

«НПКФ АКВИЛОН»

МВИ ФР.1.31.2002.00597

**Методика выполнения измерений массовой
концентрации тяжелых металлов и токсичных
элементов (Cd, Pb, Cu, Zn, Bi, Tl, Ag, Fe, Se, Co, Ni,
As, Sb, Hg, Mn) в воздухе рабочей зоны методом
инверсионной вольтамперометрии**

1 Методика выполнения измерений (МВИ) массовой концентрации тяжелых металлов и токсичных элементов (кадмия, свинца, меди, цинка, висмута, таллия, серебра, никеля, кобальта, селена, железа, мышьяка, сурьмы, ртути, марганца) в воздухе рабочей зоны методом инверсионной вольтамперометрии разработана Научно-производственной коммерческой фирмой «АКВИЛОН» совместно с Государственным Учреждением «Дорожный Центр государственного санитарно-эпидемиологического надзора на Московской железной дороге и Российской медицинской академией последипломного образования

2. МВИ аттестована Всероссийским научно-исследовательским институтом Метрологической службы (ВНИИМС) Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии.

Свидетельство о метрологической аттестации № 18-02 от 30 мая 2002 г.

3. Методика прошла апробацию в ряде испытательных лабораторий ЦГСЭН, научно-исследовательских и производственных лабораториях.

4. Регламентированный в МВИ метод инверсионной вольтамперометрии определения кадмия, свинца, меди, цинка, висмута, таллия, серебра, никеля, кобальта, селена, железа, мышьяка, сурьмы, ртути, марганца) в может применяться в испытательных лабораториях Госсанэпиднадзора, промышленно-санитарных лабораториях предприятий различных отраслей промышленности, а также лабораториях, выполняющих испытания для целей аттестации рабочих мест.

5. Держателем подлинника МВИ является “НПКФ АКВИЛОН”

МВИ считаются подлинниками при наличии печати разработчика.

Настоящая методика не может быть полностью или частично воспроизведена, тиражирована и распространена без разрешения держателя подлинника

тел./факс (095) 936 43 50; 936 20 74

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (Cd, Pb, Cu, Zn, Bi, Tl, Ag, Fe, Se, Co, Ni, As, Sb, Hg, Mn) В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика выполнения измерений устанавливает инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой концентрации тяжелых металлов и токсичных элементов (Cd, Pb, Cu, Zn, Bi, Tl, Ag, Fe, Se, Co, Ni, As, Sb, Hg, Mn) в воздухе рабочей зоны.

Метод обеспечивает получение результатов измерений массовой концентрации кадмия, свинца, меди, цинка, висмута, таллия, никеля, кобальта, железа, серебра, селена, мышьяка, сурьмы, ртути, марганца в воздухе рабочей зоны в диапазонах и с погрешностями, приведенными в таблице 1.

2. НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315-97	Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Общие положения
ГОСТ Р 8.563-96	Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений
ГОСТ 12.0.004-90	Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения
ГОСТ 12.1.004-91	Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования
ГОСТ 12.1.005-00	Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны
ГОСТ 12.1.016-79	Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ
ГОСТ 12.1.019-79	Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
ГОСТ 12.2.007.0-75	Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности
ГОСТ 12.4.009-83	Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание
ГОСТ 12.4.021-75	Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 215-73Е	Термометры лабораторные. Технические условия
ГОСТ 1770-74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия
ГОСТ 1973-77	Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия
ГОСТ 3760-77	Аммиак водный. Технические условия
ГОСТ 3773-78	Аммоний хлористый. Технические условия
ГОСТ 4147-74	Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия
ГОСТ 4165-78	Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия
ГОСТ 4174-77	Цинк сернокислый 7-водный. Технические условия
ГОСТ 4212-76	Реактивы. Приготовление растворов для колориметрического и нефелометрического анализа
ГОСТ 4217-77	Калий азотнокислый. Технические условия
ГОСТ 4234-77	Калий хлористый. Технические условия
ГОСТ 4236-77	Свинец (II) азотнокислый. Технические условия
ГОСТ 4328-77	Натрия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 4456-75	Кадмий сернокислый. Технические условия
ГОСТ 4461-77	Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 4520-78	Ртуть (II) азотнокислая 1-водная. Технические условия
ГОСТ 5072-79	Секундомеры. Технические условия
ГОСТ 5828- 86	Диметилглиоксим. Технические условия
ГОСТ 5841-74	Гидразин сернокислый. Технические условия
ГОСТ 6709-72	Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 7328-82	Меры массы общего назначения и образцовые. Технические условия
ГОСТ 10652-73	Соль динатриевая этилендиамин-N ₁ ,N, N' N' ₁ -тетрауксусной кислоты 2- водная (трилон Б). Технические условия
ГОСТ 10929-76	Водорода пероксид. Технические условия
ГОСТ 11125-84	Кислота азотная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14261-77	Кислота соляная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14262-78	Кислота серная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14919-83	Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия
ГОСТ 18300-87	Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия
ГОСТ 19908-80	Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия
ГОСТ 20490-75	Калий марганцевокислый. Технические условия

ГОСТ 21400-75	Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний
ГОСТ 24104-88	Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия
ГОСТ 25336-82	Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 25363-80	Калия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 28165-89	Приборы и аппараты лабораторные из стекла. Аквадистилляторы. Испарители. Установки ректификационные. Общие технические требования
ГОСТ 29169-91 (ИСО 648-77)	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой
ГОСТ 29225-91 (ИСО 1775-75)	Посуда и оборудование фарфоровые лабораторные. Общие требования и методы испытаний
ГОСТ 29227-91 (ИСО 835/1-81)	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
ГОСТ Р 1.12-88	Государственная система стандартизации. Стандартизация и смежные виды деятельности. Термины и определения
ГН 2.2.5.686-98	Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны
ГН 2.2.5.687-98	Ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.
ГН 2.2.5.687-98	«ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны» Дополнение 1 от 04.02.98
Р 2.2.755-99	Гигиенические критерии оценки и классификация условий труда по показателям вредности и опасности факторов производственной среды, тяжести и напряженности трудового процесса

3. ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем стандарте используют определения и сокращения с учетом требований ГОСТ 8.315, ГОСТ Р 1.12, ГОСТ 8.563, ГН 2.2.5. 686-687.

4. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Инверсионно-вольтамперометрический метод основан на зависимости тока, проходящего через ячейку анализатора от массовой концентрации определяемого в пробе элемента от и функционально связанного с формой и параметрами приложенного к электродам поляризующего напряжения.

Инверсионно-вольтамперометрический метод базируется на способности анализируемого элемента электрохимически накапливаться на поверхности индикаторного электрода и растворяться в процессе анодной или катодной поляризации при определенном потенциале, характерном для каждого элемента. Высота пика элемента, регистрируемого на вольтамперограмме, пропорциональна массовой концентрации определяемого элемента в растворе.

Процесс вольтамперометрического определения содержания элементов в инверсионном режиме включает в себя:

- электрохимическую очистку измерительного (рабочего, индикаторного, далее по тексту измерительного) электрода;
- электрохимическое накопление элементов на измерительном электроде;
- электрорастворение накопленных элементов при развертке потенциала при заданных режимах.

Измерение массовой концентрации элементов в растворах проб определяют «методом стандартных добавок», не требующим построения градуировочной кривой. Метод стандартных добавок включает регистрацию вольтамперограмм при одних и тех же параметрах измерений серии следующих растворов: 1) фоновый электролит (фон);

2) пробы, подготовленной к измерениям; 3) той же пробы, в которую вводят добавки раствора измеряемого элемента, с известной концентрацией (рабочего раствора). Результат измерений рассчитывают сравнением величин аналитических сигналов полученных вольтамперограмм.

5. ДИАПАЗОНЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Метод обеспечивает получение результатов измерений массовой концентрации определяемых элементов в атмосферном воздухе и воздухе жилых и общественных зданий с характеристиками погрешности измерений по таблице 1.

Таблица 1 Диапазоны и границы погрешности результатов измерений

Наименование элемента	Диапазон массовой концентрации, мг/м ³	Границы относительной погрешности, $\pm\delta, \%$ (P=0,95)
Кадмий	0,005 ÷ 0,5 включ.	25
Свинец	0,001÷0,2 включ.	25
Таллий	0,005÷0,1 включ.	25

Таблица 1 (продолжение)

Наименование элемента	Диапазон массовой концентрации, мг/м ³	Границы относительной погрешности, $\pm\delta, \%$ (P=0,95)
Цинк	0,02÷10 включ.	25
Медь	0,2÷50 включ.	25
Висмут	0,2÷5 включ.	25
Никель	0,0002÷0,5 включ.	25
Кобальт	0,005÷0,5 включ.	25
Железо	0,05÷50 включ.	25
Серебро	0,1÷10 включ.	25
Селен	0,05÷0,5 включ.	25
Мышьяк	0,005÷0,5 включ.	25
Сурьма	0,1÷10 включ.	25
Марганец	0,02÷20 включ.	25
Ртуть	0,001÷0,02включ.	25

6. ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

Температура окружающего воздуха, °С	- 20...35
Атмосферное давление, кПа	- 84-106,7 (760 ± 30 мм рт.ст.)
Относительная влажность воздуха, %	- 65 ± 15
Частота питающей сети, Гц	- 50 ± 0,5
Напряжение питания в сети, В	- 220 ± 22

7. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ КАДМИЯ, СВИНЦА, ТАЛЛИЯ, ЦИНКА, МЕДИ И ВИСМУТА

7.1 Средства измерений, оборудование, реактивы

7.1.1 Анализатор вольтамперометрический АКВ по ТУ 4215-001-18294344 с трехэлектродным датчиком (вращающийся измерительный электрод; вспомогательный электрод и электрод сравнения) и системой сбора и обработки данных со следующими метрологическими характеристиками:

предел обнаружения ионов кадмия, мг/дм ³	5*10 ⁻⁵ ;
предел допускаемых значений относительного (СКО) случайной составляющей погрешности результатов измерений, %	- не более 4.

7.1.2 ГСО состава водных растворов ионов металлов с аттестованным значением массовой концентрации ионов 1,0 г/дм³ и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1% (при P=0,95) Например:

ГСО раствора ионов кадмия 5690 или 7472;

ГСО раствора ионов свинца 7012 или 7252;

ГСО раствора ионов таллия 6081;

ГСО раствора ионов цинка 8053 или 7227;

ГСО раствора ионов меди 7998 или 7226;

ГСО раствора ионов висмута 6065.

Допускается применение других ГСО с метрологическими характеристиками не хуже указанных. При отсутствии ГСО допускается использование растворов, приготовленных в соответствии с ГОСТ 4212.

7.1.3 Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г, 2 класса точности по ГОСТ 24104

7.1.4 Набор гирь Г-2-200 по ГОСТ 7328

7.1.5 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2 класса точности по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169: вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0

7.1.6 Посуда мерная лабораторная стеклянная 2 класса точности по ГОСТ 1770: колбы мерные наливные вместимостью 25 см³; 50 см³; 100 см³; 500 см³; 1000 см³; цилиндры вместимостью 10 см³; 25 см³; 50 см³; пробирки мерные вместимостью 10 см³; 15 см³; 20 см³

7.1.7 Одноканальные пипетки переменного объема 5-100 мкл и 200-1000 мкл или аналогичные пипетки с погрешностью дозирования не более 2% по ГОСТ Р 50444

7.1.8 Секундомер

7.1.9 Аспирационное устройство

7.1.10 Фильтры АФА-ХА или АФА-ВП

7.1.11 Шкаф сушильный лабораторный с диапазоном регулирования температуры (40 - 150)⁰С

7.1.12 Аналитический автоклав МКП-04 или МКП-05 АНКОН - АТ-2 [1] или электропечь сопротивления камерная лабораторная с диапазоном регулирования температуры (200 - 1100)⁰С.

