

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
Институт естественных и точных наук
Факультет «Химический»
Кафедра «Теоретическая и прикладная химия»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, к.т.н., доцент
_____ С.Г. Ницкая
«__» _____ 20__ г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н., проф.
_____ О.К. Шарутина
«__» _____ 20__ г.

Инверсионно-вольтамперометрическое определение марганца
на углеситаловом электроде

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
ЮУрГУ – 04.03.01. 2019.691. ВКР

Руководитель, доцент

_____ И.В. Иняев
«__» _____ 20__ г.

Автор

студент группы ЕТ- 431
_____ М. В. Вяткина
«__» _____ 20__ г.

Нормоконтролер,

_____ к.х.н. О.Н. Груба
«__» _____ 20__ г.

Челябинск 2019

РЕФЕРАТ

Вяткина М.В. Инверсионно-вольтамперометрический метод определения марганца на углеситалловом электроде. – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-431, 51 с., 7 ил., 13 табл., библиогр. список – 32 наим., 5 прил.

Инверсионная вольтамперометрия, углеситалловый электрод, марганец

Объектом дипломной работы является марганец (II) в водных объектах.

Цель дипломной работы – разработка и оптимизация методики определения марганца инверсионно-вольтамперометрическим методом на углеситалловом электроде.

Для достижения цели исследования поставлены следующие задачи:

- провести литературный обзор;
- определить оптимальные условия проведения анализа: потенциал накопления, состав фонового раствора, его рН и концентрацию, концентрацию ртути в фоновом электролите;
- оценить метрологические характеристики методики;
- опробовать методику на реальном объекте.

Область применения – полученные данные могут применяться в санитарно-эпидемиологических, гидрохимических, экологических организациях для контроля содержания марганца в технологических процессах, мониторинге окружающей среды.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1 Метод инверсионной вольтамперометрии	
1.1.1 Сущность метода.....	9
1.1.2 Вольтамперометрические анализаторы	10
1.1.3 Рабочие электроды.....	12
1.1.4 Обновление рабочей поверхности электродов	14
1.1.5 Способы концентрирования элементов на электроде	14
1.1.6 Факторы, искажающие и снижающие аналитический сигнал.....	15
1.2 Методы определения марганца	
1.2.1 Основные методики определения.....	17
1.2.2 Инверсионно-вольтамперометрические методы определения марганца.....	18
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2.1 Средства измерений и вспомогательные устройства.....	24
2.2 Реактивы.....	24
2.3 Приготовление растворов.....	24
2.4 Требования безопасности, охраны окружающей среды	26
2.5 Методики определения марганца	
2.5.1 Методика инверсионно-вольтамперометрического определения марганца с предварительным формированием ртутной пленки на углеситалловом электроде.	26
2.5.2. Методика определения марганца инверсионно-вольтамперометрическим методом на углеситалловом электроде с предварительным получением ртутной пленки ртути в анализируемом растворе	27
2.5.3. Инверсионно-вольтамперометрическая методика определения содержания марганца на углеситалловом электроде с получением пленки ртути в ходе анализа	28
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	30
3.1 Выбор оптимального диапазона рН	31
3.2 Выбор фонового раствора	32
3.3 Выбор концентрации фонового раствора.....	33

3.4 Выбор потенциала накопления.....	34
3.5 Проверка влияния концентрации ртути на величину аналитического сигнала.....	34
3.6 Оценка диапазона линейности зависимости площади пика марганца от времени накопления.....	35
3.7 Оценка диапазона линейности зависимости аналитического сигнала от концентрации марганца.....	36
3.8 Оценка метрологических характеристик.....	37
3.9 Исследование реального объекта.....	43
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	46
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	47
ABSTRACT.....	50
ПРИЛОЖЕНИЯ	
Приложение А.....	51
Определение рабочей концентрации фоновго электролита.....	51
Приложение Б.....	51
Определение потенциала накопления.....	51
Приложение В.....	51
Проверка линейности зависимости площади пика марганца от времени накопления.....	51
Приложение Г.....	51
Проверка линейности зависимости площади пика марганца от концентрации.....	51
Приложение Д.....	52
Оценка метрологических показателей.....	52

ВВЕДЕНИЕ

Марганец необходим для нормальной жизнедеятельности организмов, так как содержится в клетках головного мозга, поджелудочной железы, почках, печени и костях. Однако его избыток оказывает негативное влияние на организм – выступая в роли протоплазматического яда, соединения марганца вызывают отравление.

