

**«НПКФ АКВИЛОН»**

**МВИ ФР.1.31.2002.00595**

**Методика выполнения измерений массовой концентрации подвижных форм тяжелых металлов токсичных элементов (Cd, Pb, Cu, Zn, Bi, Tl, Ag, Fe, Se, Co, Ni, As, Sb, Hg, Mn) в почвах, грунтах, донных отложениях, осадках сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии.**

1 Методика выполнения измерений (МВИ) массовой концентрации подвижных форм тяжелых металлов токсичных элементов (кадмия, свинца, меди, цинка, висмута, таллия, серебра, никеля, кобальта, селена, железа, мышьяка, сурьмы, ртути, марганца) в почвах, грунтах, донных отложениях, осадках сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии разработаны Научно-производственной коммерческой фирмой "НПКФ Аквилон" совместно с Сергиево-Посадским и Орехово-Зуевским Центрами стандартизации и метрологии.

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

Свидетельство о метрологической аттестации № 5-01 от 7 марта 2001 г.

3. Методика прошла апробацию в ряде испытательных лабораторий ЦГСЭН, станций агрохимического обслуживания. научно-исследовательских институтах.

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, специализированных инспекциях аналитического контроля объектов окружающей среды, промышленно-санитарных лабораториях предприятий различных отраслей промышленности.

#### **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 ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ТЯЖЕЛЫХ  
МЕТАЛЛОВ И ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (Cd, Pb, Cu, Zn, Bi,  
Tl, Ag, Fe, Se, Co, Ni, As, Sb, Hg, Mn) В ПОЧВАХ, ГРУНТАХ,  
ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И ОСАДКАХ СТОЧНЫХ ВОД  
МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

**1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ**

Настоящая методика выполнения измерений устанавливает инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой концентрации подвижных форм тяжелых металлов в почвах, грунтах, донных отложениях, осадках сточных вод.

Метод обеспечивает получение результатов измерений массовой концентрации подвижных форм кадмия, свинца, меди, цинка, висмута, таллия, никеля, кобальта, железа, серебра, селена, мышьяка, сурьмы, ртути, марганца в почвах, грунтах, донных отложениях, осадках сточных вод 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 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 12.1.019-79   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 17.4.1.03-84   Охрана природы. Почвы. Термины и определения химического загрязнения

ГОСТ 17.4.3.01-83	Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб
ГОСТ 17.4.4.02-84	Охрана природы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа.
ГОСТ 17.4.3.03-85	Охрана природы. Почвы. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ
ГОСТ 5828- 86	Диметилглиоксим. 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 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 <sub>1</sub> ,N, N' N' <sub>1</sub> -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 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 27753.0-12. 88	Грунты тепличные. Методы определения основных агрохимических показателей
ГОСТ 28165-89	Приборы и аппараты лабораторные из стекла. Аквадистилляторы. Испарители. Установки ректификационные. Общие технические требования
ГОСТ 28168-89	Почвы. Отбор проб
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
ГОСТ Р 8.563-96	Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений
СанПиН 42-128-4433-87	Санитарные нормы допустимых концентраций химических веществ в почве.

### **3. ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ**

В настоящем стандарте используют определения и сокращения с учетом требований ГОСТ 8.315, ГОСТ Р 1.12, ГОСТ 8.563, СанПиН 42-128-4433.

### **4. СУЩНОСТЬ МЕТОДА**

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

Инверсионно-вольтамперометрический метод базируется на способности анализируемого элемента электрохимически накапливаться на поверхности или в объеме 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) фонового электролита (фон); 2) пробы, подготовленной к измерениям; 3) той же пробы, в которую вводят добавки растворов измеряемого элемента, с известной концентрацией (рабочих растворов). Результат измерений рассчитывают сравнением величин аналитических сигналов полученных вольтамперограмм.

### **5. ДИАПАЗОНЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ**

Метод обеспечивает получение результатов измерений массовой концентрации подвижных форм определяемых элементов в почвах, грунтах, донных отложениях и осадках сточных вод в диапазонах и с погрешностями при вероятности  $P = 0,95$ , соответствующими характеристикам, приведенным в таблице 1.

Таблица 1 Диапазоны и границы погрешности результатов измерений

Определяемый элемент	Диапазон массовой концентрации, мг/кг	Границы относительной погрешности (P=0,95), +δ%
Кадмий	0,1 ÷ 0,5	40
	0,5 ÷ 5,0	25
	Св. 5,0	15
Свинец	0,5 ÷ 5,0	35
	5,0 ÷ 50,0	27
	Св. 50,0	18
Медь	1,0 ÷ 10,0	35
	10,0 ÷ 100,0	25
Цинк	1,0 ÷ 10,0	50
	10,0 ÷ 100,0	37
	Св. 100,0	20
Висмут	1,0 ÷ 10,0	40
	Св. 10,0	25
Таллий	0,5 ÷ 5,0	40
	Св. 5,0	25
Серебро	1,0 ÷ 10,0	35
	Св. 10,0	20
Железо	100 ÷ 1000	15
Селен	0,1 ÷ 1,0	40
	1,0 ÷ 10,0	25
Никель	0,5 ÷ 5,0	45
	5,0 ÷ 50,0	28
	Св. 50,0	18
Кобальт	0,5 ÷ 5,0	40
	5,0 ÷ 50,0	28
	Св. 50,0	18
Мышьяк	0,1 ÷ 1,0	40
	1,0 ÷ 10,0	25
	Св. 10,0	18
Сурьма	1,0 ÷ 10,0	35
	Св. 10,0	21
Ртуть	0,1 ÷ 1,0	50
	1,0 ÷ 10,0	30
	Св. 10,0	21
Марганец	10,0 ÷ 100,0	25
	Св. 100	17

## 6. ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:



Температура окружающего воздуха, °С	- 20...35
Атмосферное давление, кПа	- 84-106,1 (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<sup>3</sup>  $5 \cdot 10^{-5}$ ;

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/дм<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>; 50 см<sup>3</sup>; 100 см<sup>3</sup>; 500 см<sup>3</sup>; 1000 см<sup>3</sup>; цилиндры вместимостью 10 см<sup>3</sup>; 25 см<sup>3</sup>; 50 см<sup>3</sup>; пробирки мерные вместимостью 10 см<sup>3</sup>; 15 см<sup>3</sup>; 20 см<sup>3</sup>

