректируют разметку линии остаточного тока.

11.3.6 Устанавливают параметры добавки аттестованной смеси: концентрация – 0,1 мг/$дм^3$, объем – 0,05 $см^3$.

11.3.7 Вносят в каждую ячейку 0,05 $см^3$ аттестованной смеси ртути концентрации 0,1 мг/$дм^3$. Запускают регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой.

11.3.8 Получают 2-3 воспроизводимые вольтамперограммы пробы с добавкой. Исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Усредняют их, при необходимости, корректируют разметку линии остаточного тока.

11.3.9 Выполняют команду «Расчет». При наличии на вольтамперограммах фона пика ртути включают «Учет фона». Если полученные значения концентрации входят в интервал (0,0038 - 0,0063) мг/$дм^3$, то электроды готовы для работы.

11.3.10 Если полученные значения концентрации не входят в интервал (0,0038 - 0,0063) мг/$дм^3$ проверку работы ЗУЭ повторяют с новым фоновым раствором. В случае повторных отрицательных результатов проводят накопление новой пленки золота по п.7.3.3.2, предварительно удалив имеющуюся срезанием тонкого слоя с торца электрода (толщиной примерно (0,3-0,5) мм) скальпелем или специальным резаком.

11.4 Анализ подготовленной пробы

11.4.1 Выполняют операции по п.11.1.

11.4.2 В методике «Определение Hg в почве» устанавливают время на этапе «Накопления» 120 секунд.

11.4.3 В кварцевые стаканчики вносят (10-12) $см^3$ бидистиллированной воды, добавляют 0,02 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,02 $см^3$ раствора калия хлорида концентрации 1 моль/$дм^3$. Вносят 1,0 $см^3$ раствора аммония фторида концентрации 1 моль/$дм^3$. Стаканчики с полученным раствором и электроды устанавливают в анализатор.

11.4.4 Регистрируют две-три воспроизводимые вольтамперограммы фона.

11.4.5 Обрабатывают полученные вольтамперограммы фона: исключают невоспроизводимые; усредняют воспроизводимые, при необходимости, корректируют разметку линии остаточного тока.

11.4.6 В каждую ячейку вносят аликвоту раствора минерализата вытяжки пробы в соответствии с таблицей 12. Объем аликвоты зависит от содержания ртути в почве. Первую аликвоту делают минимальную.

11.4.7 Устанавливают параметры пробы: объем аликвоты; объем минерализата; массу навески в соответствии с таблицей 12.

Внимание! В таблице 12 приведено значение массы навески, перерассчитанное на массу пробы, используемую для минерализации (т.е. учтено соотношение общего объема вытяжки и объема вытяжки, используемой для минерализации).

Таблица 12 - Параметры пробы при определении содержания ртути

Определяемая форма	Приготовление вытяжки	Приготовление раствора минерализата вытяжки	Объм раствора, вносимый в э/х ячейку, $см^3$	Значения параметров пробы		
				V аликвоты, $см^3$	V минерализата, $см^3$	Масса навески, г
Валовое содержание Hg	п.7.5.1.6	п.7.6.7.1	0,5-1,0	Объем раствора минерализата, внесенный в ячейку	5	0,08
Hg в бытовых отходах	п.7.5.2	п.7.6.7.1	0,5-1,0		5	5
Hg в пром. отходах	п.7.5.2	п.7.6.7.1	0,5-1,0		5	5

11.4.8 Регистрируют первую вольтамперограммы пробы. По величине пика ртути на первой вольтамперограмме пробы принимают решение о дальнейшей регистрации вольтамперограмм пробы:

- *если пик ртути зашкаливает* в масштабе 50:1, останавливают процесс регистрации (на этапе «Растворение»), в методике «Определение Hg в почве» уменьшают время накопления и проводят повторную регистрацию вольтамперограмм пробы (уменьшить время накопления и зарегистрировать пик с уменьшенным временем накопления можно без остановки процесса, в этом случае первую вольтамперограмму обязательно исключают);

- *если пик ртути не проявляется* в масштабе 1:50 *или не превышает пика в фоне*, останавливают процесс регистрации (на этапе «Растворение»), вносят дополнительную аликвоту раствора минерализата вытяжки 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).