Одним из источников поступления марганца в организм является вода. Загрязнение водной среды марганцем обусловлено как естественными источниками (процессы растворения минералов, железомарганцевых руд, останков животных и растительных организмов), так и антропогенными: вынос соединений марганца со сточными водами предприятий горнодобывающей, металлургической и химической промышленности. Это доказывает необходимость постоянного контроля содержания марганца в поверхностных и питьевых водах.

Предельно допустимая концентрация ионов марганца в питьевых и природных водах составляет 0,1 мг/дм³ [1]. Такая концентрация требует чувствительных методов определения с низким пределом обнаружения. К таким методам относится метод инверсионной вольтамперометрии.

В настоящее время инверсионная вольтамперометрия является одним из важнейших методов определения следовых содержаний органических и неорганических соединений в растворах, а также анализа твёрдых материалов. Её достоинства по сравнению с другими методами:

- возможность определения значительного числа (более 40) химических элементов и многих органических веществ;
- низкие пределы обнаружения, достигающие для некоторых элементов (например, Cd, Bi, Tl, Pb, Sb) и органических веществ 10^{-9} – 10^{-10} моль/л;
- достаточно высокая селективность и хорошие метрологические характеристики;
- лёгкость компьютеризации и автоматизации аналитических определений;
- сравнительно невысокая стоимость приборов для инверсионной вольтамперометрии и относительная простота работы на них [2].

В последние годы число публикаций, посвященных инверсионным методам, неуклонно растет; это связано с появлением новых приборов, а также с переходом к использованию малортутных пленочных и твердых электродов. В опубликованных до сих пор обзорных работах и книгах по электрохимическому инверсионному анализу основное внимание уделялось работам с классическим ртутным электродом [3].

Научная новизна и практическая значимость работы

Показана возможность применения углеситаллового ртутно-графитового электрода в качестве индикаторного электрода для определения марганца в поверхностных водах суши. Выбраны условия определения концентрации ионов марганца (II) методом инверсионной вольтамперометрии.

Объем и структура работы

Дипломная работа изложена на 53 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, библиогра-

фического списка и приложений. Библиографический список включает 32 ссылки отечественных и зарубежных авторов. Литературный обзор посвящен рассмотрению метода инверсионной вольтамперометрии, методов определения марганца, определения марганца методом инверсионной вольтамперометрии. В экспериментальной части описаны методики приготовления стандартных и вспомогательных растворов, алгоритмы и параметры определения марганца методом инверсионной вольтамперометрии.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Метод инверсионной вольтамперометрии

1.1.1 Сущность метода

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) относится к электрохимическим методам анализа. В основе данных методов лежит процесс электролиза, то есть химической реакции, протекающей под действием электрического тока на электродах, находящихся в анализируемом растворе. Электролиз, в отличие от обычных химических процессов, позволяет проводить окислительно-восстановительные реакции с более высоким выходом и более высокой селективностью. Благодаря этому электрохимические методы позволяют проводить определение элементов, присутствующих в растворе на уровне мкг/л и ниже. Аналитическим сигналом в электрохимических методах может служить любой электрический параметр, зависящий от концентрации анализируемого раствора и поддающийся правильному измерению. Измеряемым параметром в методе ИВ является ток. При этом ток измеряют в зависимости от напряжения (потенциала), приложенного к электродам электрохимической ячейки [4].