7.1.13 Аппарат для приготовления бидистиллированной воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 28165

7.1.14 Баня водяная лабораторная с электрическим обогревом

7.1.15 Бюксы с притертыми крышками вместимостью 20 -30 см³ по ГОСТ 25336

7.1.16 Чаши выпарительные вместимостью 20 -50 см³ фарфоровые лабораторные по ГОСТ 29225 или кварцевые по ГОСТ 19908

7.1.17 Воронки фильтрующие ВФ-1-32 ПОР 40 ТХС, В-25-312 ХС, В-36-50 ХС по ГОСТ 25336

7.1.18 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400

7.1.119 Эксикатор по ГОСТ 25336

7.1.20 Штатив химический лабораторный

7.1.21 Калий хлористый по ГОСТ 4234

7.1.22 Кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125 ($d = 1,42 \text{ г/см}^3$)

7.1.23 Спирт этиловый ректификованный, технический по ГОСТ 18300

7.1.24 Кислота серная по ГОСТ 4204 ($d = 1,83 \text{ г/см}^3$)

7.1.25 Кислота соляная по ГОСТ 14261 ($d = 1,185 \text{ г/см}^3$)

7.1.26 Пероксид водорода, х.ч. по ГОСТ 10929

7.1.27 Ртуть (II) азотнокислая, одноводная по ГОСТ 4520

Примечание Все реактивы должны быть квалификации ос.ч или х.ч

7.2 Порядок подготовки к измерениям

При подготовке к выполнению измерений выполняют следующие работы: подготовку посуды, приготовление растворов, подготовку анализатора, подготовку проб.

7.2.1 Подготовка посуды

Новую и загрязненную посуду тщательно промывают хромовой смесью, затем многократно споласкивают водопроводной водой, несколько раз - дистиллированной водой ГОСТ 6709, а затем трижды - бидистиллированной водой.

При выполнении измерений массовой концентрации кадмия, свинца, меди, цинка, висмута и таллия непосредственно перед использованием подготовленную посуду дополнительно промывают 1М раствором азотной кислоты и тщательно ополаскивают бидистиллированной водой.

7.2.2 Приготовление растворов

7.2.2.1 Приготовление раствора азотной кислоты концентрации 0,1М

7,6 см³ концентрированной азотной кислоты ($d = 1,37 \text{ г/см}^3$) вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой.

7.2.2.2 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации 1М

82,5 см³ концентрированной соляной кислоты ($d = 1,185 \text{ г/см}^3$) вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой.

7.2.2.3 Приготовление раствора азотнокислой ртути (II) концентрации 0,01М

0,343 г ртути (II) азотнокислой взвешивают с погрешностью не более 0,001г растворяют в 50 см³ раствора азотной кислоты концентрации 0,1М и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Содержимое колбы доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят в темноте.

7.2.2.4 Приготовление раствора фоновых электролитов

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ цилиндром вносят 50 см³ раствора соляной кислоты концентрации 1М, затем пипеткой вносят 10 см³ раствора азотнокислой ртути концентрации 0,01М и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

7.2.2.5 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия.

Для заполнения электрода сравнения готовят 100 см³ насыщенного раствора хлористого в бидистиллированной воде.

7.2.2.6 Приготовление исходных растворов (кадмия, свинца, таллия, цинка, висмута и меди) массовой концентрации 100,0 мг/дм³

Растворы готовят отдельно из каждого ГСО. Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан; 5,0 см³ раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения основных растворов - 1 год.

7.2.2.7 Приготовление рабочих растворов-добавок ионов кадмия, свинца, таллия, цинка, висмута и меди массовой концентрации 10,0 мг/дм³.

Растворы готовят отдельно для каждого элемента разбавлением дистиллированной водой соответствующих исходных растворов, приготовленных по 7.2.2.6. Вместимости мерных колб, массовые концентрации исходных и рабочих растворов, сроки хранения приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Приготовление рабочих растворов ионов кадмия, свинца, таллия, цинка, висмута и меди.

Массовая концентрация исходного раствора, мг/ дм ³	Объем раствора, см ³	Вместимость мерной колбы, см ³	Массовая концентрация рабочего раствора, мг/дм ³	Срок хранения
100	5	50	10,0	30 дней

7.2.2.8 Все растворы хранят в посуде из боросиликатного стекла. Срок хранения растворов по 7.2.2.1-7.2.2.5 - 6 месяцев.

7.2.3 Подготовка анализатора к измерениям

7.2.3.1 Анализатор и электрохимическую ячейку (с установленными измерительным углеситаловым электродом АКУ-1, электродом сравнения, заполненным насыщенным раствором хлористого калия за 48 часов до начала работы и вспомогательным электродом-стеклоуглеродным тиглем) подготавливают к работе в соответствии с руководством по эксплуатации прибора, проверяют работоспособность анализатора по рабочим растворам кадмия и чистоту электрохимической ячейки по растворам измеряемых элементов.

Категорически запрещается включать электрохимическую ячейку и выполнять измерения при отсутствии или неисправности электрода сравнения!

7.2.3.2 Проверка электрохимической ячейки.

Проверку ячейки на чистоту выполняют путем регистрации вольтамперограмм раствора фоновых электролитов (вольтамперограммы 1) и того же раствора с добавками рабочих растворов определяемых элементов (вольтамперограммы 2). Регистрацию вольтамперограмм (1) и (2) для каждого элемента выполняют по 7.2.3.3 обязательно при одних и тех же значениях параметров измерений в соответствии с таблицами 3-5.

В стеклоуглеродный тигель пипеткой помещают 20 см³ раствора фоновых электролитов и последовательно регистрируют вольтамперограммы фоновых электролитов (1) для каждого элемента.

Затем в стеклоуглеродный тигель добавляют одноканальной пипеткой переменного объема 20 мкл рабочего раствора соответствующего элемента с массовой концентрацией 10,0 мг/дм³ и регистрируют для каждого элемента вольтамперограммы (2) растворов с добавкой. Идентифицируют положение аналитических пиков каждого элемента на вольтамперограммах (2) в соответствии с ориентировочными значениями, приведенными в таблицах 3-5. Отсутствие на вольтамперограммах (1) пиков соответствующих элементов свидетельствует о чистоте ячейки. **Операция является обязательной.**

7.2.3.3 Измерение массовой концентрации каждого элемента в пробе включает регистрацию 2-3 вольтамперограмм каждого раствора серии (фоновый электролит – проба - проба с добавками рабочих растворов).

Операции измерений выполняют в последовательности, соответствующей руководству по эксплуатации соответствующей модели анализатора при значениях параметров, приведенных в таблицах «Параметры измерений» настоящей МВИ.

При регистрации вольтамперограмм параметры измерений, помеченные в таблицах значком «*»: значение диапазона тока, время очистки и время накопления могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации

соответствующей модели анализатора, т.к. они являются функцией концентрации элемента в пробе.

Например: при низких значениях массовой концентрации определяемых элементов возможно увеличение времени накопления (с последующим соответствующим увеличением времени электрохимической очистки измерительного электрода).

Изменение значений параметров измерений любого раствора серии требует обязательной повторной регистрации остальных растворов серии при вновь установленных значениях.

Для анализаторов АКВ-07МК и модели АКВ-07* в комплектации с компьютером параметры устанавливаются автоматически при выборе соответствующего пункта меню программного обеспечения.

Все вольтамперограммы, условия и параметры измерений выводятся на дисплей компьютера и записываются в системе сбора и обработки данных. Расчет массовой концентрации элемента в измеряемых растворах и пробах выполняет программа сбора и обработки данных после идентификации положения пиков каждого определяемого элемента в соответствии с ориентировочными значениями, приведенными в таблицах «Параметры измерений».

*Примечание. Для моделей анализаторов вольтамперометрических АКВ-07 в комплектации с самописцем соблюдают последовательность операций, приведенную в руководстве по эксплуатации, а параметры измерений устанавливают в соответствии с таблицами соответствующего раздела настоящей МВИ.

7.2.3.4 Проверка работоспособности анализатора.

а). Проверку работоспособности анализатора выполняют по рабочим растворам кадмия с массовой концентрацией 0,010 (А) и 0,020 (Б) мг/дм³.

б). Вольтамперограммы серии растворов (фоновый электролит и рабочих растворов кадмия) регистрируют, выполняя операции по 7.2.3.3 при одних и тех же параметрах измерений (таблица 3).

в). Относительная погрешность измеренного значения массовой концентрации раствора (А) не должна превышать 15%.

7.2.4 Отбор проб.

Отбор проб воздуха рабочей зоны по ГОСТ 12.1.005 с учетом требований ГН 2.2.5.686.

В патрон аспирационного устройства помещают по два фильтра АФА-ХА или АФА-ВП и аспирируют 150 л (дм³) воздуха с объемным расходом не более 20 дм³/мин; количество проб 4. Допускается объединение параллельных проб в одну.

При отборе проб составляют сопроводительный документ по утвержденной форме.

7.2.5 Подготовка проб

7.2.5.1 Подготовку к анализу двух проб аспирированного воздуха выполняют способом мокрой минерализации в герметично закрытых (способ 1) или в открытых (способ 2) системах.

Способ 1. Фильтры с пробой извлекают из пакета, обрезают края, помещают в реакционную емкость аналитического автоклава МКП-04 или МКП-05. Фильтры аккуратно смачивают несколькими каплями дистиллированной воды и добавляют 4-6 см³ концентрированной азотной кислоты и оставляют на 0,5-1 ч. Перед помещением в автоклав в реакционные емкости добавляют 1-2 см³ концентрированного пероксида водорода и выполняют операции в соответствии с руководством по эксплуатации автоклава.

Полученный раствор из реакционной емкости количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, смывая небольшими порциями бидистиллированной воды.

Способ 2. Фильтры с аспирированной пробой помещают в кварцевый стакан и добавляют 5 см³ концентрированной азотной кислоты ($d=1,37 \text{ г/см}^3$), оставляют на 0,5-1 ч, после чего добавляют 2,0 см³ пероксида водорода и оставляют на 30 мин. Стакан помещают на электрическую плитку с асбестовой сеткой или в программируемую печь типа ПДП-18 и нагревают до прекращения выделения бурых паров окислов азота. После охлаждения стакана его стенки обмывают 2,0 - 5,0 см³ бидистиллированной воды из пипетки и полученный раствор упаривают до «влажных солей». Остаток «влажных солей» в чашке должен иметь белый или светло-серый цвет. В противном случае остаток смачивают 1,0-1,5 см³ пероксида водорода и повторяют нагревание и упаривание до «влажных солей».

К остатку «влажных солей» после охлаждения добавляют 0,5 см³ концентрированной азотной кислоты, количественно переносят бидистиллированной водой в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки. Для улучшения растворения «влажных солей» чашку (или стакан) можно подогреть на водяной бане.

7.2.5.2 В случае, если содержание определяемого элемента в пробе, подготовленной для регистрации вольтамперограмм находится выше верхнего предела диапазона измерений пробу для регистрации вольтамперограмм соответствующего элемента разбавляют до требуемого уровня концентрации но не более, чем в 20 раз.

В случае если содержание определяемого элемента в подготовленной пробе находится ниже нижнего предела диапазона измерений допускается увеличение

объема аликвоты минерализованной пробы, или увеличение объема аспирируемого воздуха.

7.2.5.3 Подготовка растворов "холостого" опыта включает все операции по 7.2.5 кроме аспирации воздуха через фильтр.

7.3 Порядок измерений

7.3.1 Условия измерений по разделу 6.

7.3.2 Измерения массовой концентрации элементов выполняют «методом стандартных добавок»: добавками являются рабочие растворы с известной массовой концентрацией, приготовленные из исходных растворов.