В итоге должно быть зарегистрировано 2-3 воспроизводимые вольтамперограммы пробы.

11.4.9 Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы: исключают невоспроизводимые; усредняют воспроизводимые, при необходимости, корректируют разметку линии остаточного тока.

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

11.4.11 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. Если добавка оказалась мала (высота пика ртути увеличилась менее чем на 50 %), останавливают процесс регистрации. Делают еще одну добавку аттестованной смеси ртути так, чтобы пик вырос на

(50-150) %, при этом исправляют в таблице параметров добавки объем (концентрацию) добавки на большую с учетом уже сделанной и повторяют регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой.

11.4.12 Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы с добавкой: исключают невоспроизводимые; усредняют воспроизводимые, при необходимости, корректируют разметку линии остаточного тока.

11.4.13 Обрабатывают полученные вольтамперограммы. Выполняют команду «Расчет». Если на вольтамперограммах фона присутствовал пик ртути, при расчете концентраций включают «Учет фона». В результате будет получено три значения содержания ртути в пробе.

11.4.14 После проведения анализа стаканчики и электроды промывают по п.11.1.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Расчет результатов анализа

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

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

где:

X_i - содержание данного элемента в анализируемой пробе, мг/кг;

$C_д$ - 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 вытяжки в известном объеме растворителя, см^3;

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

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

m - масса пробы, г, рассчитанная по формуле:

$$m = \frac{m_{пробы}}{V_{выт.}} \cdot V_{мин.выт}, \text{ г}, \quad (2)$$

где:

$m_{пробы}$ - масса пробы, взятой для приготовления вытяжки, г;

$V_{выт.}$ - объем вытяжки, приготовленной из всей взятой массы пробы, см^3;

$V_{мин.выт.}$ - объем вытяжки, взятой для минерализации, см^3;

При включенном параметре «Учет фона» при расчете концентраций из высот пиков элементов в пробе и в пробе с добавкой вычитаются величины высот пиков элементов в фоне.

12.2 Получение результата анализа в условиях повторяемости

12.2.1 В итоге выполнения измерений 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 13.

Таблица 13 - Значения предела повторяемости и критического диапазона при доверительной вероятности P=0,95

Эл-т	Диапазон измерений, мг/кг	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	От 1,0 до 100 вкл.	33	40	48
Cd	От 0,10 до 20 вкл.	33	40	48
Pb	От 0,5 до 60 вкл.	33	40	48
Cu	От 1,0 до 100 вкл.	33	40	48
Mn	От 50 до 3000 вкл.	33	40	48
As	От 0,10 до 40 вкл.	33	40	48
Hg	От 0,10 до 30 вкл.	33	40	48

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

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

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 13:

$$r = 0,01 \cdot (r,\%) \cdot \overline{X}, \text{ мг/кг.} \quad (4)$$

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

$$|X_1 - X_2| \le r, \quad (5)$$

оба результата признают приемлемыми и в качестве окончательного результата указывают среднее арифметическое значение $\overline{X}$, рассчитанное по формуле (3).

12.2.3 В противном случае расчет по п.12.2.2 повторяют, используя третий результат единичного анализа и один (более близкий к нему по значению) результат единичного анализа X_1 или X_2.

12.2.4 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 13:

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

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

$$\overline{X}_{(3)} = \frac{X_1 + X_2 + X_3}{3}, \text{ мг/кг.} \quad (7)$$

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

$$(X_{max} - X_{min}) \le CR_{0,95(3)}, \quad (8)$$

то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение трех результатов единичного анализа $\overline{X}_{(3)}$, рассчитанное по формуле (7).

12.2.5 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 13:

$$CR_{0,95(6)} = 0,01 \cdot (CR_{0,95(6)},\%) \cdot \overline{X}_{(6)}, \text{ мг/кг}, \quad (9)$$

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

$$\overline{X}_{(6)} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6}{6}, \text{ мг/кг}. \quad (10)$$

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

$$\left(X_{max(6)} - X_{min(6)}\right) \leq CR_{0,95(6)}, \quad (11)$$

то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение шести результатов единичного анализа $\overline{X}_{(6)}$, рассчитанное по формуле (10).