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 Шкаф сушильный лабораторный с диапазоном регулирования температуры (40 - 150)<sup>0</sup>С

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

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

7.1.11 Баня водяная лабораторная с электрическим обогревом

7.1.12 Бюксы с притертыми крышками вместимостью 20 -30 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336

7.1.13 Чаши выпарительные вместимостью 20 -50 см<sup>3</sup> фарфоровые лабораторные по ГОСТ 29225 или кварцевые по ГОСТ 19908

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

7.1.15 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400

7.1.16 Эксикатор по ГОСТ 25336

7.1.17 Штатив химический лабораторный

7.1.18 Калий хлористый по ГОСТ 4234

7.1.19 Кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125 (d =1,42 г/см<sup>3</sup>)

7.1.20 Спирт этиловый ректификованный, технический по ГОСТ 18300

7.1.21 Кислота серная по ГОСТ 4204

7.1.22 Кислота соляная по ГОСТ 14261 (d =1,185 г/см<sup>3</sup>)

7.1.23 Пероксид водорода, х.ч. по ГОСТ 10929

7.1.24 Аммиак водный 25%, ч.д.а, по ГОСТ 3760

7.1.25 Кислота уксусная ледяная, ч.д.а, по ГОСТ 61

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

#### 7.2.2.2 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации 1М

82,5 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты ( $d = 1,185\text{ г/см}^3$ ) вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> 0,1М азотной кислоты и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Содержимое колбы доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят в темноте.

#### 7.2.2.4 Приготовление раствора фонового электролита

В мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> цилиндром вносят 50 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты концентрации 1М, затем пипеткой вносят 10 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> 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/дм<sup>3</sup>

Растворы готовят отдельно из каждого ГСО. Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан; 5,0 см<sup>3</sup> раствора с помощью пипетки переносят в

мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> 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/дм<sup>3</sup>.

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

7.2.2.8 Приготовление ацетатно-аммонийного буферного раствора рН 4,8

108 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и цилиндром приливают 800 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды. Содержимое колбы тщательно перемешивают. В полученный раствор цилиндром вместимостью 100 см<sup>3</sup> добавляют 75 см<sup>3</sup> 25% раствора аммиака, тщательно перемешивают, охлаждают до комнатной температуры и измеряют рН полученного раствора. Если значение рН ниже 4,8, раствор подщелачивают добавлением по каплям 10% раствором аммиака, значение рН выше 4,8, раствор подкисляют разбавленным раствором уксусной кислоты, после чего содержимое колбы доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения раствора - 2 недели.

7.2.2.9 Приготовление раствора азотной кислоты концентрации 1 М

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

7.2.2.10 Все растворы хранят в посуде из боросиликатного стекла. Срок хранения растворов, кроме указанных в п.п. 7.2.2.6 - 7.2.2.10, 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 чистоту электрохимической ячейки по растворам измеряемых элементов и работоспособность анализатора по рабочим растворам кадмия.

**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 фонового электролита (вольтамперограммы 1) и того же раствора с добавками рабочих растворов определяемых элементов (вольтамперограммы 2). При регистрации вольтамперограмм (1) и (2) выполняют операции по 7.2.3.3 обязательно при одних и тех же значениях параметров измерений для каждого элемента в соответствии с таблицами 3-5. **Операция является обязательной.**

В стеклоуглеродный тигель пипеткой помещают 20 см<sup>3</sup> раствора фонового электролита и последовательно регистрируют вольтамперограммы (1) для каждого элемента.

Затем в стеклоуглеродный тигель добавляют одноканальной пипеткой переменного объема по 20 мкл рабочего раствора каждого определяемого элемента с массовой концентрацией 10,0 мг/дм<sup>3</sup> и регистрируют 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 анализируемых элементов свидетельствует о чистоте ячейки.

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

Операции измерений выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации соответствующей модели анализатора при значениях параметров, приведенных для каждого определяемого элемента 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 регистрации вольтамперограмм любого раствора серии требует обязательной повторной регистрации остальных растворов этой 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 и 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 последовательность операций приведена в руководстве по эксплуатации, а параметры регистрации вольтамперограмм устанавливают в соответствии с таблицами, приведенными в соответствующих разделах настоящей МВИ.

#### 7.2.3.4 Проверка работоспособности анализатора.

а). Проверку работоспособности анализатора выполняют путем регистрации вольтамперограмм рабочих растворов ионов кадмия с массовой концентрацией 0,010 (А) и 0,020 (Б) мг/дм<sup>3</sup>.

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 почв и грунтов - по ГОСТ 17.4.3.01, ГОСТ 17.4.4.02, ГОСТ 28168, ГОСТ 27753.0-12, [1] - [4], донных отложений и осадков сточных вод в соответствии с нормативной документацией на методы отбора.

При отборе проб составляется акт отбора по установленной форме.

Высушенные образцы массой 0,5-1,0 кг измельчают в фарфоровой ступке или размольной установке. Измельченный образец просеивают через сито с диаметром отверстий 1-2 мм, тщательно перемешивают, разравнивают слоем 1-1,5 см и отбирают среднюю пробу методом квартования. Для проведения анализов готовят по две параллельных пробы.

Для расчета массовой концентрации элементов на массу абсолютно-сухой почвы в образцах определяют содержание гигроскопической воды.

#### 7.2.5 Подготовка проб

7.2.5.1 Экстракцию подвижных формы тяжелых металлов из проб почв выполняют ацетатно-аммонийным буферным раствором рН 4,8.

Пробу массой 5\*г взвешивают на аналитических весах с точностью  $\pm 0,01$  г и помещают в полиэтиленовый флакон вместимостью 100 см<sup>3</sup> и пипеткой вместимостью 50 см<sup>3</sup> добавляют 50 см<sup>3</sup> ацетатно-аммонийного буферного раствора рН 4,8. После перемешивания флакон закрывают крышкой и оставляют на 24 часа. Содержимое флакона периодически перемешивают вращательными движениями в течение 3-5 мин.

После 24-х часовой экстракции содержимое флакона интенсивно перемешивают и полученную суспензию фильтруют в сухие конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, полностью перенося содержимое стакана на сухой складчатый фильтр "белая лента" диаметром 18-20 см. Осадок почвы на фильтре вновь переносят во флакон и пипеткой вместимостью 50 см<sup>3</sup> добавляют 50 см<sup>3</sup> ацетатно-аммонийного буферного раствора рН 4,8, и повторяют экстрагирование, для чего флакон интенсивно перемешивают 3-5 мин, оставляют на 2 часа, перемешивая периодически содержимое. Затем фильтруют в ту же колбу, перенося максимальное количество осадка на фильтр.