Массовую концентрацию и объемы рабочих растворов (добавки) определяемого элемента подбирают для каждой пробы таким образом, чтобы после введения добавки высота аналитического пика на вольтамперограммах каждого элемента увеличивалась в 1,5 - 3 раза. При необходимости можно вводить по несколько добавок каждого элемента, при этом суммарный объем добавок не должен превышать 10% объема измеряемой пробы.

Примечание. Объемы, концентрация рабочих растворов, количество добавок регистрируются в программе анализаторов АВК-07 МК или АВК-07 в комплектации с компьютером; для анализаторов АВК-07 в комплектации с самописцем - в рабочем журнале.

7.3.3 В процессе работы обязательно выполняют периодическую проверку электрохимической ячейки на чистоту по 7.2.3.2.

В случае загрязнения ячейки очистку выполняют по 7.5.

7.4.1 Регистрация вольтамперограмм кадмия, свинца и таллия.

7.4.1.1 Регистрация вольтамперограмм раствора фоновых электролитов (фона).

В стеклоуглеродный тигель помещают 20 см³ раствора фоновых электролитов, закрепляют на подставке-держателе прибора и регистрируют вольтамперограммы кадмия, свинца и таллия по 7.2.3.3 при параметрах измерений в соответствии с таблицей 3.

7.4.1.2 Регистрация вольтамперограмм пробы.

В мерную пробирку вместимостью 20 см³ пипеткой помещают 5 см³ раствора пробы, подготовленной к измерениям по 7.2.5* и раствором фоновых электролитов доводят до конечного объема 20 см³. Раствор переносят в стеклоуглеродный тигель, закрепляют его на подставке-держателе и регистрируют вольтамперограммы кадмия, свинца, таллия по 7.4.1.1. Значения параметров измерений, приведенные в таблице 3 со

значком «*» (время очистки и время накопления, диапазон тока) могут быть изменены при регистрации вольтамперограмм в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора, при этом время электрохимической очистки измерительного электрода обязательно должно быть равно времени накопления.

*Примечание. Допускается концентрирование пробы, путем упаривания до «влажных солей» большей аликвоты минерализата, растворения их в 20 см³ фонового электролита.

Таблица 3 - Параметры измерений массовой концентрации кадмия, свинца и таллия.

Наименование элемента	Cd	Pb	Tl
Тип измерительного электрода	углеситаловый		
Направление развертки	Положительное		
Потенциал очистки электрода, В	0		
*Время очистки, с	60		
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/сек	50		
Потенциал накопления, В	- 1,3	- 1,3	- 1,3
Амплитуда развертки, В	1,4	1,4	1,4
*Время накопления, с	60		
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	- 0,7	- 0,4	- 0,5
*Диапазон тока для моделей: АКВ-07МК-1000х4; АКВ-07-100х4			
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50 мВ			

7.4.1.3 Регистрация вольтамперограмм пробы с добавками рабочих растворов кадмия, свинца, таллия.

После регистрации вольтамперограмм пробы в стеклоуглеродный тигель одноканальной пипеткой переменного объема вносят последовательно добавки рабочих растворов ионов кадмия, свинца и таллия и регистрируют вольтамперограммы по 7.4.1.2.

Объем добавки каждого рабочего раствора устанавливают экспериментально с учетом требований 7.3.2.

Идентифицируют положение аналитических пиков каждого определяемого элемента на вольтамперограммах в соответствии с ориентировочными значениями, приведенными в таблице 3.

Изменение значения какого-либо параметра при регистрации вольтамперограмм хотя бы одного из растворов серии 7.4.1.1-7.4.1.3 требует обязательного повторения измерений растворов всей серии для этого элемента при вновь установленных параметрах

7.4.2. Регистрация вольтамперограмм цинка в пробе.

В мерную пробирку вместимостью 20 см³ при помощи пипетки помещают 1 см³ раствора пробы, подготовленной к измерениям по 7.2.5, добавляют раствор фоновго электролита до метки, перемешивают. Полученный раствор переносят в стеклоуглеродный тигель, который закрепляют на подставке анализатора и выполняют операции по 7.2.3.3 при параметрах, приведенных в таблице 4.

Значения параметров измерений, помеченных в таблице значком «*» могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора.

Таблица 4- Параметры измерений массовой концентрации ионов цинка

Наименование элемента	Zn
Тип измерительного электрода	углесталовый
Направление развертки	Положительное
Потенциал очистки электрода, В	0
*Время очистки, с	60
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/сек	50
Потенциал накопления, В	- 1,3
Амплитуда развертки, В	1,4
*Время накопления, с	60
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	- 1,0
*Диапазон тока для моделей:	АКВ-07МК-1000х4; АКВ-07-100х4
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50 мВ	

7.4.2.2 Регистрация вольтамперограмм пробы с добавками рабочего раствора цинка.

После регистрации вольтамперограмм пробы по 7.4.2.1 в стеклоуглеродный тигель одноканальной пипеткой переменного объема вносят добавку рабочего раствора цинка, с учетом требований 7.3.2 и регистрируют вольтамперограммы по 7.4.2.1. Идентифицируют положение аналитических пиков цинка на вольтамперограммах в соответствии с ориентировочным значением, приведенным в таблице 4.

7.4.2.3 При изменении значений параметров измерений содержания цинка в пробе и/или пробе с добавкой обязательно повторение регистрации вольтамперограмм всей серии растворов 7.4.2.1-7.4.2.2 и раствора фоновго электролита 7.4.1.1 при вновь установленных параметрах.

7.4.3.1 Регистрация вольтамперограмм меди и висмута в пробе

Регистрацию вольтамперограмм выполняют после регистрации вольтамперограмм цинка в пробе с добавкой по 7.4.2.2 при параметрах, указанных в таблице 5. При этом значения параметров со значком «*» могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора.

Примечание. Допускается регистрация вольтамперограмм меди в отдельной разбавленной пробе минерализата по 7.5.2, разбавленной раствором фоновго электролита до конечного объема 20 см³.

7.4.3.2 Регистрация вольтамперограмм меди и висмута в пробе с добавками рабочих растворов.

После измерений по 7.4.3.1 в пробу одноканальной пипеткой переменного объема вводят добавки рабочих растворов меди и висмута, с учетом требований 7.3.2 и регистрируют вольтамперограммы по 7.4.3.1. Идентифицируют положение аналитических пиков меди и висмута на вольтамперограммах в соответствии с ориентировочными значениями, приведенными в таблице 5.

Примечание. Массовую концентрацию меди в присутствии цинка измеряют при соотношении содержания меди к цинку в пробе не более 1:2.

Таблица 5-Параметры измерений массовой концентрации ионов меди и висмута

Наименование элемента	Cu	Bi
Тип измерительного электрода	углеситаловый	
Направление развертки	Положительное	
Потенциал очистки электрода, В	0	
*Время очистки, с	60	
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/сек	50	
Потенциал накопления, В	- 0,9	- 0,9
Амплитуда развертки, В	1,10	1,10
*Время накопления, с	60	
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	- 0,05	-0,55
*Диапазон тока для моделей: АКВ-07МК-1000х4; АКВ-07-100х4		
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50мВ		

7.4.3.3 При изменении значений параметров измерений меди и висмута какого-либо раствора серии обязательно повторение регистрации вольтамперограмм растворов всей серии 7.4.3.1 -7.4.3.2, и раствора фоновго электролита 7.4.1.1 при вновь установленных значениях.

7.5 Очистка электродов.

По окончании работы:

вспомогательные и измерительный электроды тщательно промывают бидистиллированной водой;

-измерительный электрод очищают механически сухой фильтровальной бумагой, затем бумагой, смоченной спиртом этиловым. При необходимости измерительный электрод шлифуют окисью алюминия, затем промывают бидистиллированной водой и высушивают фильтровальной бумагой;

-электрод сравнения ополаскивают бидистиллированной водой и помещают в емкость с насыщенным раствором хлористого калия.

7.6 Регистрация результатов измерений

Результаты и параметры измерений каждой параллельной пробы (X_1 и X_2) записываются в системе сбора и обработки данных анализатора и могут быть выведены на дисплей и/или принтер, а также сформированы в отчеты.

7.7 Обработка результатов измерений

Обработку результатов измерений пробы (X_1 и X_2) и расчет массовой концентрации элемента в пробе $\bar{X}_{cp}$ выполняет система сбора и обработки данных анализатора. За результат анализа принимают среднее арифметическое значение из результатов двух параллельных измерений ($\bar{X}_{cp}$) при условии, что расхождение между X_1 и X_2 не превышает норматива контроля сходимости результатов параллельных измерений, значения которых приведены в таблице 6.

7.8 Нормативы оперативного контроля результатов измерений

Таблица 6 - Значения нормативов оперативного контроля

Наименование элемента	Диапазон массовой концентрации, мг/м ³	Нормативы оперативного контроля характеристик погрешности, % (P=0,95)	
		сходимость, d (n=2)	воспроизводимость, D (m=2)
Кадмий	0,005 ÷ 0,5 включ.	28	35
Свинец	0,001÷0,2 включ.	28	35
Таллий	0,005÷0,1 включ.	30	35
Цинк	0,02÷10 включ.	30	35
Медь	0,2÷50 включ.	26	35
Висмут	0,2÷5 включ.	30	35
Никель	0,0002÷0,5 включ.	30	35

Кобальт	0,005÷0,5 включ.	30	35
Железо	0,05÷50 включ.	17	35
Серебро	0,1÷10 включ.	22	35
Селен	0,05÷0,5 включ.	30	35
Мышьяк	0,005÷0,5 включ.	28	35
Сурьма	0,1÷10 включ.	28	35
Марганец	0,02÷20 включ.	30	35
Ртуть	0,001÷0,02включ.	22	35

Расхождение между результатами измерений двух параллельных определений по данной методике в одной лаборатории, одним оператором, с использованием одного и того же экземпляра анализатора, одних и тех же реактивов в одной серии измерений (норматив сходимости) и расхождение между результатами измерений одной и той же пробы, выполненных по данной методике в двух разных лабораториях (норматив воспроизводимости), не должно превышать значений, указанных в таблице 6.

7.9 Оформление результатов измерений

7.9.1 Массовую концентрацию элемента в пробе воздуха X , мг/м³, вычисляют по формуле:

$$X = \bar{X}_{\text{cp}} - X_0,$$

где X_0 – массовая концентрация элемента в «холостой» пробе.

Вычисление результатов измерений массовой концентрации элементов в воздухе (мг/м³) выполняют по формуле:

$$X = (a \cdot V / V_0) \cdot 1000$$

a – концентрация элемента в анализируемом растворе, мг/дм³;

V – объем раствора минерализата в ячейке (0,02 дм³);

V_0 – объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм³.

$$V_0 = V_t \cdot 273 \cdot P / (273 + t) \cdot 760$$

P – атмосферное давление при отборе пробы воздуха, мм рт.ст.

t – температура воздуха в месте отбора пробы,

V_t – объем пробы воздуха, дм³.

Результаты измерений представляют в виде:

$$(X \pm \Delta), \text{ мг/м}^3,$$

где Δ – границы абсолютной погрешности измерений, мг/м³

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = \delta \cdot \bar{X}_{\text{cp}} / 100$,

где δ - границы относительной погрешности измерений массовой концентрации анализируемого элемента в %, приведенные в таблице 1.

7.10 Контроль точности (погрешности) результатов измерений

Контроль точности результатов измерений (сходимости, воспроизводимости и погрешности) проводят согласно приложению А.

8. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛЕЗА.

8.1 Средства измерений, оборудование, реактивы

8.1.1 Анализатор вольтамперометрический АКВ по п.7.1.1

8.1.2 Государственный стандартный образец состава раствора ионов железа с аттестованным значением массовой концентрации ионов $1,0 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1%.

Например: ГСО раствора ионов железа 7766.

Допускается применение других ГСО раствора ионов железа с метрологическими характеристиками не хуже указанных. При отсутствии ГСО допускается использование растворов, приготовленных в соответствии с ГОСТ 4212.