12.2.6 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:

$$\overline{X} = \frac{X_{(3)} + X_{(4)}}{2}, \text{ мг/кг} \quad (12)$$

и принимают в качестве окончательного результата анализа.

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

12.3 Способ получения результата анализа в условиях воспроизводимости

12.3.1 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 14. Абсолютное значение предела воспроизводимости R определяют, используя относительное значение предела воспроизводимости (R,%) из таблицы 14:

$$R = 0,01 \cdot (R,\%) \cdot X, \text{ мг/кг}, \quad (13)$$

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

Таблица 14 - Значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Эл-т	Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), R_x, %
Zn	От 1,0 до 100 вкл.	42
Cd	От 0,10 до 20 вкл.	42
Pb	От 0,5 до 60 вкл.	42
Cu	От 1,0 до 100 вкл.	42
Mn	От 50 до 3000 вкл.	39
As	От 0,10 до 40 вкл.	42
Hg	От 0,10 до 30 вкл.	42

При выполнении условия:

$$| \overline{X}_1 - \overline{X}_2 | \le R \qquad (14)$$

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

12.3.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа, согласно р.5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

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

Δ - абсолютное значение показателя точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot \overline{X},\ \text{мг/кг}, \qquad (15)$$

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

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

$$(\overline{X} \pm \Delta_{л}),\ \text{мг/кг},\ P=0,95,\ \text{при условии}\ \Delta_{л} \le \Delta,$$

где $\pm \Delta_{л}$ - абсолютное значение характеристики погрешности результатов анализа, рассчитанное по формуле:

$$\Delta_{л} = 0,01 \cdot \delta_{л} \cdot \overline{X},\ \text{мг/кг}, \qquad (16)$$

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:

$$\delta_{л} = 0,84 \cdot \delta,\ \% \qquad (17)$$

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

13.3 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.

14 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

14.1 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.

14.2 Оперативный контроль процедуры анализа

14.2.1 Проведение оперативного контроля процедуры анализа

14.2.1.1 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.

14.2.1.2 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 $К_к$ с нормативом контроля К.

14.2.1.3 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 организации контроля исполнитель анализа в соответствии с выбранным алгоритмом проведения оперативного контроля выбирает (при необходимости – готовит) средства контроля.

14.2.1.4 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.

14.2.2 Оперативный контроль процедуры анализа с использованием КПКП с применением ОК

14.2.2.1 При проведении оперативного контроля процедуры анализа с использованием КПКП с применением ОК средствами контроля являются ОК. 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.

14.2.2.2 Рассчитывают результат анализа ОК в соответствии с п.п.12.2.1-12.2.2. В качестве результата контрольного измерения берут результат анализа ОК $\overline{X}$, рассчитанный по формуле (3).

Если условие (5) не выполняется, то анализ ОК повторяют, при этом результаты предыдущих единичных анализов отбрасывают. Снова получают результат анализа ОК в соответствии с п.п.12.2.1-12.2.2. Если выполняется условие (5), в качестве результата контрольного измерения берут результат анализа ОК $\overline{X}$, рассчитанный для новых результатов единичного анализа по формуле (3). При повторном превышении предела повторяемости (условие (5) 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 (условие (5)).

14.2.2.3 Результат контрольной K_K процедуры рассчитывают по формуле:

$$K_K = \overline{X} - C \text{, мг/кг,} \quad (18)$$

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

C – аттестованное значение концентрации определяемого элемента в ОК.

14.2.2.4 Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_Л \text{, мг/кг,} \quad (19)$$

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

Значение $\Delta_Л$ рассчитывают по формуле:

$$\Delta_Л = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot C \text{, мг/кг,} \quad (20)$$

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.13.2).

14.2.2.5 Реализация решающего правила контроля.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$|K_K| \le K. \quad (21)$$

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (21) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14.2.2.6 Если в рабочей пробе установлено отсутствие определяемого элемента на уровне предела обнаружения методики анализа (например, содержание кадмия менее 0,08 мг/кг), 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.14.2.2.2-14.2.2.5.

В этом случае результат контрольной процедуры K_K рассчитывают по формуле:

$$K_K = \overline{X} - C_д \text{, мг/кг,} \quad (22)$$

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

$C_д$ – величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_Л \text{, мг/кг,} \quad (23)$$

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

Значение $\Delta_л$ рассчитывают по формуле:

$$\Delta_л = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot C_д, \text{ мг/кг}, \quad (24)$$

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.13.2).