Допускается экстракция подвижных форм тяжелых металлов 1 М растворами азотной или соляной кислот. Пробу массой 5 г взвешивают с точностью  $\pm 0,1$  г,

помещают в коническую колбу емкостью 200 см<sup>3</sup> и пипеткой вместимостью 50 см<sup>3</sup> приливают 50 см<sup>3</sup> раствора азотной (или соляной) кислоты концентрации 1 М, смачивая полностью всю навеску. Колбу закрывают пробкой и помещают на встряхиватель с возвратно-поступательным движением на 1 час или после интенсивного 3-х минутного перемешивания настаивают в течение суток при периодическом взбалтывании вручную.

После отстаивания содержимое колбы фильтруют через складчатый фильтр, промытый горячим раствором 1 М азотной кислоты в сухую коническую колбу. Фильтрацию можно заменить центрифугированием при 8000 об/мин в течение 5 мин. Надосадочную жидкость фильтруют через складчатый фильтр, промытый горячим раствором 1 М азотной кислоты.

Примечание 1. При низком уровне загрязнения тяжелыми металлами испытуемых объектов масса пробы может быть увеличена до 10,0 г. При экстракции соотношение масса пробы/объем экстрагента 1:10, для торфяных почв или субстратов 1:20.

7.2.5.2 Фильтрат, полученный по 7.2.5.1 объемом 5 см<sup>3</sup> пипеткой помещают в фарфоровую чашку вместимостью 25-50 см<sup>3</sup>, добавляют 1-2 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и упаривают на электрической плитке, не допуская разбрызгивания, до удаления паров азотной кислоты («влажных солей»). «Влажные соли» должны иметь белый или светлосерый цвет. В противном случае обработку концентрированной азотной кислотой повторяют. После охлаждения содержимое чашки растворяют в 1 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты концентрации 1М. Для улучшения растворения «влажных солей» чашку можно подогреть на водяной бане.

7.2.5.3 Содержимое чашки раствором фоновое электролита количественно переносят в мерную пробирку вместимостью 20 см<sup>3</sup> и доводят до метки. Для измерений готовят две параллельных пробы.

7.2.5.4 Подготовка растворов "холостого" опыта включает все операции кроме взятия навески.

7.2.5.5 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 аликвоты фильтрата или увеличение массы пробы.

### 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 с компьютером; для анализаторов в комплектации с самописцем - в рабочем журнале.

**7.3.3 В процессе работы обязательно выполняют периодическую проверку электрохимической ячейки на чистоту по 7.2.3.1. В случае загрязнения ячейки выполняют очистку по 7.5.**

#### 7.4.1 Регистрация вольтамперограмм серии растворов

##### 7.4.1.1 Регистрация вольтамперограмм раствора фонового электролита (фона).

В стеклоуглеродный тигель помещают 20 см<sup>3</sup> раствора фонового электролита, закрепляют на подставке-держателе прибора и регистрируют вольтамперограммы, выполняя операции по 7.2.3.3 при параметрах измерений кадмия, свинца и таллия (таблица 3).

Время электрохимической очистки измерительного электрода обязательно равно времени накопления.

##### 7.4.1.2 Регистрация вольтамперограмм пробы.

В стеклоуглеродный тигель помещают пробу, подготовленную к измерениям по 7.2.5.3, закрепляют его на подставке-держателе и регистрируют вольтамперограммы кадмия, свинца, таллия по 7.4.1.1.

Значения параметров регистрации вольтамперограмм в таблице 3 со значком «\*»: время очистки, время накопления, диапазон тока, могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора. При этом время очистки обязательно должно соответствовать времени накопления.

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 добавок рабочих растворов устанавливают экспериментально с учетом требований 7.3.2.

Идентифицируют положение аналитических пиков каждого определяемого элемента на вольтамперограммах в соответствии с ориентировочным значениям, приведенным в таблице 3.

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

#### 7.4.2.1 Регистрация вольтамперограмм цинка в пробе.

В мерную пробирку вместимостью 20 см<sup>3</sup> при помощи пипетки помещают 2-5 см<sup>3</sup> раствора пробы после регистрации вольтамперограмм по 7.4.1.3, добавляют раствор фонового электролита до конечного объема 20 см<sup>3</sup> и перемешивают.

Полученный раствор переносят в стеклоглеродный тигель, который закрепляют на подставке анализатора и регистрируют вольтамперограммы, выполняя операции по 7.2.3.3 при параметрах, приведенных в таблице 4.

Значения параметров регистрации вольтамперограмм в таблице 4 со значком «\*»: время очистки, время накопления, диапазон тока, могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора. При этом время очистки обязательно должно соответствовать времени накопления.

Таблица 4- Параметры измерений массовой концентрации ионов цинка

Наименование элемента	<b>Zn</b>
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
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 стеклоглеродный 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 аналитического пика 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, в т.ч. раствора фонового электролита 7.4.1.1, при вновь установленных параметрах.**

7.4.3.1 Регистрацию вольтамперограмм меди и висмута выполняют в пробе после регистрации вольтамперограмм по 7.4.2.2 при параметрах, приведенных в таблице 5.

Значения параметров регистрации вольтамперограмм в таблице 5 со значком «\*»: время очистки, время накопления, диапазон тока, могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора. При этом время очистки обязательно должно соответствовать времени накопления.

Таблица 5- Параметры измерений массовой концентрации ионов меди, висмута

Наименование элемента	<b>Cu</b>	<b>Bi</b>
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	

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

После регистрации вольтамперограмм 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 меди к цинку не более 1:2.

**7.4.3.3 При изменении значений параметров измерений меди и висмута какого-либо раствора серии обязательно повторение регистрации вольтамперограмм растворов всей серии 7.4.3.2-7.4.3.3, в т.ч. раствора фонового 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

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.