ИВ – метод анализа, в котором для снижения нижней границы определяемых концентраций используется предварительное концентрирование анализируемого компонента на рабочем электроде с помощью различных электрохимических или химических реакций, с последующей регистрацией вольтамперограммы концентрата [5].

Для проведения анализа методом ИВ раствор, содержащий определяемое вещество или несколько определяемых веществ, помещают в электрохимическую ячейку. Чтобы уменьшить сопротивление раствора, в него добавляют индифферентный электролит, который называют фоновым электролитом. Далее в раствор опускают электроды – рабочий электрод и электрод сравнения – и проводят регистрацию аналитического сигнала, которую условно можно разделить на четыре стадии:

- 1) подготовка электродов и раствора к регистрации вольтамперограмм;
- 2) концентрирование (накопление) определяемого вещества на поверхности рабочего электрода при заданном потенциале электрода;
- 3) регистрация тока растворения концентрата определяемого вещества при изменении потенциала рабочего электрода;
- 4) расшифровка полученной зависимости тока от потенциала.

Ток, вызванный электрорастворением концентрата определяемого элемента с поверхности электрода, на вольтамперограмме имеет вид пика. Потенциал пика, характеризует природу определяемого вещества, а высота и площадь зависят от его концентрации в растворе. Таким образом, метод инверсионной вольтамперометрии позволяет одновременно получить качественную и количественную информацию о веществах, присутствующих в анализируемом растворе. Ток на вольтамперограмме складывается из двух составляющих: фонового тока I_f и тока электрорастворения концентрата определяемого элемента с поверхности электрода – тока пика I_p . Если анализируемый раствор не содержит определяемого эле-

мента, то на вольтамперограмме пик регистрироваться не будет и вольтамперограмма будет представлять собой зависимость фонового тока от потенциала, приложенного к электродам. Фоновый ток называют остаточным током. Он определяется электрохимическими процессами, не связанными с растворением концентрата определяемого элемента. Концентрацию фонового электролита в фоновом растворе и в растворе анализируемой пробы поддерживают примерно одинаковой.

Для измерения высоты пика вольтамперограмму размечают: под пиком проводят линию остаточного тока, которая должна в идеальном случае воспроизводить вольтамперограмму фона. Так как концентрация определяемых элементов очень мала, то и ток пика электрорастворения маленький и измеряется в микроамперах (мкА) или наноамперах (нА).

Важными условиями получения аналитического сигнала в методе ИВ являются:

- наличие в анализируемом растворе фонового электролита, его природа и концентрация;
- перемешивание анализируемого раствора;
- потенциал рабочего электрода на этапе накопления (потенциал накопления);
- время накопления;
- устранение мешающего влияния.

1.1.2 Вольтамперометрические анализаторы

Аппаратура для метода ИВ достаточно проста и содержит источник поляризуемого напряжения, измеритель тока и электрохимическую ячейку или датчик. Фиксируемыми параметрами являются ток и потенциал. Но требования обеспечения высокой чувствительности по току, компенсации помех, автоматизации, компьютеризации, применение сложных форм поляризуемого напряжения и др. приводит к существенному усложнению установок. Такие приборы называются полярографами или вольтамперометрическими анализаторами. Достоинства и недостатки вольтамперометрических методик анализа сильно зависят от качества и возможностей используемого анализатора. Это и чувствительность, и погрешность, и простота выполнения анализа.

Существует несколько вариантов метода ИВ, различающихся по форме поляризуемого напряжения и способу регистрации тока:

- 1) постоянноточковая (DC) вольтамперометрия или вольтамперометрия (ВАМ) с линейным изменением потенциала;
- 2) переменноточковая (AC) ВАМ;
- 3) квадратно-волновая инверсионная ВАМ (SWSV);
- 4) импульсная, дифференциальная импульсная ВАМ (DDPSV);
- 5) разностная ВАМ.