8.1.3 Средства измерений, оборудование, реактивы по п.7.1.3-7.1.26

8.1.4 Триэтаноламин по ТУ 6-09-2502-77 ч.

8.1.5 Натрия гидроксид ГОСТ 4328, х.ч.

8.2 Порядок подготовки к измерениям по 7.2

8.2.1 Подготовка посуды по 7.2.1

8.2.2 Приготовление растворов

8.2.2.1 Приготовление раствора азотной кислоты концентрации 0,1М по 7.2.2.1.

8.2.2.2 Приготовление раствора ртути (II) азотнокислой концентрации 0,1М.
3,43 г ртути (II) азотнокислой взвешивают с погрешностью не более 0,01г, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и растворяют в 50 см^3 раствора азотной кислоты концентрации 0,1М. Содержимое мерной колбы доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в темноте.

8.2.2.3 Приготовление раствора фонового электролита. 30,0 гр. триэтаноламина и 8,0 гр. гидроксида натрия взвешивают с погрешностью не более 0,1г, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 , растворяют в 300 см^3 бидистиллированной воды, доводят до метки и тщательно перемешивают.

Примечание: содержание ионов железа в бидистиллированной воде, используемой для приготовления растворов, не должно превышать $0,01 \text{ мг/дм}^3$

8.2.2.4 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия (для заполнения электрода сравнения) по 7.2.2.5.

8.2.2.5 Приготовление рабочего раствора добавки с массовой концентрацией ионов железа 100 мг/дм³.

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан, 5,0 см³ раствора пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки тридистиллированной водой. Срок хранения 30 дней.

8.2.2.6 Все растворы хранят в посуде из боросиликатного стекла. Срок хранения растворов - 6 мес, кроме указанных в 8.2.2.5.

8.2.3 Подготовка анализатора к измерениям по 7.2.3.

Подготавливают анализатор и электрохимическую ячейку с углеситаловым электродом и проверяют работоспособность анализатора по 7.2.3.4

Проверяют чистоту электрохимической ячейки по рабочему раствору железа.

Операция проверки чистоты ячейки является обязательной и выполняется перед началом и периодически в процессе работы.

В стеклоглеродный тигель помещают пипеткой 20 см³ раствора фоновое электролита по 8.2.2.3, добавляют одноканальной пипеткой переменного объема 50 мкл раствора азотнокислой ртути концентрации 0,1М по 8.2.2.2.

При проверке чистоты ячейки регистрируют вольтамперограммы (1)-раствора фоновое электролита и вольтамперограммы (2)- раствора фоновое электролита с добавкой 20 мкл рабочего раствора ионов железа по 8.2.2.5, выполняя операции по 7.2.3.3 при параметрах, указанных в таблице 7.

Положение аналитических пиков железа на вольтамперограммах идентифицируют в соответствии с ориентировочным значением, приведенным в таблице 7. Отсутствие на вольтамперограммах (1) аналитического пика, соответствующего железу, свидетельствует о чистоте ячейки.

Таблица 7. Параметры измерений массовой концентрации ионов железа.

Наименование элемента	Fe
Тип рабочего электрода	углеситаловый
Направление развертки	отрицательное
Потенциал очистки электрода, В	- 1,7
Потенциал накопления, В	- 0,70
*Время накопления, с	60
Амплитуда развертки, В	1,0

Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	- 1,0
*Время очистки, с	60
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/сек	50
*Диапазон тока для моделей: АКВ-07МК 5000х1; АКВ-07-100х4; 10х1	
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50 мВ	

8.2.4 Отбор проб по 7.2.4.

8.2.5 Подготовка проб по 7.2.5

8.3 Порядок проведения измерений

8.3.1 Условия выполнения измерений по 6.

8.3.2 Измерения массовой концентрации железа выполняют «методом стандартных добавок» по 7.3.2 Добавкой является рабочий раствор ионов железа по 8.2.2.5.

8.4.1 Регистрация вольтамперограмм раствора фонового электролита.

В стеклоуглеродный тигель электрохимической ячейки помещают 20 см³ раствора фонового электролита, добавляют одноканальной пипеткой переменного объема 50 мкл раствора азотнокислой ртути концентрации 0,1М закрепляют на подставке-держателе прибора и регистрируют вольтамперограммы по 7.2.3.3 при параметрах, приведенных в таблице 7.

8.4.2 Регистрация вольтамперограмм пробы.

В мерную пробирку, вместимостью 20см³ пипеткой помещают 1 см³ раствора пробы, подготовленной по 7.2.5, добавляют до метки раствор фонового электролита, перемешивают и переносят в стеклоуглеродный тигель. В тигель с пробой одноканальной пипеткой переменного объема добавляют 50 мкл раствора азотнокислой ртути концентрации 0,1М, закрепляют на подставке-держателе прибора и регистрируют вольтамперограммы по 8.4.1.

Значения параметров измерений со значком «*» могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора, при этом время очистки измерительного электрода всегда должно соответствовать времени накопления.

8.4.3 Регистрация вольтамперограмм пробы с добавками рабочего раствора.

После регистрации вольтамперограмм пробы в стеклоуглеродный тигель одноканальной пипеткой переменного объема вносят добавку рабочего раствора ионов железа по 8.2.2.5 и регистрируют вольтамперограммы с учетом требований по 8.4.1.

Объем раствора устанавливают для каждой пробы экспериментально в соответствии с 7.3.2. Идентифицируют положение аналитического пика железа на вольтамперограммах в соответствии с ориентировочным значением, приведенным в таблице 7.

Изменение значения параметров измерений любого раствора серии 8.4.1-8.4.3 требует обязательной повторной регистрации вольтамперограмм остальных растворов серии при вновь установленных значениях.

8.5 Очистка электродов по 7.5

8.6 Регистрация результатов измерений по 7.6

8.7 Обработка результатов измерений по 7.7

8.8 Нормативы оперативного контроля результатов измерений по 7.8.

8.9 Оформление результатов измерений по 7.9

8.10 Контроль точности (погрешности) результатов измерений по 7.10

9. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕЛЕНА.

9.1 Средства измерений, оборудование, реактивы.

9.1.1 Анализатор вольтамперометрический АКВ по п.7.1.1

9.1.2 Государственный стандартный образец состава раствора ионов селена с аттестованным значением массовой концентрации ионов $1,0 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1%. Например ГСО раствора ионов селена 7779.

Допускается применение других ГСО ионов селена с метрологическими характеристиками не хуже указанных. При отсутствии ГСО допускается использование растворов, приготовленных в соответствии с ГОСТ 4212.

9.1.3 Средства измерений, оборудование, реактивы по 7.1.3-7.1.26

9.2 Порядок подготовки к проведению измерений по 7.2

9.2.1 Подготовка посуды по 7.2.1

9.2.2 Приготовление растворов

9.2.2.1 Приготовление раствора кислоты азотной концентрации 0,1М по 7.2.2.1

9.2.3.2 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации 1М по 7.2.2.2

9.2.2.3 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации 0,2 М

100 см^3 раствора соляной кислоты концентрации 1М вносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой

9.2.2.4 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия по 7.2.2.5

9.2.2.5 Приготовление раствора ртути (II) азотнокислой концентрации 0,01М по 7.2.2.3.

9.2.2.6 Приготовление раствора фоновых электролитов

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ пипеткой вносят 10 см³ раствора ртути (II) азотнокислой концентрации 0,01М и добавляют 500 см³ раствора соляной кислоты концентрации 0,2 М и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

9.2.2.7 Приготовление исходного раствора с массовой концентрацией ионов селена 100,0 мг/дм³.

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан, 5,0 см³ раствора пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой.

9.2.2.8 Приготовление рабочего раствора -добавки с массовой концентрацией ионов селена 10 мг/дм³.

Рабочий раствор ионов селена готовят разбавлением исходного раствора 9.2.2.7 бидистиллированной водой в соответствии с таблицей 8.

Таблица 8 - Приготовление рабочего раствора ионов селена

Концентрация исходного раствора, мг/дм ³	Объем исходного раствора, см ³	Объем мерной колбы, см ³	Концентрация рабочего раствора, мг/дм ³	Срок хранения
100	5	50	10	30 дней

9.2.2.8 Все растворы, кроме указанных в 9.2.2.8, хранят по 7.2.2.8.

9.2.3 Подготовка анализатора к измерениям по 7.2.3.

9.2.3.1 Работоспособность анализатора с установленным углеситаловым электродом проверяют по 7.2.3.4

9.2.3.2 Чистоту электрохимической ячейки проверяют по 7.2.3.2 по рабочему раствору селена.

Операция проверки чистоты ячейки является обязательной и выполняется перед началом работы и периодически в процессе работы.

В стеклоуглеродный тигель помещают пипеткой 20 см³ раствора фоновых электролитов по 9.2.2.6 и регистрируют вольтамперограммы (1), после чего одноканальной пипеткой переменного объема добавляют 20 мкл рабочего раствора ионов селена по 9.2.2.8 и регистрируют вольтамперограммы (2) по 7.2.3.3 при параметрах, указанных в таблице 9.

Таблица 9- Параметры измерений массовой концентрации ионов селена.

Наименование элемента	Se (+4)
Тип рабочего электрода	углеситаловый
Направление развертки	отрицательное
Потенциал очистки электрода, В	0
Потенциал накопления, В	- 0,3
*Время накопления, с	60 -300
Амплитуда развертки, В	1,0
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	- 0,6
*Время очистки, с	60
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/сек	50
Диапазон тока (для моделей) АКВ-07МК 1000х1; АКВ-07-100х4; 10х1	
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50 мВ	

Положение аналитического пика селена на вольтамперограммах идентифицируют в соответствии с ориентировочным значением, приведенным в таблице 9. Отсутствие на вольтамперограмме (1) аналитического пика, соответствующего селену, свидетельствует о чистоте ячейки.

9.2.4 Отбор проб по 7.2.4.

9.2.5 Подготовка проб

Пробу подготовленную по 7.2.5. объемом 1-2 см³ пипеткой переносят в фарфоровую чашку и упаривают до состояния «влажных солей», которые растворяют в 2-5 см³ раствора соляной кислоты концентрации 1М и нагревают на кипящей водяной бане 10-15 мин. Содержимое чашки после охлаждения раствором фоновго электролита количественно переносят в мерную пробирку вместимостью 20 см³ и доводят раствор до метки.

Допускается минерализация проб по МУК 4.1.075-96 в открытых системах: фильтры с пробой помещают в термостойкий стакан и фильтры равномерно смачивают 10 см³ смеси концентрированной соляной (d=1,19 г/ см³) и концентрированной азотной (d=1,37г/ см³) кислот, приготовленной в соотношении 3:1. Стакан нагревают на кипящей водяной бане в течение 15 мин, избегая бурного выделения окислов азота, после чего раствор упаривают до «влажных солей», которые растворяют в 2-5 см³ раствора соляной кислоты концентрации 1М и нагревают на кипящей водяной бане 10-15 мин. Содержимое стакана после охлаждения раствором фоновго электролита количественно переносят в мерную пробирку вместимостью 20 см³ и доводят раствор до метки.

Примечание. В случае, если содержание селена в пробе, подготовленной для регистрации вольтамперограмм находится выше верхнего предела диапазона

измерений, регламентированного в таблице 1, пробу для регистрации вольтамперограмм разбавляют до требуемого уровня концентрации.

В случае если содержание селена в подготовленной пробе находится ниже нижнего предела диапазона измерений (таблица 1), допускается увеличение объема аспирируемого воздуха.

9.3 Порядок измерений

9.3.1 Условия измерений по 6.

9.3.2 Измерения массовой концентрации селена выполняют «методом стандартных добавок» по 7.3.2. Добавкой является рабочий раствор ионов селена по 9.2.2.8.

9.4.1 Регистрация вольтамперограмм раствора фонового электролита.