Таблица 6 - Значения нормативов оперативного контроля

Наименование элемента	Диапазон массовой концентрации, мг/кг	Нормативы оперативного контроля, % (P=0,95)	
		сходимость, d (n=2)	воспроизводимость, D (m=2)
Кадмий	0,1 ÷ 0,5	42	55
	0,5÷5,0	25	35
	Св. 5,0	14	21
Свинец	0,5÷5,0	30	49
	5,0÷ 50,0	25	37
	Св. 50,0	14	25
Медь	1,0÷10,0	36	49
	10,0÷ 100,0	22	35
Цинк	1,0÷10,0	42	69
	10,0÷100,0	30	51
	Св.100,0	14	28
Висмут	1,0÷10,0	44	55
	Св.10,0	22	35
Таллий	0,5÷5,0	44	55
	Св. 5,0	28	35
Серебро	1,0 ÷10,0	39	49
	Св.10,0	14	28
Железо	100÷1000	11	21
Селен	0,1÷1,0	41	55
	1,0÷10,0	28	35
Никель	0,5÷5,0	50	62
	5,0÷50,0	28	39
	Св.50,0	19	25
Кобальт	0,5 ÷5,0	42	55
	5,0÷50,0	28	39
	Св.50,0	19	25
Мышьяк	0,1÷1,0	38	55
	1,0÷10,0	22	35
	Св.10,0	14	25
Сурьма	1,0÷10,0	33	49
	Св.10,0	22	29
Ртуть	0,1÷1,0	58	69
	1,0÷10,0	28	42
	Св.10,0	17	29
Марганец	10,0÷100,0	22	35
	Св.100	14	19

## 7.9 Оформление результатов измерений

7.9.1 Массовую концентрацию элемента в пробе  $X$ , мг/м<sup>3</sup>, вычисляют по формуле:

$$X = \bar{X}_{\text{ср}} - X_0,$$

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

Результаты измерений представляют в виде:

$$(X \pm \Delta), \text{ мг/м}^3,$$

где  $\Delta$  – границы абсолютной погрешности измерений, мг/м<sup>3</sup>

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

где  $\delta$  – 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 ИОНОВ 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 мг/см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> и растворяют в 50 см<sup>3</sup> 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. триэтанолamina и 8,0 гр. гидроксида натрия взвешивают с погрешностью не более 0,1г, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, растворяют в 300 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды, доводят до метки и тщательно перемешивают.

Примечание: содержание ионов железа в бидистиллированной воде, используемой для приготовления растворов, не должно превышать 0,01мг/дм<sup>3</sup>

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/дм<sup>3</sup>.

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан, 5,0 см<sup>3</sup> раствора пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> 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 8.2.2.6.

### 8.2.3 Подготовка анализатора к измерениям

8.2.3.1 Подготавливают анализатор и электрохимическую ячейку с углесталовым электродом по 7.2.3.1 и проверяют работоспособность анализатора по 7.2.3.4

#### 8.2.3.2 Проверка электрохимической ячейки

Чистоту электрохимической ячейки проверяют по рабочему раствору железа. **Операция является обязательной и выполняется перед началом и периодически в процессе работы.**

В стеклоуглеродный тигель помещают пипеткой 20 см<sup>3</sup> раствора фонового электролита по 8.2.2.3, добавляют одноканальной пипеткой переменного объема 50мкл раствора азотнокислой ртути концентрации 0,1М по 8.2.2.2.

При проверке чистоты ячейки регистрируют вольтамперограммы (1)-раствора фонового электролита и (2) раствора фонового электролита с добавкой 20 мкл рабочего раствора ионов железа по 8.2.2.5, выполняя операции по 7.2.3.3 при

параметрах измерений в соответствии с таблицей 7. Идентифицируют на вольтамперограммах положение аналитических пиков железа в соответствии с ориентировочным значением, приведенным в таблице 7. Отсутствие на вольтамперограмме (1) аналитических пиков железа, свидетельствует о чистоте ячейки.

Таблица 7. Параметры измерений массовой концентрации ионов железа.

Наименование элемента	<b>Fe</b>
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 5000x1; АКВ-07-100x4; 10x1	
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50 мВ	

#### 8.2.4 Отбор проб по 7.2.4.

#### 8.2.5 Подготовка проб

Фильтрат, полученный по 7.2.5.1 объемом 05-2 см<sup>3</sup> пипеткой помещают в фарфоровую чашку вместимостью 25-50 см<sup>3</sup>, добавляют 1 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и упаривают на электрической плитке до удаления паров азотной кислоты («влажных солей»). «Влажные соли» должны иметь белый или светлосерый цвет. В противном случае обработку концентрированной азотной кислотой повторяют. После охлаждения содержимое чашки раствором фоновго электролита количественно переносят в мерную пробирку вместимостью 20 см<sup>3</sup> и доводят до метки. Для улучшения растворения «влажных солей» чашку можно подогреть на водяной бане.

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 аликвоты фильтрата или увеличение массы пробы.

### 8.3 Порядок проведения измерений

#### 8.3.1 Условия выполнения измерений по б.

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 фоновго электролита.

В стеклоуглеродный тигель электрохимической ячейки помещают 20см<sup>3</sup> раствора фоновго электролита, добавляют одноканальной пипеткой переменного объема 50мкл раствора азотнокислой ртути концентрации 0,1М закрепляют на подставке-держателе прибора и регистрируют вольтамперограммы, выполняя операции по 7.2.3.3, при параметрах таблицы 7.

#### 8.4.2 Регистрация вольтамперограмм пробы.

В стеклоуглеродный тигель помещают пробу, подготовленную к измерениям по 8.2.5 и одноканальной пипеткой переменного объема добавляют 50мкл раствора азотнокислой ртути концентрации 0,1М. Закрепляют тигель на подставке-держателе прибора и регистрируют вольтамперограммы по 8.4.1.

Значения параметров регистрации вольтамперограмм в таблице 7 со значком «\*»: время очистки, время накопления, диапазон тока, могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора. При этом время очистки обязательно должно соответствовать времени накопления.

#### 8.4.3 Регистрация вольтамперограмм раствора пробы с добавкой

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 по 8.4.1. Объем раствора устанавливают с учетом требований 7.3.2. Идентифицируют положение аналитических пиков 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

8.9 Оформление результатов измерений по 7.9

8.10 Контроль точности (погрешности) результатов измерений по 7.10

## **9. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ 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

9.2.2.2 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации 1М по 7.2.2.2

9.2.2.3 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации 0,2 М

$100 \text{ см}^3$  раствора соляной кислоты концентрации 1М вносят в мерную колбу вместимостью  $500 \text{ см}^3$  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 фонового электролита

В мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> пипеткой вносят 10 см<sup>3</sup> раствора ртути (II) азотнокислой концентрации 0,01М и добавляют 500 см<sup>3</sup> 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/дм<sup>3</sup>.