Все эти варианты направлены на увеличение чувствительности и разрешающей способности метода. Каждый из вариантов имеет преимущества при решении определенного круга задач [6].

На рис.1 представлена простейшая схема вольтамперометрического анализатора. Важной частью анализатора является электрохимическая ячейка. В состав ячейки входят стаканчик, в который наливается раствор анализируемой пробы, рабочий электрод, на котором происходит концентрирование определяемого элемента, и электрод сравнения, относительно потенциала которого задается потенциал рабочего электрода.

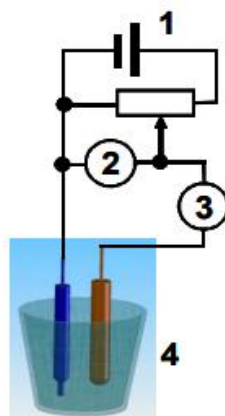


Рисунок 1 – Схема вольтамперометрического анализатора:

1 – источник постоянного напряжения; 2 – вольтметр; 3 – измеритель тока;
4 – электрохимическая ячейка

На российском рынке аналитического оборудования представлено порядка десяти видов вольтамперометрических анализаторов, как правило, со своими электродами, программным и методическим обеспечением. Большинство анализаторов управляется программным способом с помощью персонального компьютера. Это позволяет автоматизировать настройку приборов и анализ, гибко и оперативно расширять функциональные возможности приборов и улучшать параметры как уже находящихся в эксплуатации, так и новых приборов.

Основным элементом вольтамперометрического анализатора является электрохимическая ячейка, состоящая из стаканчика с раствором анализируемой пробы и системы электродов. В систему электродов обязательно входят электрод сравнения и рабочий электрод. Рабочий электрод иногда называют индикаторным электродом и именно на его поверхности концентрируют определяемый элемент. Электрод сравнения может выполнять две функции: служить для подачи потенциала на рабочий электрод и служить точкой отсчета потенциала рабочего электрода (величина подаваемого на рабочий электрод потенциала задается относительно потенциала электрода сравнения) [4].

Электрод сравнения подаёт на индикаторный электрод напряжение, согласно формуле 1:

$$E = E_{\text{инд}} - E_{\text{ср}} + IR, \quad (1)$$

где R – суммарное омическое сопротивление датчика измеряется мостом переменного тока и определяется электропроводимостью раствора и сопротивлением

электрода сравнения и может составлять единицы и десятки килоом (кОМ). Если омическое падение напряжения IR достигает больших значений (например, при отсутствии электролита в водном растворе или плохих контактах), то потенциал пика смещается, и форма пика искажается, что приводит к снижению аналитического сигнала. При этом возникает дополнительная систематическая погрешность, величина которой может быть оценена по следующей приближенной формуле 2:

$$\sigma = I_h \cdot R / \delta \cdot 100 \% . \quad (2)$$

Типичным признаком большого падения напряжения IR является то, что передний фронт пика становится более пологим, а задний более крутым. При этом, прежде всего, необходимо проверить и/или заменить раствор фона и электрод сравнения.

Для компенсации IR в схему полярографа вводят потенциостат, а в ячейку вводят третий поляризуемый вспомогательный электрод (ВЭ), например платиновый или стеклоуглеродный [6].

Трехэлектродная ячейка чаще всего используется при определении элементов, пики которых регистрируются при достаточно отрицательных потенциалах: марганца, цинка, кадмия, когда через электроды протекает относительно большой ток.

В качестве электрода сравнения наиболее часто применяют хлорсеребряный электрод (ХСЭ). Хлорсеребряный электрод представляет собой спираль из серебряной проволоки, покрытой хлоридом серебра и вставленной в корпус с полупроницаемой пробкой, заполненный раствором хлорида калия. ХСЭ является электродом второго рода и его потенциал зависит от концентрации раствора хлорида калия, которым он заполнен.