В стеклоуглеродный тигель ячейки помещают 20см^3 раствора фонового электролита и регистрируют вольтамперограмму по 7.2.3.3 при параметрах, указанных в таблице 9.

9.4.2 Регистрация вольтамперограмм пробы.

Пробу, подготовленную по 9.2.5 полностью переносят в стеклоуглеродный тигель закрепляют его на подставке-держателе прибора и регистрируют вольтамперограммы по 9.4.1 при тех же параметрах измерений.

Значения параметров измерений, приведенные в таблице 9 со значком «*» могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора, при этом время очистки измерительного электрода всегда должно соответствовать времени накопления.

9.4.3 Регистрация вольтамперограмм пробы с добавками рабочего раствора селена.

После регистрации вольтамперограмм по 9.4.2 в стеклоуглеродный тигель одноканальной пипеткой переменного объема вносят добавку рабочего раствора ионов селена в соответствии с 7.3.2. и регистрируют вольтамперограммы по 9.4.2. Идентифицируют положение аналитического пика селена на вольтамперограммах в соответствии с ориентировочным значением, приведенным в таблице 9.

Изменение значения параметров измерений любого раствора серии 9.4.1-9.4.3 требует обязательной повторной регистрации вольтамперограмм остальных растворов серии при вновь установленных значениях.

9.5 Очистка электродов по 7.5

9.6 Регистрация результатов измерений по 7.6

9.7 Обработка результатов измерений по 7.7

9.8 Нормативы оперативного контроля по 7.8.

9.9 Оформление результатов измерений по 7.9

9.10 Контроль точности (погрешности) результатов измерений по 7.10

10. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА.

10.1 Средства измерений, оборудование, реактивы

10.1.1 Анализатор вольтамперометрический АКВ по п.7.1.1

10.1.2 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов никеля и кобальта с аттестованным значением массовой концентрации ионов $1,0 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1%.

Например: ГСО раствора ионов никеля 7785; ГСО раствора ионов кобальта 7784.

Допускается применение других ГСО растворов ионов никеля и кобальта с метрологическими характеристиками не хуже указанных. При отсутствии ГСО допускается использование растворов, приготовленных в соответствии с ГОСТ 4212.

10.1.3 Средства измерений, оборудование, реактивы по п.7.1.3-7.1.26

10.1.4 Диметилглиоксим х. ч. ГОСТ 5828.

10.1.5 Аммоний хлористый х. ч. ГОСТ 3773.

10.1.6 Аммиак водный х. ч., 25% ГОСТ 3760.

10.1.7 Бумага индикаторная универсальная pH 1-14.

10.2 Порядок подготовки к измерениям по 7.2

10.2.1 Подготовка посуды по 7.2.1

10.2.2 Приготовление растворов

10.2.2.1 Приготовление раствора кислоты азотной концентрации 0,1М по 7.2.2.1.

10.2.3.2 Приготовление раствора ртути (II) азотнокислой концентрации 0,1М по 8.2.2.2.

10.2.3.3 Приготовление раствора диметилглиоксима концентрации 1,0%

0,25 г диметилглиоксима взвешивают с погрешностью не более 0,01г, переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3 , растворяют в 20 см^3 этилового спирта, доводят раствор до метки спиртом и перемешивают.

10.2.3.4 Приготовление раствора фоновой электролиты pH 9 (хлоридно-аммиачного буфера)

11,0 г хлористого аммония взвешивают с погрешностью не более 0,1г переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 , растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды, пипеткой добавляют 5 см^3 25% раствора аммиака, доводят

содержимое колбы до метки бидистиллированной водой, перемешивают и по индикаторной бумаге проверяют pH буферного раствора. При необходимости буферный раствор подкисляют 10% раствором соляной кислоты или подщелачивают 10 % раствора аммиака до конечного значения pH 9.

10.2.2.5 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия (для заполнения электрода сравнения) по 7.2.2.5.

10.2.2.6 Приготовление исходных растворов ионов никеля и кобальта с массовой концентрацией 100,0 мг/дм³.

Исходные растворы ионов никеля и кобальта готовят отдельно. Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан, 5,0 см³ раствора переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой.

10.2.2.7 Приготовление рабочих растворов ионов с массовой концентрацией никеля 10,0 мг/дм³ и кобальта 10,0 мг/дм³.

Рабочие растворы готовят отдельно для каждого элемента разбавлением исходных растворов бидистиллированной водой в соответствии с таблицей 10.

Таблица 10 Приготовление рабочих растворов ионов никеля и кобальта

Концентрация исходного раствора, мг/дм ³	Объем исходного раствора, см ³	Объем мерной колбы, см ³	Концентрация рабочего раствора, мг/дм ³	Срок хранения
100	5	50	10,0	30 дней

10.2.2.7 Все растворы, кроме указанных в 10.2.2.7, хранят по 7.2.2.8.

10.2.3 Подготовка анализатора измерениям.

10.2.3.1 Подготавливают анализатор и электрохимическую ячейку с углеситаловым электродом, проверяют работоспособность анализатора по 7.2.3.4.

10.2.3.2 Проверка электрохимической ячейки

Проверка электрохимической ячейки на чистоту **является обязательной** и выполняют ее по рабочим растворам никеля и кобальта.

В стеклоуглеродный тигель помещают пипеткой 20 см³ раствора фонового электролита по 10.2.3.4 и регистрируют вольтамперограммы никеля и кобальта (1), выполняя операции по 7.2.3.2. Затем одноканальной пипеткой переменного объема добавляют по 20 мкл рабочих растворов ионов никеля и кобальта по 10.2.3.7 и регистрируют вольтамперограммы (2) при параметрах, указанных в таблице 11.

Таблица 11. Параметры измерений массовой концентрации ионов никеля

и кобальта.

Наименование элемента	Ni	Co
Тип рабочего электрода	углеситаловый	
Направление развертки	отрицательное	
Потенциал очистки электрода, В	- 1,8	
Потенциал накопления, В	- 0,6	- 0,85
*Время накопления, с	60	
Амплитуда развертки, В	0,7 –0,8	
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	-1,00 В	-1,10 В
*Время очистки, с	60	
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/сек	50	
*Диапазон тока (для моделей) АКВ-07МК-1000х4; 5000х1; АКВ-07-1000х4		
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50 мВ		

Положение аналитических пиков, соответствующих никелю и кобальту на вольтамперограммах (2) идентифицируют в соответствии с ориентировочными значениями, приведенными в таблице 11.

Отсутствие на вольтамперограммах (1) аналитических пиков никеля и кобальта, свидетельствует о чистоте ячейки.

10.2.4 Отбор проб по 7.2.4.

10.2.5 Подготовка проб

Пробу подготовленную по 7.2.5 объемом 25 см³ переносят в фарфоровую выпарительную чашку и упаривают до состояния «влажных солей», которые раствором фонового электролита количественно переносят в мерную пробирку вместимостью 20 см³ и доводят содержимое до метки.

В случае, если содержание определяемого элемента в пробе, подготовленной для регистрации вольтамперограмм находится выше верхнего предела диапазона измерений, регламентированного в таблице 1, пробу для регистрации вольтамперограмм соответствующего элемента разбавляют до требуемого уровня концентрации.

В случае если содержание определяемого элемента в подготовленной пробе находится ниже нижнего предела диапазона измерений (таблица 1), допускается увеличение объема аспирируемого воздуха.

10.3 Порядок проведения измерений

10.3.1 Условия выполнения измерений по 6.

10.3.2 Измерения массовой концентрации никеля и кобальта в одной пробе выполняют «методом стандартных добавок» по 7.3.2. Добавками являются рабочие растворы никеля и кобальта по 10.2.2.7

10.4.1 Регистрация вольтамперограмм раствора фоновых электролитов.

В стеклоуглеродный тигель помещают 20 см³ раствора фоновых электролитов, одноканальной пипеткой переменного объема добавляют 20 мкл раствора диметилглиоксима массовой концентрации 1% и 50 мкл раствора ртути (II) концентрации 0,1М, закрепляют тигель на подставке-держателе и регистрируют вольтамперограммы по 7.2.3.3. при параметрах, указанных в таблице 11 никеля, а затем кобальта.

10.4.2 Регистрация вольтамперограмм пробы.

Пробу, подготовленную по 10.2.5, переносят в стеклоуглеродный тигель и одноканальной пипеткой переменного объема добавляют сначала 20 мкл раствора диметилглиоксима концентрации 1%, а затем 50 мкл раствора ртути (II) концентрации 0,1М. Тигель закрепляют на подставке-держателе и регистрируют вольтамперограммы по 10.4.1 при тех же значениях параметров.

Значения параметров измерений со значком «*» могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора, при этом время очистки измерительного электрода всегда должно соответствовать времени накопления.

10.4.3 Регистрация вольтамперограмм пробы с добавками.

После регистрации вольтамперограмм пробы в стеклоуглеродный тигель с пробой одноканальной пипеткой переменного объема вносят добавки рабочих растворов ионов никеля и кобальта с учетом требований 7.3.2 и регистрируют вольтамперограммы по 10.4.2. Идентифицируют положение аналитических пиков каждого определяемого элемента на вольтамперограммах в соответствии с ориентировочными значениями, приведенными в таблице 11.

Изменение значения параметров измерений никеля или кобальта любого раствора серии 10.4.1-10.4.3 требует обязательной повторной регистрации вольтамперограмм остальных растворов серии при вновь установленных значениях.

10.5 Очистка электродов по 7.5

10.6 Регистрация результатов измерений по 7.6

10.7 Обработка результатов измерений по 7.7

10.8 Нормативы оперативного контроля по 7.8.

10.9 Оформление результатов измерений по 7.9

10.10 Контроль точности (погрешности) результатов измерений по 7.10

11. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРЕБРА.

11.1 Средства измерений, оборудование, реактивы

11.1.1 Анализатор вольтамперометрический АКВ по п.7.1.1

11.1.2 Государственный стандартный образец состава раствора ионов серебра (только в форме азотнокислого серебра) с аттестованным значением массовой концентрации $0,1 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1%. Например: ГСО раствора ионов серебра 7784.

Допускается применение других ГСО раствора ионов серебра (AgNO_3) с метрологическими характеристиками не хуже указанных. При отсутствии ГСО допускается использование растворов, приготовленных в соответствии с ГОСТ 4212.

11.1.3 Средства измерений, оборудование, реактивы по п.7.1.3-7.1.25

11.1.4 Калий азотнокислый по ГОСТ 4217

11.2 Порядок подготовки к измерениям по 7.2

11.2.1 Подготовка посуды по 7.2.1

11.2.2 Приготовление растворов

11.2.2.1 Приготовление раствора фоновых электролитов - раствора азотнокислого калия концентрации $0,1 \text{ М}$.

$10,1 \text{ г}$ азотнокислого калия взвешивают с погрешностью не более $0,1 \text{ г}$, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 , растворяют в бидистиллированной воде, доводят раствор до метки бидистиллированной и перемешивают.

11.2.2.2 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия по 7.2.2.5.

11.2.2.3 Приготовление рабочего раствора ионов серебра с массовой концентрацией $10,0 \text{ мг/дм}^3$.

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан, $5,0 \text{ см}^3$ раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой.

11.2.2.4 Все растворы хранят по 7.2.2.8.

11.2.3. Подготовка анализатора к измерениям по 7.2.3.

11.2.3.1 Проверяют работоспособность анализатора с установленным углесталовым электродом по рабочим растворам ионов кадмия по 7.2.3.4

11.2.3.2 Проверка электрохимической ячейки

Проверяют чистоту электрохимической ячейки по 7.2.3.2 по рабочему раствору серебра. **Операция проверки чистоты ячейки является обязательной и выполняется перед началом работы и периодически в процессе работы.**

В стеклоуглеродный тигель помещают пипеткой 20 см³ раствора фонового электролита по 11.2.2.1 и регистрируют вольтамперограммы (1) по 7.2.3.3 при параметрах, указанных в таблице 12. Затем одноканальной пипеткой переменного объема в стеклоуглеродный тигель добавляют 20 мкл рабочего раствора ионов серебра по 11.2.2.3 и регистрируют вольтамперограммы (2). Идентифицируют положение аналитического пика серебра на вольтамперограммах в соответствии с ориентировочным значением, приведенным в таблице 12.