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

14.2.3.1 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 выбирают таким образом, чтобы концентрация определяемого элемента в них входила в диапазон, приведенный в таблице 15.

Таблица 15 – Рекомендуемые концентрации элементов в рабочих пробах, используемых для проведения оперативного контроля

Элемент	Концентрация, мг/кг
Zn	От 1,4 до 30 вкл.
Cd	От 0,14 до 7 вкл.
Pb	От 0,7 до 20 вкл.
Cu	От 1,4 до 30 вкл.
Mn	От 70 до 900 вкл.
As	От 0,14 до 15 вкл.
Hg	От 0,14 до 11 вкл.

Анализируемую пробу делят на две части. Одну часть оставляют без изменений, во вторую делают добавку определяемого элемента (или всех определяемых элементов) $C_д$. Величина добавки должна составлять 86 % - 120 % от концентрации определяемого элемента в анализируемой пробе. В условиях внутрилабораторной прецизионности (одни и те же реактивы, один и тот же прибор) проводят анализ пробы и пробы с введенной добавкой определяемого элемента.

14.2.3.2 В соответствии с п.п.12.2.1-12.2.2 получают результаты контрольных измерений концентрации определяемого элемента в рабочей пробе - $\overline{X}_п$ и в рабочей пробе с внесенной известной добавкой определяемого элемента - $\overline{X}_{п+д}$.

Если для результатов единичных анализов пробы или пробы с добавкой не выполняется условие (5), то повторяют анализ, давший неприемлемые результаты. При повторном превышении предела повторяемости (условие (5) 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 (5)).

14.2.3.3 Результат контрольной $K_К$ процедуры рассчитывают по формуле:

$$K_К = \overline{X}_{п+д} - \overline{X}_п - C_д, \text{ мг/кг}. \quad (25)$$

14.2.3.4 Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{л\,Хп+д,}{}^2 + \Delta_{л\,Хп}{}^2}, \text{ мг/кг}, \quad (26)$$

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

$$\Delta л_{Хп+д} = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot \overline{X}_{п+д}, \text{ мг/кг}, \quad (27)$$

$\pm \Delta л_{Хп}$ – характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая содержанию определяемого элемента в пробе, рассчитанная по формуле:

$$\Delta л_{Хп} = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot \overline{X}_п, \text{ мг/кг}, \quad (28)$$

$\pm\delta_Л$ – относительное значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа (см. Примечание в п.13.2).

14.2.3.5 Реализация решающего правила контроля.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$|K_K| \le K. \quad (29)$$

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (29) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Некоторые параметры подготовки проб к анализу

Таблица А.1 – Объемно-массовые параметры проб почв, тепличных грунтов, илов, сапропелей для проведения анализа

Определяемая форма	Определяемые элементы	Вытяжка	Масса навески пробы, г	Объем вытяжки, $см^3$	Объем вытяжки для минерализации, $см^3$	Объем минерализата вытяжки, $см^3$	Объем аликвоты для измерений, $см^3$
Валовое содержание	Zn, Cd, Pb, Cu	HNO_3 50 %+H_2O_2	5	50	1,0	10	0,2-0,5
	Mn				Минерализация не проводится		0,02-0,05
Кислоторастворимые формы	Zn, Cd, Pb, Cu	HNO_3 1 М	5	50	1,0	10	0,5-1,0
	Mn				Минерализация не проводится		0,02-0,05
Подвижные формы	Zn, Cd, Pb, Cu	Ацетатно-аммонийный буфер	5	50	2,0	2,0	0,2-0,4
	Mn				Минерализация не проводится		0,02-0,05
Водорастворимые формы	Zn, Cd, Pb, Cu	H_2O бидист.	5	25	Минерализация не проводится		0,5-1,0
	Mn						0,2-0,5
Валовое содержание	As	HNO_3+H_2SO_4	2	50	1	4	0,2
Валовое содержание	Hg	HNO_3+H_2SO_4+$HClO_4$	1	25	2	5	0,5-1,0

Таблица А 2 – Объемно-массовые параметры проб бытовых отходов для проведения анализа