1.1.3 Рабочие электроды

Чувствительность и точность вольтамперометрической методики напрямую зависят от рабочего электрода, его природы и состояния поверхности. Для получения воспроизводимых сигналов поверхность рабочего электрода должна периодически обновляться.

«Идеальный» рабочий электрод должен удовлетворять следующим условиям:

- быть простым в эксплуатации;
- иметь воспроизводимую или легко кондиционируемую поверхность;
- быть стабильным во времени, не подверженным явлениям «усталости» или отравления вследствие протекания электрохимических реакций;
- состояние его поверхности должно быть наиболее благоприятным для протекания электродных реакций и явлений массопереноса;
- иметь широкий диапазон рабочих потенциалов (для катодных или анодных процессов);
- иметь как можно меньший остаточный ток для обеспечения более высокой чувствительности [7].

В качестве рабочих электродов наиболее часто используют ртутные, графитовые и золотые электроды, а также их модификации.

1) Ртутные пленочные и амальгамные электроды

Ртутные пленочные электроды представляют собой тонкую пленку ртути (1 – 100 мкм), нанесенную электрохимическим или химическим способом на токопроводящую подложку. В качестве подложки наиболее часто используют различные виды углеродных электродов (углеситалловые, стеклоуглеродные, пирографитовые) и серебряные электроды. При использовании углеродной подложки в анализируемый раствор вводят нитрат двухвалентной ртути (1 – 20 мг/л) и электроконцентрирование определяемых ионов и электроосаждение пленки ртути проводят из одного раствора одновременно (*in situ*). Пленка ртути обновляется перед каждым измерением. При использовании серебряной подложки на нее предварительно наносят тонкий слой ртути механическим способом (окунанием в металлическую ртуть) или путем электролиза ртути из раствора нитрата одновалентной на серебряную поверхность электрода. Пленки амальгамы хватает для анализа порядка 15 – 60 проб в зависимости от срока работы электрода. Обновление поверхности амальгамных электродов проводят путем нанесения нового слоя ртути. Чем дольше работает электрод, тем реже возникает необходимость нанесения слоя ртути на его поверхность, что связано со степенью насыщения серебряного стержня ртутью. При проведении измерений АмЭ используют для определения Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, Co, Mn, Bi, Sb, I, Se, Sn.

Причиной предпочтения ртутных и амальгамных электродов электродам из других материалов служит высокое перенапряжение водорода (более отрицательный потенциал выделения водорода), что позволяет проводить определение таких элементов как марганец, цинк, кадмий и др., а также хорошая воспроизводимость и легкость обновления поверхности.

Ртутные пленочные и амальгамные электроды имеют два существенных недостатка:

- необходимость использования металлической ртути или солей ртути при формировании поверхности электрода;
- низкий потенциал анодного растворения, не позволяющий проводить определение элементов, находящихся в ряду напряжения металлов положительнее ртути, таких как мышьяк, серебро, и, конечно же, саму ртуть.

2) Электроды на основе углерода

Поиск электродов, лишенных недостатков ртутных электродов, привел к использованию в качестве материала для электродов графитовых стержней, используемых в спектроскопии. Преимуществом графитовых электродов является инертность поверхности и широкий диапазон рабочих потенциалов. Недостаток – плохая воспроизводимость результатов из-за высокой пористости. Пористость графитовых электродов устраняют путем их пропитки (импрегнирования) горячим парафином, воском, смесью парафина с полиэтиленом или полистиролом, эпоксидными смолами. Позднее в качестве рабочих электродов стали использовать различные модификации углерода, а также смеси графитового порошка с не-

растворимым в воде органическим связующим наполнителем (угольно-пастовые, композитные электроды). Большинство современных полярографов комплектуется электродами из стеклоуглерода или углеситала. К более новым видам углеродных электродов, который пока не получил широкого распространения, но обладает хорошими аналитическими характеристиками, следует отнести допированный бором алмаз. Электроды из данных углеродных материалов имеют высокую механическую прочность, химически устойчивы, малопористы и относительно хорошо проводят электрический ток.