Отсутствие на вольтамперограммах (1) аналитических пиков, соответствующих серебру, свидетельствует о чистоте ячейки.

11.2.4 Отбор проб по 7.2.4.

11.2.5 Подготовка проб по 7.2.5

11.3 Порядок проведения измерений

11.3.1 Условия выполнения измерений по разделу 6.

11.3.2 Измерения массовой концентрации серебра выполняют «методом стандартных добавок» по 7.3.2. Добавками являются рабочий раствор ионов серебра по 11.2.2.3.

11.4.1 Регистрация вольтамперограмм раствора фонового электролита.

В стеклоуглеродный тигель помещают 20 см³ раствора фонового электролита, закрепляют на подставке-держателе и регистрируют вольтамперограммы по 7.2.3.3. при параметрах измерений, указанных в таблице 12

Таблица 12 - Параметры измерений массовой концентрации ионов серебра.

Наименование элемента	Ag
Тип измерительного электрода	углеситаловый
Направление развертки	положительное
Потенциал очистки электрода, В	+ 0,6
*Время очистки, с	60
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/сек	50
Потенциал накопления, В	-0,3
*Время накопления, с	60-300
Амплитуда развертки, В	1,0

Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	0,3 ±0,05
*Диапазон тока (для моделей): АКВ-07МК-100х1 ÷ 1000х4; АКВ-07-100х4; 10х1	
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50 мВ	
Регистрацию вольтамперограмм растворов всей серии выполняют при температуре раствора в стеклоглеродном тигле не ниже 22-25⁰ С	

11.4.2 Регистрация вольтамперограмм пробы.

В мерную пробирку, вместимостью 20см³ пипеткой помещают 2-5 см³ минерализата, подготовленного по 7.2.5, добавляют до метки раствор фонового электролита, перемешивают и переносят полностью в стеклоглеродный тигель, который закрепляют на подставке-держателе прибора и регистрируют вольтамперограммы по 11.4.1 при тех же значениях параметров.

Значения параметров измерений, приведенные в таблице 12 со значком «*» могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора, при этом время очистки измерительного электрода всегда должно соответствовать времени накопления.

Примечание. В случае, если содержание серебра в пробе, подготовленной для регистрации вольтамперограмм находится выше верхнего предела диапазона измерений, регламентированного в таблице 1, пробу для регистрации вольтамперограмм разбавляют до требуемого уровня концентрации.

В случае если содержание определяемого элемента в подготовленной пробе находится ниже нижнего предела диапазона измерений (таблица 1), допускается увеличение объема аспирируемого воздуха.

11.4.3 Регистрация вольтамперограмм пробы с добавками.

После регистрации вольтамперограмм пробы в тигель с пробой одноканальной пипеткой переменного объема вносят добавку рабочего раствора ионов серебра с учетом требований 7.3.2 и регистрируют вольтамперограммы при параметрах по 11.4.2. Идентифицируют положение аналитических пиков определяемого элемента на вольтамперограммах в соответствии с ориентировочным значением, приведенным в таблице 12.

Изменение значения параметров измерений любого раствора серии 11.4.1-11.4.3 требует обязательной повторной регистрации вольтамперограмм остальных растворов серии при вновь установленных значениях.

11.5 Очистка электродов по 7.5

11.6 Регистрация результатов измерений по 7.6

11.7 Обработка результатов измерений по 7.7

11.8 Нормативы оперативного контроля по 7.8.

11.9 Правила оформления результатов измерений по 7.9

11.10 Контроль точности (погрешности) результатов измерений по 7.10

12. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЫШЬЯКА И СУРЬМЫ.

12.1 Средства измерений, оборудование, реактивы

12.1.1 Анализатор вольтамперометрический АКВ по п.7.1.1

12.1.2 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов мышьяка с аттестованным значением массовой концентрации $0,1 \text{ мг/см}^3$ и ионов сурьмы с аттестованным значением массовой концентрации $1,0 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1%.

Например: ГСО раствора ионов мышьяка 7344; ГСО раствора ионов сурьмы 6079.

Допускается применение других ГСО раствора ионов мышьяка и сурьмы с метрологическими характеристиками не хуже указанных. При отсутствии ГСО допускается использование растворов, приготовленных в соответствии с ГОСТ 4212.

12.1.3 Средства измерений, оборудование, реактивы по п.7.1.3-7.1.25

12.1.4 Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841, чда.

12.1.5 Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N' N' -тетрауксусной кислоты 2- водная (трилон Б) по ГОСТ 10652 или по ТУ 6-09-2540-72, х.ч. или по ТУ 6-09-2540-72, х.ч.,

Примечание Все реактивы должны быть квалификации ос.ч или х.ч

12.2 Порядок подготовки к измерениям по 7.2

12.2.1 Подготовка посуды по 7.2.1

12.2.2 Приготовление растворов

12.2.2.1 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации 2 М

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 наливают немного бидистиллированной воды и осторожно приливают 165 см^3 концентрированной соляной кислоты ($d = 1,185 \text{ г/см}^3$). Раствор перемешивают и после охлаждения доводят до метки бидистиллированной водой.

12.2.2.2 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации 1 М по 7.2.2.2.

12.2.2.3 Приготовление насыщенного раствора гидразина сернокислого.

В стакан, емкостью 200 см³ цилиндром наливают 100 см³ бидистиллированной воды, добавляют пипеткой 1 см³ концентрированной серной кислоты ($d=1,83 \text{ г/см}^3$) и перемешивают. В полученный раствор добавляют небольшими порциями гидразин сернокислый, растворяя его до получения насыщенного раствора.

12.2.2.4 Приготовление 0,1 М раствора трилона Б

9,3 г соли динатриевой этилендиамина-N,N,N' N' -тетрауксусной кислоты 2- водной (трилона Б) взвешивают с погрешностью не более 0,1г, помещают мерную колбу вместимостью 250 см³ и растворяют в бидистиллированной воде, после чего содержимое колбы доводят до метки и перемешивают.

12.2.2.5 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия (для заполнения электрода сравнения) по 7.2.2.5.

12.2.2.6 Приготовление исходного раствора ионов сурьмы с массовой концентрацией 100,0 мг/дм³.

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан, 5,0 см³ раствора пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой.

12.2.2.7 Приготовление рабочего раствора ионов мышьяка с массовой концентрацией 10,0 мг/дм³.

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан; 5,0 см³ раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки насыщенным раствором гидразина сернокислого, приготовленного по 12.2.2.3. **Перед применением раствор выдерживают не менее суток.** Срок хранения – 30 дней.

12.2.2.8 Приготовление рабочего раствора ионов сурьмы с массовой концентрацией 10,0 мг/дм³.

5 см³ исходного раствора ионов сурьмы по 12.2.2.6 пипеткой помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки насыщенным раствором гидразина сернокислого, приготовленного по 12.2.2.3. **Перед применением раствор выдерживают не менее суток.** Срок хранения – 30 дней.

12.2.2.9 Все растворы, кроме указанных в п.п. 12.2.2.6-12.2.2.7, хранят по 7.2.2.8.

12.2.3 Подготовка анализатора к измерениям

Анализатор и электрохимическую ячейку (с установленными измерительным электродом АКУ-2, электродом сравнения, заполненным насыщенным раствором хлористого калия за 48 часов до начала работы и вспомогательным электродом-стеклоуглеродным тиглем) подготавливают к работе в соответствии с руководством по

эксплуатации прибора, проверяют чистоту электрохимической ячейки и работоспособность анализатора.

Категорически запрещается включать электрохимическую ячейку и выполнять измерения при отсутствии или неисправности электрода сравнения!

12.2.3.1 Работоспособность анализатора проверяют с установленным углеситаловым электродом по растворам ионов кадмия по 7.2.3.4

12.2.3.2 Проверка электрохимической ячейки.

Проверку чистоты электрохимической ячейки на отсутствие загрязнения мышьяком и сурьмой выполняют при установленном в ячейку золотом измерительном электроде АКУ-2.

Проверка чистоты ячейки является обязательной и выполняется перед началом работы и периодически в процессе работы.

Приготовление раствора для регистрации фона выполняют перед началом работ. В фарфоровую чашку пипеткой помещают 1-5 см³ бидистиллированной воды, добавляют 2 см³ раствора гидразина сернокислого по 12.2.2.3, перемешивают стеклянной палочкой и нагревают на электроплитке с закрытой спиралью до удаления паров серной кислоты. После охлаждения содержимое чашки растворяют в 1 см³ раствора соляной кислоты концентрации 1М и добавляют 1 см³ раствора трилона Б, приготовленного по 12.2.2.4, тщательно перемешивают и количественно переносят бидистиллированной водой в мерную пробирку вместимостью 20 см³. Полученный раствор переносят в стеклоуглеродный тигель и регистрируют вольтамперограммы (1) по 7.2.3.3 при параметрах, указанных в таблице 13.

Таблица 13 - Параметры измерений массовой концентрации ионов мышьяка и сурьмы

Наименование элемента	As	Sb
Тип измерительного электрода	золотой	
Направление развертки	Положительное	
Потенциал очистки электрода, В	+ 1,7	
*Время очистки, с	60	
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/сек	50	
Потенциал накопления, В	- 05	- 0,5
*Время накопления, с	60-300	
Амплитуда развертки, В	1,0	
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	0,15	0,10
*Диапазон тока для моделей: АКВ-07МК-100х1; АКВ-07МК-100х1		
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50 мВ		

Затем в стеклоуглеродный тигель одноканальной пипеткой переменного объема добавляют по 20 мкл рабочих растворов ионов мышьяка и сурьмы, регистрируют вольтамперограммы (2). Идентифицируют положение аналитических пиков определяемых элементов на вольтамперограммах в соответствии с ориентировочными значениями, приведенными в таблице 13.

Отсутствие на вольтамперограммах (1) аналитических пиков, соответствующих мышьяку и сурьме, свидетельствует о чистоте ячейки.

12.2.4 Отбор проб по 7.2.4.

12.2.5 Подготовка проб

12.2.5.1 Раствор минерализованной пробы по 7.2.5 (способ 1) объемом 2-5 см³ пипеткой переносят в фарфоровую чашку и осторожно упаривают до состояния «влажных солей». Остаток «влажных солей» равномерно смачивают 3 каплями концентрированной серной кислоты, добавляют 0,1 г гидразина сернокислого, перемешивают стеклянной палочкой и нагревают на электроплитке с закрытой спиралью до удаления паров серной кислоты. После охлаждения «влажные соли» растворяют в 1 см³ раствора соляной кислоты концентрации 1М, добавляют 1 см³ раствора динатриевой соли этилендиамина-N,N,N' N' -тетрауксусной кислоты 2- водной (трилона Б) концентрации 0,1 М, тщательно перемешивают и количественно переносят бидистиллированной водой в мерную пробирку вместимостью 20 см³. Содержимое пробирки доводят до метки бидистиллированной водой.

Допускается минерализация проб по МУК 4.1.075-96.

При определении мышьяка: фильтры с аспирированной пробой помещают в термостойкий стакан, пипеткой добавляют 8 см³ водного раствора аммиака концентрации 12% и 1 см³ раствора пероксида водорода концентрации 10% и оставляют на 10 мин, помешивая периодически содержимое стакана стеклянной палочкой. Полученный раствор, отжимая палочкой фильтры, количественно переносят в выпарительную чашку, промывая стакан и фильтр дважды 2-3 см³ раствора аммиака и несколько раз бидистиллированной водой, каждый раз тщательно отжимая фильтр, Полученный раствор осторожно упаривают на водяной бане до состояния «влажных солей», которые количественно переносят раствором фонового электролита в мерную колбу, вместимостью 50 см³.