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан, 5,0 см<sup>3</sup> раствора пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доводят до метки бидистиллированной водой.

9.2.2.8 Приготовление рабочего раствора -добавки с массовой концентрацией ионов селена 10 мг/дм<sup>3</sup>.

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

9.2.2.8 Все растворы хранят по 7.2.2.10.

9.2.3 Подготовка анализатора к измерениям по 7.2.3.

9.2.3.1Подготавливают анализатор и электрохимическую ячейку с углеситаловым электродом по 7.2.3.1 и проверяют работоспособность анализатора по 7.2.3.4

9.2.3.2 Проверка электрохимической ячейки

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 см<sup>3</sup> раствора фонового электролита по 9.2.2.6 и регистрируют вольтамперограмму (1), после чего одноканальной пипеткой переменного объема добавляют 20 мкл рабочего раствора

ионов селена по 9.2.2.8 и регистрируют вольтамперограмму (2). Вольтамперограммы регистрируют по 7.2.3.3 при параметрах, указанных в таблице 9. На вольтамперограммах идентифицируют положение аналитических пиков селена в соответствии с ориентировочным значением, приведенным в таблице 9. Отсутствие аналитических пиков селена на вольтамперограмме (1), свидетельствует о чистоте ячейки.

#### 9.2.4 Отбор проб по 7.2.4.

#### 9.2.5 Подготовка проб

Фильтрат, полученный по 7.2.5.1, объемом 1-5 см<sup>3</sup> пипеткой помещают в фарфоровую чашку вместимостью 25-50 см<sup>3</sup>, добавляют 1-2 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и упаривают на электрической плитке, не допуская разбрызгивания, до удаления паров азотной кислоты («влажных солей»). «Влажные соли» должны иметь белый или светло-серый цвет. В противном случае обработку концентрированной азотной кислотой повторяют. После охлаждения содержимое чашки растворяют в 1 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты концентрации 1М и нагревают на кипящей водяной бане 10-15 мин. Для улучшения растворения «влажных солей» чашку можно подогревать на водяной бане. Содержимое чашки после охлаждения раствором фоновое электролита количественно переносят в мерную пробирку вместимостью 20 см<sup>3</sup> и доводят раствор до метки.

В случае, если содержание определяемого элемента 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 селена в подготовленной пробе находится ниже нижнего предела диапазона измерений допускается увеличение объема аликвоты фильтрата или увеличение массы пробы.

### 9.3 Порядок измерений

#### 9.3.1 Условия измерений по 6.

9.3.2 Измерения массовой концентрации селена выполняют «методом стандартных добавок», выполняя операции по 7.2.3.3. Добавкой является рабочий раствор ионов селена по 9.2.2.8.

#### 9.4.1 Регистрация вольтамперограмм раствора фоновое электролита.

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

#### 9.4.2 Регистрация вольтамперограмм раствора пробы.

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

**Значения параметров регистрации вольтамперограмм в таблице 9 со значком «\*»: время очистки, время накопления, диапазон тока, могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора. При этом время очистки обязательно должно соответствовать времени накопления.**

Таблица 9- Параметры измерений массовой концентрации ионов селена.

Наименование элемента	<b>Se (+4)</b>
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 1000x1; АКВ-07 100x4 или 10x1	
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50 мВ	

#### 9.4.3 Регистрация вольтамперограмм раствора пробы с добавками

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. На

вольтамперограммах идентифицируют положение аналитических пиков селена 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 результатов измерений 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 ИОНОВ 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 рН 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<sup>3</sup>, растворяют в 20 см<sup>3</sup> этилового спирта, доводят раствор до метки спиртом и перемешивают.

10.2.3.4 Приготовление раствора фоновго электролита рН 9 (хлоридно-аммиачного буфера)

11,0 г хлористого аммония взвешивают с погрешностью не более 0,1г переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды, пипеткой добавляют 5см<sup>3</sup> 25% раствора аммиака, доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой, перемешивают и по индикаторной бумаге проверяют рН буферного раствора. При необходимости буферный раствор подкисляют 10% раствором соляной кислоты или подщелачивают 10 % раствора аммиака до конечного значения рН 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 массовой концентрации 100,0 мг/дм<sup>3</sup> ионов никеля и кобальта.

Исходные растворы ионов никеля и кобальта готовят отдельно. Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан, 5,0 см<sup>3</sup> раствора переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доводят до метки бидистиллированной водой.

10.2.2.7 Приготовление рабочих растворов ионов с массовой концентрацией никеля 10,0 мг/дм<sup>3</sup> и кобальта 10,0 мг/дм<sup>3</sup>.

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

10.2.2.7 Все растворы хранят по 7.2.2.10.

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

Проверку электрохимической ячейки на чистоту выполняют по 7.2.3.2 по рабочим растворам никеля и кобальта. **Операция является обязательной и выполняется перед началом работы и периодически в процессе работы.**

В стеклоуглеродный тигель помещают пипеткой 20 см<sup>3</sup> раствора фонового электролита по 10.2.3.4 и регистрируют вольтамперограммы никеля и кобальта (1), после чего одноканальной пипеткой переменного объема добавляют по 20 мкл рабочих растворов ионов никеля и кобальта по 10.2.3.7 и регистрируют вольтамперограммы (2). Вольтамперограммы регистрируют по 7.2.3.3 при параметрах, указанных в таблице 11. Идентифицируют положение аналитических пиков определяемых элементов на вольтамперограммах в соответствии с ориентировочными значениями, приведенными в таблице 11. Отсутствие на вольтамперограмме (1) аналитических пиков, соответствующих никелю и кобальту, свидетельствует о чистоте ячейки.

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		

#### 10.2.4 Отбор проб по 7.2.4.

#### 10.2.5 Подготовка проб

Фильтрат, полученный по 7.2.5.1 объемом 5 см<sup>3</sup> пипеткой помещают в фарфоровую чашку вместимостью 25-50 см<sup>3</sup>, добавляют 1-2 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и упаривают на электрической плитке, не допуская разбрызгивания, до удаления паров азотной кислоты («влажных солей»). «Влажные соли» должны иметь белый или светлосерый цвет. В противном случае обработку концентрированной азотной кислотой повторяют. После охлаждения содержимое чашки растворяют раствором фоновго электролита количественно переносят в мерную пробирку вместимостью 20 см<sup>3</sup> и доводят до метки. Для измерений готовят две параллельных пробы.