1.1.4 Обновление рабочей поверхности электродов

Воспроизводимость показаний электродов и стабильность их работы связаны с обновлением электродной поверхности. Существуют различные способы предварительной подготовки и регенерации поверхности рабочих электродов. Более простые из них заключаются в механической обработке электродов. Обновление поверхности при этом проводят путем срезания тонкого слоя с торца электрода или полировкой его абразивными материалами. Часто для обновления и подготовки электродной поверхности применяют электрохимические методы. Как правило, электрохимическая обработка поверхности электрода заключается в его многократной поляризации импульсами специальной формы. В современных анализаторах электрохимическая обработка электродов программируется и осуществляется автоматически. Электрохимическую обработку поверхности (ЭХО) проводят перед регистрацией каждой вольтамперограммы или периодически с целью полного обновления электродной поверхности. В некоторых приборах электрохимическую подготовку электрода совмещают с пробоподготовкой исследуемого образца.

1.1.5 Способы концентрирования элементов на электроде

Существует несколько методов концентрирования определяемых элементов на электроде в зависимости от типа элемента, электрода и фона:

1) прямое электрохимическое концентрирование определяемых элементов;

Ионы металлов восстанавливаются на электроде (ртутном, графитовом) до металла с последующим электрорастворением.

Таким образом, на Hg можно определить: Sb, Bi, Cu, Pb, Sn, Ti, In, Cd, Zn, Ga, Mn, Ge и др. (около 25 элементов). На графитовых и модифицированных металлом электродах определяют Hg, As, Ad, Se, Au, Pt, Ir, Pd и др. На неводных фонах на ртутных электродах определяют K, Na, Mg, Ba, редкоземельные элементы.

2) концентрирование малорастворимых соединений;

Ионы металлов переменной валентности концентрируются на поверхности электрода в виде осадка малорастворимого соединения со специальным компонентом раствора.

Таким образом определяют Fe, Mn, Se, Pb, Re, Ti и др. (около 10 ионов). Как правило, малорастворимые соединения образуют ионы более высоких степеней окисления.

Определяемые ионы металлов концентрируются на поверхности электрода в виде малорастворимого соединения с материалом электрода при анодной поляризации электрода, пример представлен на схеме 1.1:

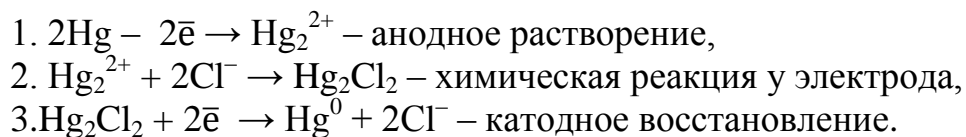


Схема 1.1

Таким образом, определяют анионы и некоторые органические вещества, образующие малорастворимые соединения с ионами Hg^{+1} , Ag^{+1} , например, Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , SO_4^{2-} , S^{2-} , WO_4^{2-} (более 10 ионов);

3) адсорбционное концентрирование (как комплексов металлов с органическими лигандами, так и органических соединений).

Ионы металлов концентрируются на электроде в виде комплекса или осадка с анионом A^- , способным адсорбироваться на поверхности электрода и образовывать комплекс с M^+ как показано на схеме 1.2:

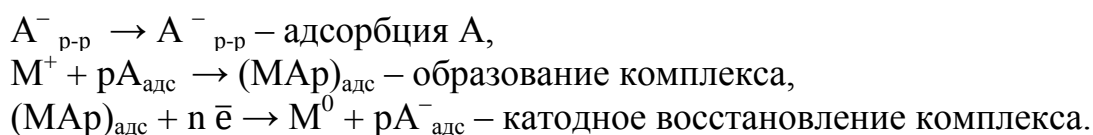


Схема 1.2

Таким образом, определяют: Ni, Co, Fe, Cu, Al, Sn и другие металлы.