б) При определении сурьмы фильтр с аспирированной пробой помещают в термостойкий стакан, смачивают фильтр 2-3 каплями спирта этилового, заливают 10 см³ раствором концентрированной соляной кислоты, разбавленной бидистиллированной водой в соотношении 1:1 и оставляют на 15-20 минут, помешивая периодически содержимое стакана стеклянной палочкой. Полученный раствор,

отжимая палочкой фильтры, количественно переносят в выпарительную чашку, дважды промывая стакан и фильтр 5 см³ раствора соляной кислоты и несколько раз бидистиллированной водой, каждый раз тщательно отжимая фильтр. Содержимое выпарительной чашки осторожно упаривают на водяной бане до состояния «влажных солей», которые количественно переносят раствором фонового электролита в мерную колбу, вместимостью 50 см³.

Примечание. В случае, если содержание определяемого элемента в пробе, подготовленной для регистрации вольтамперограмм находится выше верхнего предела диапазона измерений пробу для регистрации вольтамперограмм соответствующего элемента разбавляют до требуемого уровня концентрации.

В случае, если содержание определяемого элемента в подготовленной пробе находится ниже нижнего предела диапазона измерений допускается увеличение объема аспирируемого воздуха.

12.2.5.3 Подготовка растворов "холостого" опыта включает все операции по подготовке пробы к измерениям, кроме аспирации воздуха.

12.3 Порядок проведения измерений

12.3.1 Условия выполнения измерений по разделу 6.

12.3.2. Измерения массовой концентрации ионов мышьяка и сурьмы в пробах подготовленных к измерениям выполняют «методом стандартных добавок»: добавками являются рабочие растворы ионов мышьяка и сурьмы. Аналитические сигналы ионов мышьяка и сурьмы регистрируются на одной вольтамперограмме. Идентифицируют положение аналитических пиков каждого элемента на вольтамперограммах в соответствии с ориентировочными значениями, приведенными в таблице 13.

В процессе работы перед регистрацией вольтамперограмм каждой серии растворов рекомендуется проверять чистоту электрохимической ячейки. При регистрации вольтамперограмм следующей серии растворов рекомендуется проводить очистку электродов.

12.4.1 Регистрация вольтамперограмм раствора фона.

Раствор фона для регистрации вольтамперограмм готовят по 12.2.3.3 и помещают его в стеклоуглеродный тигель. Регистрируют вольтамперограммы по 7.2.3.3 при параметрах измерений в соответствии с таблицей 13.

12.4.2 Регистрация вольтамперограмм раствора пробы.

В стеклоуглеродный тигель переносят пробу, подготовленную к измерениям по 12.2.5.2 и регистрируют вольтамперограммы по 12.4.1 при тех же параметрах измерений.

12.4.3 Регистрация вольтамперограмм пробы с добавками

После регистрации вольтамперограмм пробы по 12.4.2 в стеклоуглеродный тигель одноканальной пипеткой переменного объема последовательно вносят рабочие растворы ионов мышьяка и сурьмы с учетом требований 7.3.2 и регистрируют вольтамперограммы по 12.4.2 при тех же параметрах. Идентифицируют положение аналитических пиков определяемых элементов на вольтамперограммах в соответствии с ориентировочными значениями, приведенными в таблице 13.

Изменение значения параметров измерений любого раствора серии 12.4.1-12.4.3 требует обязательной повторной регистрации вольтамперограмм остальных растворов серии при вновь установленных значениях.

12.5 Очистка электродов включает

- электрохимическую очистку после регистрации каждой вольтамперограммы;
- очистку раствором соляной кислоты концентрации 2М;
- механическую очистку торца электродов острым лезвием бритвы,

12.6 Регистрация результатов измерений по 7.6

12.7 Обработка результатов измерений по 7.7

12.8 Нормативы оперативного контроля по 7.8.

12.9 Оформление результатов измерений по 7.9

12.10 Контроль точности (погрешности) результатов измерений по 7.10

13. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ.

13.1 Средства измерений, оборудование, реактивы

13.1.1 Анализатор вольтамперометрический АКВ по п.7.1.1

13.1.2 Государственные стандартные образцы состава раствора ионов ртути с аттестованным значением массовой концентрации $1,0 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1%.

Например: ГСО раствора ионов ртути 7343.

Допускается применение других ГСО раствора ионов ртути с метрологическими характеристиками не хуже указанных. При отсутствии ГСО допускается использование растворов, приготовленных в соответствии с ГОСТ 4212.

13.1.3 Средства измерений, оборудование, реактивы по п.7.1.3-7.1.25

13.1.4 Кислота хлорная, х.ч. по ТУ6-09-2878

13.2 Порядок подготовки к измерениям по 7.2

При измерении массовой концентрации ртути к чистоте посуды предъявляются высокие требования. Рекомендуется иметь отдельный комплект посуды.

13.2.1 Приготовление растворов

13.2.1.1 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации 0,1М

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ вносят 8,5 см³ концентрированной ($d = 1,185 \text{ г/см}^3$) соляной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

13.2.1.2 Приготовление раствора фоновго электролита

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ вносят 10 см³ хлорной кислоты ($d=1,50-1,51 \text{ г/см}^3$) и 30 см³ 0,1М соляной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

13.2.1.3 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия по 7.2.2.5.

13.2.1.4 Приготовление исходного раствора ионов ртути с массовой концентрацией ионов ртути 100,0 мг/дм³

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан, 5,0 см³ раствора пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой.

13.2.1.5 Приготовление рабочих растворов ионов ртути массовой концентрацией 0, 1-10,0 мг/дм³

Рабочий раствор с массовой концентрацией 10 мг/дм³ готовят разбавлением исходного раствора бидистиллированной водой, остальные рабочие растворы готовят методом последовательного разбавления раствором фоновго электролита в соответствии с таблицей 14.

Таблица 14 - Приготовление рабочих растворов ионов ртути.

Концентрация исходного раствора, мг/дм ³	Объем исходного раствора, см ³	Объем мерной колбы, см ³	Концентрация рабочего раствора, мг/дм ³	Срок хранения
100	5	50	10,0	30 дней
10	5	50	1,0*	Готовят в день определения
1	5	50	0,1*	

* растворы, наиболее часто используемые для добавок.

13.2.1.6 Все растворы хранят по 7.2.2.8.

13.2.3 Подготовка анализатора к измерениям

13.2.3.1 Анализатор и электрохимическую ячейку с установленным измерительным золотым электродом готовят к работе по 12.2.3

Примечание. Для анализа проб на содержание ртути рекомендуется использовать отдельный комплект электродов (вспомогательного, измерительного и сравнения).

13.2.3.2 Проверка электрохимической ячейки.

В стеклоуглеродный тигель помещают пипеткой 20 см³ раствора фонового электролита по 13.2.1.2 и регистрируют вольтамперограммы (1) по 7.2.3.3 при параметрах измерений в соответствии с таблицей 15.

Таблица 15 - Параметры измерений массовой концентрации ионов ртути

Наименование элемента	Hg
Тип измерительного электрода	золотой
Направление развертки	положительное
Потенциал очистки электрода, В	+ 1,7
*Время очистки, с	60
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/сек	50
Потенциал накопления, В	- 0,25
*Время накопления, с	60-300
Амплитуда развертки, В	1,25
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	0,7
*Диапазон тока (для моделей) АКВ-07МК - 1000х2; АКВ-07 - 1х1	
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50 мВ	

Затем в стеклоуглеродный тигель одноканальной пипеткой переменного объема добавляют 20 мкл рабочего раствора ионов ртути массовой концентрации 1 или 10 мг/дм³, регистрируют вольтамперограммы (2). Идентифицируют положение аналитического пика ртути на вольтамперограммах в соответствии с ориентировочным значением, приведенным в таблице 15.

Отсутствие на вольтамперограммах (1) аналитического пика, соответствующих ртути, свидетельствует о чистоте ячейки.

Проверка чистоты ячейки является обязательной операцией при измерении массовой концентрации ртути и выполняется перед началом работы и перед началом измерений каждой серии.

13.2.4 Отбор проб по 7.2.4.

Отбор проб воздуха рабочей зоны по ГОСТ 12.1.005 с учетом требований ГН 2.2.5.686.

Аспирируют 500 л (дм³) воздуха с объемным расходом не более 20 дм³/мин

через два последовательно соединенных поглотительных прибора, содержащих по 5 см³ поглотительного раствора.

При отборе проб составляют сопроводительный документ по утвержденной форме.

13.2.5 Подготовка проб

13.2.5.1 Из каждого поглотительного раствора пипеткой отбирают по 2 см³ и помещают их в реакционную емкость аналитического автоклава и минерализуют по 7.2.5 (способ 1). Готовят две параллельных пробы.

13.2.5.2 Полученный минерализат количественно переносят в фарфоровую чашку и осторожно упаривают до состояния «влажных солей». Остаток «влажных солей» раствором фонового электролита количественно переносят в мерную пробирку вместимостью 20 см³ и доводят до метки.

В случае, если содержание ртути в пробе, подготовленной для регистрации вольтамперограмм находится выше верхнего предела диапазона измерений пробу для регистрации вольтамперограмм разбавляют до требуемого уровня концентрации.

В случае если содержание ртути в подготовленной пробе находится ниже нижнего предела диапазона измерений допускается увеличение объема аспирируемого воздуха.

13.3 Порядок измерений

13.3.1 Условия измерений по разделу 6.

13.3.2. Измерения массовой концентрации ионов ртути в пробах подготовленных к измерениям выполняют «методом стандартных добавок»: добавками являются рабочие растворы ионов ртути.

Перед регистрацией вольтамперограмм каждой серии растворов проверяют чистоту электрохимической ячейки и при необходимости проводят очистку электродов по 12.5.

13.4.1 Регистрация вольтамперограмм раствора фонового электролита.

В стеклоуглеродный тигель ячейки помещают 20 см³ раствора фонового электролита по 13.2.1.2 и регистрируют вольтамперограммы по 7.2.3.3 при параметрах измерений в соответствии с таблицей 15.

13.4.2 Регистрация вольтамперограмм пробы

В стеклоуглеродный тигель помещают 20 см³ раствора пробы, подготовленной к измерениям по 13.2.4 и выполняют регистрируют вольтамперограммы по 13.4.1 при тех же параметрах.

Примечание. Время накопления (и соответственно время очистки) может быть увеличено до 900с.

13.4.3 Регистрация вольтамперограмм пробы с добавками

После регистрации вольтамперограммы пробы по 13.4.2. в стеклоуглеродный тигель вносят одноканальной пипеткой переменного объема рабочий раствор ионов ртути с учетом требований 7.3.2 и регистрируют вольтамперограммы по 13.4.2. Идентифицируют положение аналитического пика ртути на вольтамперограммах в соответствии с ориентировочным значением, приведенным в таблице 15.

Изменение значения параметров измерений любого раствора серии 13.4.1-13.4.3 требует обязательной повторной регистрации остальных растворов серии при вновь установленных значениях.

Перед измерением последующей пробы обязательна тщательная очистка измерительного электрода.

13.5 Очистка электродов по 12.5.

В случае, если после выполнения операций по очистке по 12.5 не улучшают чувствительности измерительного электрода выполняют дополнительную очистку, заливая концентрированной азотной кислотой стеклоуглеродный тигель и измерительный (золотой) электрод на 3 мин, после чего их тщательно отмывают водопроводной водой и многократно споласкивают бидистиллированной. Операции выполняют в вытяжном шкафу.

13.6 Регистрация результатов измерений по 7.6

13.7 Обработка результатов измерений по 7.7

13.8 Нормативы оперативного контроля по 7.8.