Определяемая форма	Определяемые элементы	Вытяжка	Масса навески пробы, г	Объем вытяжки, $см^3$	Объем вытяжки для минерализации, $см^3$	Объем минерализата вытяжки, $см^3$	Объем аликвоты для измерений, $см^3$
Водорастворимые формы	Zn, Cd, Pb, Cu	H_2O бидист.	1000	1000	Минерализация не проводится		0,5-5,0
	Mn						1,0-5,0
	As	H_2O бидист.	1000	1000	10	4	0,5
	Hg	H_2O бидист.	1000	1000	5	5	0,5-1,0

Таблица А.3 – Объемно-массовые параметры проб промышленных отходов для проведения анализа

Определяемая форма	Определяемые элементы	Вытяжка	Масса навески пробы, г	Объем вытяжки, $см^3$	Объем вытяжки для минерализации, $см^3$	Объем минерализата вытяжки, $см^3$	Объем аликвоты для измерений, $см^3$
Водорастворимые формы	Zn, Cd, Pb, Cu	H_2O бидист.	1000	1000	Минерализация не проводится		0,05-5,0
	Mn						0,05-2,0
	As	H_2O бидист.	1000	1000	10	4	0,5
	Hg	H_2O бидист.	1000	1000	5	5	0,5-1,0

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(обязательное)

Параметры измерений

Таблица Б.1 - Электрохимические параметры проведения измерений

Наименование параметра	Значение параметра для			
	Zn, Cd, Pb, Cu	**As**	**Hg**	**Mn**
Индикаторный электрод	Ртутный пленочный	Золото-углеродсодержащий	Золото-углеродсодержащий	Ртутный пленочный
Фоновый электролит	HCOOH	Na_2SO_3	HNO_3+KCl	Na_2SO_3
Потенциал электронакопления, В	-1,3	-1,6	-0,6	-2,1
Время электронакопления при проверке работы электродов, с	30	10	60	30
Время электронакопления при анализе проб, с	5-60	5-300	60-120	5-30
Потенциал начала развертки, В	-1,2	-0,6	0,35	-1,8
Конечный потенциал развертки, В	0,15	0,2	0,75	-0,6
Скорость изменения потенциала, мВ/с	80	180	40	60
Потенциал пика, В	Zn: -0,9±0,05 Cd: -0,6±0,05 Pb: -0,4±0,05 Cu: -0,1±0,05	-0,2±0,05	0,6±0,05	-1,4±0,05
Электрохимическая система (кол-во электродов)	3-электродная	2-электродная	2-электродная	3-электродная
Параметры отмывки	При потенциале 0,05 В	По методике при накоплении 0 с	При потенциале 0,75 В с озоном	При потенциале 0 В
Параметры подготовки рабочего электрода	I=2,5 мА t=240 с	E=-0,1 В t=40 с	I=0,05 мА t=30 с	I=2,5 мА t=240 с

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(обязательное)

Алгоритм раздельного определения цинка, кадмия, свинца, меди

Таблица В.1 – Параметры раздельного определения цинка, кадмия, свинца и меди из одного раствора

Соотношение сигналов	Часто встречается при анализе вытяжек	Последовательность анализа	Условия определения		
			Тэ, с	Еуспок.;В	Енач.разв.; В
Пики всех определяемых элементов полностью вмещаются на экране в масштабе 10:1	Водные и ацетатно-аммонийные вытяжки	1 Одновременное определение Zn, Cd, Pb, Cu	60	- 1,2	- 1.2
Высота пика Zn превышает высоту пика Cd более чем в 20 раз, или пик Zn не вмещается на экране в масштабе 10:1	Кислоторастворимые формы или валовое содержание	1 Одновременно определяют Cd, Pb, Cu	60	- 0,85	- 0,85
		2 Отдельно определяют Zn	5-10	- 1,2	- 1.2
Пик Pb превышает пик Cd в 10 раз или не вмещается на экране в масштабе 20:1	Кислоторастворимые формы или валовое содержание	1 Отдельно определяют Cd	60	- 0,85	- 0,85
		2. Отдельно определяют Pb и Cu	10-30	- 0,85	- 0,85
		3 Отдельно определяют Zn	5-10	- 1,2	- 1.2

gost.e-ecolog.ru