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 аликвоты фильтрата или увеличение массы пробы.

### 10.3 Порядок проведения измерений

#### 10.3.1 Условия выполнения измерений по б.

10.3.2 Измерения массовой концентрации никеля и кобальта в одной пробе выполняют «методом стандартных добавок» по 7.2.3.3. Добавками являются рабочие растворы никеля и кобальта по 10.2.2.7

#### 10.4.1 Регистрация вольтамперограмм раствора фоновго электролита.

В стеклоуглеродный тигель помещают 20см<sup>3</sup> раствора фоновго электролита, одноканальной пипеткой переменного объема добавляют 20 мкл раствора диметилглиоксима массовой концентрации 1% и 50мкл 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.

#### 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 никеля, а затем кобальта по 10.4.1 при тех же значениях параметров.

Значения параметров регистрации вольтамперограмм в таблице 11 со значком «\*» могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора. При этом время очистки обязательно должно соответствовать времени накопления.

#### 10.4.3 Регистрация вольтамперограмм раствора пробы с добавками.

После регистрации вольтамперограмм пробы в стеклоуглеродный тигель 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 элемента на вольтамперограммах в соответствии с ориентировочным значением, приведенным 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 результатов измерений

10.9 Правила оформления результатов измерений по 7.9

10.10 Контроль точности (погрешности) результатов измерений по 7.10

### **11. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ 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 с аттестованным значением массовой концентрации 0,1 мг/см<sup>3</sup> и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1%.

Например: ГСО раствора ионов серебра 7784

Допускается применение других ГСО раствора ионов серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) 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 фоновго электролита (раствор азотнокислого калия концентрации 0,1М).

10,1 г азотнокислого калия взвешивают с погрешностью не более 0,1г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000см<sup>3</sup>, 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 мг/дм<sup>3</sup>.

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан, 5,0 см<sup>3</sup> раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доводят до метки бидистиллированной водой.

11.2.2.4 Все растворы хранят по 7.2.2.10.

11.2.3. Подготовка анализатора к измерениям по 7.2.3.

11.2.3.2 Проверка электрохимической ячейки

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

В стеклоглеродный тигель помещают пипеткой 20 см<sup>3</sup> раствора фоновго электролита по 11.2.2.1 и регистрируют вольтамперограммы (1), после чего одноканальной пипеткой переменного объема добавляют 20 мкл рабочего раствора ионов серебра по 11.2.2.3, регистрируют вольтамперограммы (2) по 7.2.3.3 при параметрах, указанных в таблице 12.

Таблица 12 - Параметры измерений массовой концентрации ионов серебра.

Наименование элемента	<b>Ag</b>
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      100x1; 1000x4;                      АКВ-07-100x4; 10x1	
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50 мВ	
<b>Регистрацию вольтамперограмм растворов всей серии выполняют при температуре раствора в стеклоуглеродном тигле не ниже 22-25<sup>0</sup> С</b>	

На вольтамперограммах идентифицируют положение аналитических пиков серебра в соответствии с ориентировочным значением, приведенным в таблице.

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

Фильтрат, полученный по 7.2.5.1, объемом 5 см<sup>3</sup> пипеткой помещают в фарфоровую чашку вместимостью 25-50 см<sup>3</sup>, добавляют 1-2 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и упаривают на электрической плитке, не допуская разбрызгивания, до удаления паров азотной кислоты («влажных солей»). «Влажные соли» должны иметь белый или светло-серый цвет. В противном случае обработку концентрированной азотной кислотой повторяют. После охлаждения содержимое чашки раствором фоновое электролита количественно переносят в мерную пробирку вместимостью 20 см<sup>3</sup> и доводят до метки. Для измерений готовят две параллельных пробы.

В случае, если содержание определяемого элемента 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 определяемого элемента в подготовленной пробе находится ниже нижнего предела диапазона измерений допускается увеличение объема аликвоты фильтра или увеличение массы пробы.

### 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 20см<sup>3</sup> раствора фонового электролита, закрепляют на подставке-держателе и регистрируют вольтамперограммы по 7.2.3.3. при параметрах измерений, указанных в таблице 12

#### 11.4.2 Регистрация вольтамперограмм раствора пробы.

Пробу, подготовленную к измерениям по 11.2.5 переносят в стеклоуглеродный тигель закрепляют на подставке-держателе прибора и регистрируют вольтамперограммы по 11.4.1 при тех же значениях параметров.

Значения параметров регистрации вольтамперограмм в таблице 12 со значком «\*» могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора. При этом время очистки обязательно должно соответствовать времени накопления.

#### 11.4.3 Регистрация вольтамперограмм раствора пробы с добавками.

После регистрации вольтамперограмм пробы в тигель 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. На вольтамперограммах идентифицируют положение аналитических пиков серебра 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 результатов измерений

11.9 Оформление 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 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  $1000 \text{ см}^3$  наливают немного бидистиллированной воды и осторожно приливают  $165 \text{ см}^3$  концентрированной соляной кислоты ( $d = 1,185$



г/см<sup>3</sup>). 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 серноокислого.

В стакан, емкостью 200 см<sup>3</sup> цилиндром наливают 100 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды, добавляют пипеткой 1 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты ( $d=1,83$  г/см<sup>3</sup>) и перемешивают. В полученный раствор добавляют небольшими порциями гидразин серноокислый, 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 см<sup>3</sup> 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/дм<sup>3</sup>.

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан, 5,0 см<sup>3</sup> раствора пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доводят до метки бидистиллированной водой.

12.2.2.7 Приготовление рабочего раствора ионов мышьяка с массовой концентрацией 10,0 мг/дм<sup>3</sup>.

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан; 5,0 см<sup>3</sup> раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доводят до метки насыщенным раствором гидразина серноокислого, 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/дм<sup>3</sup>.

5 см<sup>3</sup> исходного раствора ионов сурьмы по 12.2.2.6 пипеткой помещают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> 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 хранят по 7.2.2.10.