13.9 Правила оформления результатов измерений по 7.9

13.10 Контроль точности (погрешности) результатов измерений по 7.10

14. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МАРГАНЦА.

14.1 Средства измерений, оборудование, реактивы

14.1.1 Анализатор вольтамперометрический АКВ по п.7.1.1

14.1.2 Государственные стандартные образцы состава раствора ионов марганца с аттестованным значением массовой концентрации $1,0 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1%.

Например: ГСО раствора ионов марганца 7762.

Допускается применение других ГСО ионов марганца с метрологическими характеристиками не хуже указанных. При отсутствии ГСО допускается использование растворов, приготовленных в соответствии с ГОСТ 4212.

14.1.3 Средства измерений, оборудование, реактивы по п.7.1.3-7.1.25

14.1.4 Калия гидроокись, ГОСТ 24363 , х.ч.

14.1.5 Кислота лимонная, ГОСТ 3652, х.ч.

14.2 Порядок подготовки к измерениям по 7.2

14.2.1 Подготовка посуды по 7.2.1

14.2.2 Приготовление растворов

14.2.2.1 Приготовление раствора фоновое электролита -2N раствора гидроокиси калия.

22,4 г гидроокиси калия взвешивают с погрешностью не более 0,1г, помещают в фарфоровый стакан вместимостью 400 см³ и растворяют в 100 см³ бидистиллированной воды. После охлаждения содержимое стакана переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

14.2.2.2 Приготовление раствора кислоты лимонной концентрации 10%

20,0 г кислоты лимонной (безводной) взвешивают с погрешностью не более 0,1г, помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³ и растворяют в бидистиллированной воде. Содержимое колбы доводят до метки и перемешивают.

14.2.2.3 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия по 7.2.2.5.

14.2.1.4 Приготовление исходного раствора ионов марганца массовой концентрации 100,0 мг/дм³

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан, 5,0 см³ раствора пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой.

14.2.2.5 Приготовление рабочего раствора ионов марганца.

Раствор с массовой концентрацией 10,0 мг/дм³ готовят разбавлением исходного раствора бидистиллированной водой. Массовая концентрация, объем, сроки хранения растворов и вместимость мерных колб приведены в таблице 16.

Таблица 16 - Приготовление рабочего раствора ионов марганца.

Концентрация исходного раствора, мг/дм ³	Объем исходного раствора, см ³	Объем мерной колбы, см ³	Концентрация рабочего раствора, мг/дм ³	Срок хранения
100	5	50	10,0	30 дней

14.2.2.6 Все растворы, кроме указанных в п.14.2.2.5, хранят по 7.2.2.8.

14.2.3 Подготовка анализатора

14.2.3.1 Анализатор и электрохимическую ячейку с установленным измерительным золотым электродом готовят к работе по 12.2.3.

14.2.3.2 Проверка электрохимической ячейки

Приготовление раствора фона для проверки чистоты электрохимической ячейки: в мерную пробирку, вместимостью 20 см³ пипеткой помещают 5 см³ раствора фонового электролита по 14.2.2.1, добавляют 5 см³ раствора лимонной кислоты, приготовленной по 14.2.2.2, доводят до метки бидистиллированной водой перемешивают и переносят в стеклоуглеродный тигель.

Регистрируют вольтамперограммы (1) по 7.2.3.2 при параметрах измерений в соответствии с таблицей 17.

Затем в стеклоуглеродный тигель одноканальной пипеткой переменного объема добавляют 20 мкл рабочего раствора ионов марганца и регистрируют вольтамперограммы (2). Идентифицируют положение аналитического пика марганца на вольтамперограммах в соответствии с ориентировочным значением, приведенным в таблице 17.

Наименование элемента	Mn
Тип измерительного электрода	золотой
Направление развертки	положительное
Потенциал очистки электрода, В	+ 1,7
*Время очистки, с	60
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/сек	50
Потенциал накопления, В	-0,6
*Время накопления, с	60
Амплитуда развертки, В	1,5
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	0,9
*Диапазон тока (для моделей) АКВ-07МК- 100х1; АКВ-07-1х1	
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50 мВ	

Отсутствие на вольтамперограммах (1) аналитических пиков, соответствующих марганцу, свидетельствует о чистоте ячейки.

Таблица 17 - Параметры измерений ионов марганца

14.2.4 Отбор проб по 7.2.4.

14.2.5 Подготовка проб по 7.2.5

14.2.5.1 Раствор пробы, подготовленный по 7.2.5 объемом 5 см³ пипеткой переносят в выпарительную чашку и упаривают до «влажных солей».

14.2.5.2 Остаток «влажных солей» растворяют в 5 см³ раствора гидроокиси калия концентрации 2N, добавляют 5 см³ раствора кислоты лимонной концентрации 10% и количественно переносят бидистиллированной водой в мерную пробирку

вместимостью 20 см³. Содержимое пробирки доводят до метки бидистиллированной водой.

В случае, если содержание марганца в пробе, подготовленной для регистрации вольтамперограмм находится выше верхнего предела диапазона измерений пробу для регистрации вольтамперограмм разбавляют до требуемого уровня концентрации.

В случае если содержание марганца в подготовленной пробе находится ниже нижнего предела диапазона измерений допускается увеличение объема аспирируемого воздуха.

14.2.5.3 Подготовка растворов "холостого" опыта включает все операции по 14.2.5.1-14.5.2.2 кроме аспирации воздуха.

14.3 Порядок измерений

14.3.1 Условия измерений по разделу 6.

14.3.2 Измерения массовой концентрации марганца в пробах подготовленных к измерениям выполняют «методом стандартных добавок». Добавками являются рабочие растворы ионов марганца.

Перед регистрацией вольтамперограмм каждой серии растворов проверяют чистоту электрохимической ячейки и при необходимости очищают электроды по 12.5.

14.4.1 Регистрация вольтамперограмм раствора фона.

В стеклоуглеродный тигель ячейки помещают раствор, приготовленный по 14.2.3.2 и регистрируют вольтамперограммы по 7.2.3.3 при параметрах измерений в соответствии с таблицей 17.

14.4.2 Регистрация вольтамперограмм пробы.

Пробу, подготовленную к измерениям по 14.2.5.2 переносят полностью в стеклоуглеродный тигель, закрепляют на подставке-держателе прибора и регистрируют вольтамперограммы по 14.4.1 при тех же параметрах.

Значения параметров измерений, приведенные в таблице 17 со значком «*», могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора, при этом время очистки измерительного электрода всегда должно соответствовать времени накопления.

14.4.3 Регистрация вольтамперограмм пробы с добавками.

После регистрации вольтамперограммы пробы в тигель одноканальной пипеткой переменного объема добавляют рабочий раствор ионов марганца с учетом требований 7.3.2 и выполняют регистрацию вольтамперограммы по 14.4.2. Идентифицируют

положение аналитических пиков марганца на вольтамперограммах в соответствии с ориентировочным значением, приведенным в таблице 17.

Изменение значения параметров измерений любого раствора серии 14.4.1-14.4.3 требует обязательной повторной регистрации остальных растворов серии при вновь установленных значениях.

14.5 Очистка электродов по 12.5

14.6 Регистрация результатов измерений по 7.6

14.7 Обработка результатов измерений по 7.7

14.8 Нормативы оперативного контроля по 7.8.

14.9 Правила оформления результатов измерений по 7.9

14.10 Контроль точности (погрешности) результатов измерений по 7.10

15 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ

Выполнение измерений и обработку результатов должен проводить инженер-химик, техник или лаборант не ниже 4-го разряда по ГОСТ 12.0.004, имеющий высшее или специальное образование, опыт работы в химической лаборатории, прошедший специальное обучение, изучивший нормативную документацию на анализатор и уложившийся в нормативы оперативного контроля сходимости.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

КОНТРОЛЬ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

В.1 Контроль сходимости

Оперативный контроль сходимости проводят при получении каждого результата измерений, представляющего собой среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений. Оперативный контроль сходимости осуществляют путем сравнения расхождения результатов двух параллельных измерений (X_1 и X_2) с нормативом оперативного контроля сходимости d (таблица 3).

Сходимость результатов признают удовлетворительной, если

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01d,$$

При превышении норматива оперативного контроля сходимости измерения повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

В.2 Контроль воспроизводимости

В.2.1 Образцами для контроля являются рабочие пробы. Пробу делят на две части, в каждой из которых, измеряют содержание элементов в двух различных лабораториях либо в одной лаборатории, но в разных условиях (разными операторами, с использованием разных средств измерений, ГСО, реактивов и т.д.). Оперативный контроль воспроизводимости проводят путем сравнения расхождения результатов двух измерений ($\bar{X}_1$ и $\bar{X}_2$), с нормативом оперативного контроля воспроизводимости $-D$ (таблица 3). Воспроизводимость результатов измерений признают удовлетворительной, если

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq D,$$

где X_1 и X_2 среднеарифметическое значение результатов измерений, полученных в разных лабораториях либо в одной лаборатории, но в разных условиях,

$$D = 0,01 \cdot D_{\text{отн}} \cdot \bar{\bar{X}} \quad (\bar{\bar{X}} - \text{среднее арифметическое значение результатов измерений } \bar{X}_1 \text{ и } \bar{X}_2).$$

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости измерения повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

В.2.2 Периодичность контроля воспроизводимости устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ, но не реже одного раза в месяц для результатов измерений, полученных одной лабораторией, но в разных условиях, и не реже одного раза в квартал для результатов измерений, полученных в разных лабораториях.

В.3 Контроль погрешности результатов измерений

В.3.1. Контроль погрешности с использованием метода добавок

В.3.1.1 Метод оперативного контроля погрешности с использованием метода добавок состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_k , равного разности между результатом контрольного измерения содержания элемента в пробе с известной добавкой X' , в пробе без добавки X и значения добавки C , с нормативом оперативного контроля погрешности K_d .

В.3.1.2 Образцами для контроля являются реальные пробы. При применении метода добавок объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения измерений по методике.

Отобранную пробу делят на две равные части, первую из которых анализируют в соответствии с методикой. Во вторую часть вводят добавку аттестованного раствора элемента определяемого элемента, а затем анализируют в соответствии с методикой. Величина добавки должна составлять (50-150)% от содержания определяемого элемента в пробе и должна выбираться в этом интервале таким образом, чтобы результат анализа с добавкой не выходил за верхний предел диапазона измерений анализируемого элемента с учетом погрешности измерений (таблица 1).

Норматив оперативного контроля погрешности рассчитывают по формулам: при проведении внутрилабораторного контроля ($P=0,90$)

$$K_{д} = 0,84 \sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta \bar{x})^2}, \text{ мг/дм}^3$$

при проведении внешнего контроля ($P=0,95$)

$$K_{д} = \sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta \bar{x})^2}, \text{ мг/дм}^3$$

где $\Delta \bar{x}$, $\Delta x'$ (мг/дм³) - значения характеристик погрешности (без учета знака), соответствующие содержанию определяемого элемента в пробе, пробе с известной добавкой, соответственно;

$$\Delta \bar{x} = 0,01 \cdot \delta_x \cdot \bar{X}_1 \quad (\bar{X}_1 - \text{содержание элемента в пробе});$$

$$\Delta x' = 0,01 \cdot \delta_{x'} \cdot X_2^1 \quad (X_2^1 - \text{содержание элемента в пробе с добавкой}).$$

Значения δ_x ($\delta_{x'}$) приведены в табл. 1.

Точность контрольного измерения, а также точность результатов анализа рабочих проб, выполненных за период, в течение которого условия проведения контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$K_k = | \bar{X}_2 - \bar{X}_1 - C | \leq K_d$$

При превышении норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют с использованием другой пробы. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

В.3.2.3 При смене партий реактивов, экземпляров средств измерений и ГСО проведение оперативного контроля погрешности обязательно.