12.2.3 Подготовка анализатора к измерениям по 7.2.3.

12.2.3.1 В электрохимическую ячейку устанавливают золотой измерительный электрод АКУ-2.

12.2.3.2 Работоспособность анализатора (при необходимости) проверяют по 7.2.3.4

12.2.3.3 Проверка электрохимической ячейки.

**Проверка чистоты электрохимической ячейки по рабочему раствору ионов мышьяка является обязательной и выполняется не только перед началом работы, но и обязательно в процессе работы.**

Приготовление раствора для регистрации фона выполняют перед началом работ.

В фарфоровую чашку пипеткой помещают 1-5 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды, добавляют 2 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты концентрации 1М и добавляют 1 см<sup>3</sup> раствора трилона Б, приготовленного по 12.2.2.4, тщательно перемешивают и количественно переносят бидистиллированной водой в мерную пробирку вместимостью 20 см<sup>3</sup>. Полученный раствор переносят в стеклоглеродный тигель и регистрируют вольтамперограммы (1) по 7.2.3.2 при параметрах, указанных в таблице 13.

Затем в стеклоглеродный 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 ориентировочным значением, приведенным в таблице 13.

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

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-100x1; АКВ-07МК-100x1	
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50 мВ		

#### 12.2.4 Отбор проб по 7.2.4.

#### 12.2.5 Подготовка проб

Фильтрат, полученный по 7.2.5.1, объемом 2-5 см<sup>3</sup> пипеткой помещают в фарфоровую чашку вместимостью 25-50 см<sup>3</sup>, добавляют 1 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и упаривают на электрической плитке, не допуская разбрызгивания, до удаления паров азотной кислоты («влажных солей»). «Влажные соли» должны иметь белый или светло-серый цвет. В противном случае обработку концентрированной азотной кислотой повторяют. После охлаждения содержимое чашки 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 содержимое чашки растворяют в 1 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты концентрации 1М и добавляют 1 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>. Содержимое пробирки доводят до метки бидистиллированной водой.

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 аликвоты филтраты или увеличение массы пробы.

### 12.3 Порядок 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.

**Перед регистрацией вольтамперограмм каждой серии растворов рекомендуется проверять чистоту электрохимической ячейки и проводить очистку электродов.**

#### 12.4.1 Регистрация вольтамперограмм раствора фона.

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

#### 12.4.2 Регистрация вольтамперограмм раствора пробы.

В стеклоглеродный тигель переносят пробу, подготовленную к измерениям по 12.2.5.1 и регистрируют вольтамперограммы по 12.4.1 при тех же параметрах измерений.

Значения параметров регистрации вольтамперограмм в таблице 3 со значком «\*»: время очистки, время накопления, диапазон тока, могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора. При этом время очистки обязательно должно соответствовать времени накопления.

#### 12.4.3 Регистрация вольтамперограмм раствора пробы с добавками

После регистрации вольтамперограмм пробы по 12.4.2 в стеклоглеродный тигель последовательно вносят одноканальной пипеткой переменного объема 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 электрода острым лезвием бритвы,

12.6 Регистрация результатов измерений по 7.6

12.7 Обработка результатов измерений по 7.7

12.8 Нормативы оперативного контроля результатов измерений

12.9 Оформление результатов измерений по 7.9

12.10 Контроль точности (погрешности) результатов измерений по 7.10

### **13. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ 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 см<sup>3</sup> вносят 8,5 см<sup>3</sup> концентрированной (d = 1,185 г/см<sup>3</sup>) соляной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

#### 13.2.1.2 Приготовление раствора фонового электролита

В мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> вносят 10 см<sup>3</sup> хлорной кислоты (d=1,50-1,51 г/см<sup>3</sup> и 30 см<sup>3</sup> 0,1М соляной кислоты и доводят объем бидистиллированной водой до метки.

#### 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/дм<sup>3</sup>

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан, 5,0 см<sup>3</sup> раствора пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доводят до метки бидистиллированной водой.

#### 13.2.1.5 Приготовление рабочих растворов ионов ртути массовой концентрацией 0, 1-10,0 мг/дм<sup>3</sup> (для добавок)

Рабочий раствор с массовой концентрацией 10 мг/дм<sup>3</sup> готовят разбавлением исходного раствора бидистиллированной водой, остальные рабочие растворы готовят методом последовательного разбавления раствором фонового электролита в соответствии с таблицей 14.

Таблица 14 - Приготовление рабочих растворов ионов ртути.

Концентрация исходного раствора, мг/дм <sup>3</sup>	Объем исходного раствора, см <sup>3</sup>	Объем мерной колбы, см <sup>3</sup>	Концентрация рабочего раствора, мг/дм <sup>3</sup>	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 7.2.2.10.

### 13.2.3 Подготовка анализатора к измерениям

#### 13.2.3.1 Анализатор и электрохимическую ячейку с установленным измерительным золотым электродом готовят к работе по 12.2.3.1- 12.2.3.2.

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

### 13.2.3.2 Проверка электрохимической ячейки

**Проверка чистоты электрохимической ячейки по рабочему раствору ионов ртути является обязательной и выполняется не только перед началом работы, но и обязательно в процессе работы.**

В стеклоуглеродный тигель помещают пипеткой  $20 \text{ см}^3$  раствора фоновго электролита по 13.2.1.2 и регистрируют вольтамперограммы (1) по 7.2.3.3 при параметрах измерений в соответствии с таблицей 15.

Затем в стеклоуглеродный тигель одноканальной пипеткой переменного объема добавляют  $20 \text{ мкл}$  рабочего раствора ионов ртути массовой концентрации 1 или  $10 \text{ мг/дм}^3$  и регистрируют вольтамперограммы (2). На вольтамперограммах идентифицируют положение аналитических пиков ртути в соответствии с ориентировочным значением, приведенным в таблице 15. Отсутствие на вольтамперограммах (1) аналитических пиков, соответствующих ртути, свидетельствует о чистоте ячейки.

### 13.2.4 Отбор проб по 7.2.4.

### 13.2.5 Подготовка проб

Фильтрат, полученный по 7.2.5.1 объемом  $5-10 \text{ см}^3$  пипеткой помещают в фарфоровую чашку вместимостью  $25-50 \text{ см}^3$ , добавляют  $1-2 \text{ см}^3$  концентрированной азотной кислоты и упаривают на электрической плитке, не допуская разбрызгивания, до удаления паров азотной кислоты («влажных солей»). «Влажные соли» должны иметь белый или светлосерый цвет. В противном случае обработку концентрированной азотной кислотой повторяют. После охлаждения содержимое чашки раствором фоновго электролита количественно переносят в мерную пробирку вместимостью  $20 \text{ см}^3$  и доводят до метки. Для измерений готовят две параллельных пробы.

В случае, если содержание определяемого элемента 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 определяемого элемента в подготовленной пробе находится ниже нижнего предела диапазона измерений, допускается увеличение объема аликвоты фильтрата или увеличение массы пробы.

Таблица 15 - Параметры измерений массовой концентрации ионов ртути

Наименование элемента	<b>Hg</b>
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 - 1000x2; АКВ-07 - 1x1	
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50 мВ	

### 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» по 7.2.3.3. Добавками являются рабочие растворы ионов ртути

**Перед регистрацией вольтамперограмм каждой серии растворов рекомендуется проверять чистоту электрохимической ячейки и при необходимости проводить очистку механическую, а при сильном загрязнении полную очистку электродов по 12.5.**

#### 13.4.1 Регистрация вольтамперограмм раствора фонового электролита.

В стеклоуглеродный тигель ячейки помещают 20см<sup>3</sup> 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 20см<sup>3</sup> раствора пробы, подготовленной к измерениям по 13.2.5 и регистрируют вольтамперограммы по 13.4.1 при тех же параметрах.

Значения параметров регистрации вольтамперограмм в таблице 3 со значком «\*»: время очистки, время накопления, диапазон тока, могут быть изменены в соответствии



с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора. 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 аналитических пиков 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 результатов измерений

#### 13.9 Оформление результатов измерений по 7.9

#### 13.10 Контроль точности (погрешности) результатов измерений по 7.10

### **14. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ 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 гидроксид, 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 фонового электролита -2N раствора гидроксида калия.

22,4 г гидроксида калия взвешивают с погрешностью не более 0,1г, помещают в фарфоровый стакан вместимостью  $400 \text{ см}^3$  и растворяют в  $100 \text{ см}^3$  бидистиллированной воды. После охлаждения содержимое стакана переносят в мерную колбу вместимостью  $200 \text{ см}^3$ , 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  $200 \text{ см}^3$  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  $100,0 \text{ мг/дм}^3$

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

14.2.2.5 Приготовление рабочего раствора ионов марганца.

Раствор с массовой концентрацией 10,0 мг/дм<sup>3</sup> 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 <sup>3</sup>	Объем исходного раствора, см <sup>3</sup>	Объем мерной колбы, см <sup>3</sup>	Концентрация рабочего раствора, мг/дм <sup>3</sup>	Срок хранения
100	5	50	10,0	30 дней

14.2.2.6 Все растворы хранят по 7.2.2.10.

#### 14.2.3 Подготовка анализатора

14.2.3.1 Анализатор и электрохимическую ячейку с установленным измерительным золотым электродом готовят к работе по 12.2.3.1

##### 14.2.3.2 Проверка электрохимической ячейки

Чистоту электрохимической ячейки проверяют по рабочим растворам ионов марганца. Операция является обязательной.

В мерную пробирку, вместимостью 20 см<sup>3</sup> пипеткой помещают 5 см<sup>3</sup> раствора фонового электролита по 14.2.2.1, добавляют 5 см<sup>3</sup> раствора лимонной кислоты, приготовленной по 14.2.2.2, доводят до метки бидистиллированной водой перемешивают и переносят в стеклоглеродный тигель.

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

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

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

Таблица 17 - Параметры измерений ионов марганца

Наименование элемента	<b>Mn</b>
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- 100x1; АКВ-07-1x1
Амплитуда переменного напряжения для модели	АКВ-07-50 мВ

14.2.4 Отбор проб по 7.2.4.

14.2.5 Подготовка проб

Фильтрат, полученный по 7.2.5.1, объемом 5 см<sup>3</sup> пипеткой помещают в фарфоровую чашку вместимостью 25-50 см<sup>3</sup>, добавляют 1-2 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и упаривают на электрической плитке, не допуская разбрызгивания, до удаления паров азотной кислоты («влажных солей»). «Влажные соли» должны иметь белый или светло-серый цвет. В противном случае обработку концентрированной азотной кислотой повторяют.

Остаток «влажных солей» растворяют в 5 см<sup>3</sup> раствора гидроксида калия концентрации 2N, добавляют 5 см<sup>3</sup> раствора кислоты лимонной концентрации 10% и количественно переносят бидистиллированной водой в мерную пробирку вместимостью 20 см<sup>3</sup>. Содержимое пробирки доводят до метки бидистиллированной водой.

В случае, если содержание определяемого элемента 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 определяемого элемента в подготовленной пробе находится ниже нижнего предела диапазона измерений, допускается увеличение объема аликвоты фильтрата или увеличение массы пробы.

### 14.3 Порядок измерений

#### 14.3.1 Условия измерений по разделу 6.

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

**В процессе работы перед регистрацией вольтамперограмм каждой серии растворов рекомендуется проверять чистоту электрохимической ячейки и при необходимости проводить очистку механическую, а при сильном загрязнении полную очистку электродов 12.5.**

#### 14.4.1 Регистрация вольтамперограмм раствора фонового электролита.

В стеклоуглеродный тигель ячейки помещают раствор, приготовленный по 14.2.3.2 и регистрируют вольтамперограммы выполняя операции 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 переносят в стеклоуглеродный тигель, закрепляют его на подставке-держателе прибора и регистрируют вольтамперограммы по 14.4.1 при тех же параметрах.

#### 14.4.3 Регистрация вольтамперограмм пробы с добавками.

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

**Перед измерением последующей пробы обязательна тщательная очистка измерительного электрода.**

#### 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 результатов измерений

14.9 Оформление 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,

$D = 0,01 \cdot D_{\text{отн}} \cdot \bar{X}$  ( $\bar{X}$  - среднее арифметическое значение результатов измерений  $\bar{X}_1$  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 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 иона 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/дм<sup>3</sup>) - значения характеристик погрешности (без учета знака), соответствующие содержанию определяемого элемента в пробе и, пробе с известной добавкой, соответственно;

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



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

Значения  $\delta_x$  ( $\delta_{x'}$ ) 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.