1.1.6 Факторы, искажающие и снижающие аналитический сигнал

1) Растворенный кислород

Окислители, присутствующие в анализируемом растворе: молекулы (O_2 , H_2O_2 , NO_2), катионы (H^+ , K^+) или анионы фона (NO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^-) восстанавливаются в рабочей области потенциалов и вызывают возникновение дополнительного тока, который маскирует ток аналитического сигнала. Поэтому перед анализом их удаляют из раствора.

Способы удаления O_2 из растворов

а) Химический способ состоит в добавлении к раствору соответствующего восстановителя: в кислой среде – аскорбиновой кислоты, в нейтральной и щелочной – сульфита натрия. Однако эти реактивы редко бывают достаточно чистыми для определения следов примесей в методе ИВ.

б) Физические способы – понижение парциального давления кислорода над анализируемым раствором и как следствие – удаление O_2 из раствора. Для этого чаще всего пользуются деаэрацией. Другие способы – вакуумирование раствора или его замораживание – требуют специального оборудования и длительны.

в) Фотохимический способ – дезактивация кислорода путем фотохимической реакции с радикалами, полученными при введении в раствор фотоактивного вещества (фона) и облучении этого раствора УФ-светом.

2) Наложение пиков элемента

Пики близко по потенциалам расположенных элементов могут накладываться, искажаться по форме и затруднять определение высот. Для устранения таких помех есть ряд приемов.

1. Устранение влияния мешающего элемента с помощью выбора потенциала электролиза, при котором один элемент выделяется на электроде, а другой – нет. Это возможно, если в катодном процессе “волны” восстановления достаточно раздвинуты.

2. Подбор подходящего фона, содержащего лиганд, для маскировки одного из ионов. $E_{1/2}$ и E_n сдвигаются в отрицательную сторону потенциалов тем сильнее, чем более прочный комплекс и больше концентрация лиганда. Иногда приходится полностью удалять элемент путем комплексообразования, осаждения, восстановления до металла, электролизом и т.д.

3. Смена электролита после электролиза. Накопление ведут на одном фоне (например, Pb, Sn на фоне HCl), а анодное растворение – на другом (на ацетатном буфере свинец и олово дают отдельные анодные пики). При этом во время замены электролита контакт между рабочим электродом и электродом сравнения не должен прерываться.

4. Уменьшение скорости изменения потенциала приводит к сужению пиков, их раздвижению по оси потенциалов, хотя при этом уменьшаются высоты пиков.

5. Получение кривых $I - E$ в дифференциальной форме.

6. Остановка потенциала после получения пика более электроотрицательного элемента позволяет провести анодное растворение первого пика без мешающего влияния второго, затем развертка потенциала продолжается и записывается пик второго элемента.

7. Обработка сигналов на ЭВМ открывает широкие возможности для повышения разрешающей способности метода программным способом.

3) Достижение растворимости металла в ртути

Многие металлы плохо растворимы в ртути: растворимость (масс %) меди равна $3 \cdot 10^{-3}$ %, сурьмы – $3 \cdot 10^{-5}$ %, железа – $1 \cdot 10^{-17}$ % и т.д. При достижении растворимости зависимости $I - C$ и $I - t$, для металла искривляются, пики расширяются, что затрудняет анализ. Это наблюдается часто при концентрациях порядка $1,0 \dots 10$ мг/дм³. Для устранения этого явления нужно изменять условия опыта – работать с достаточно разбавленными растворами и контролировать, чтобы площадь под анодным пиком не превышала критической, соответствующей достижению растворимости.

4) Образование интерметаллических соединений между металлами, выделенными на электроде

При совместном выделении нескольких металлов на электроде могут образовываться сплавы или интерметаллические соединения, что искажает информацию о

содержании этих элементов в исследуемом растворе. Для устранения этого нежелательного явления на графитовом электроде в анализируемый раствор вводят соль Hg^{2+} в концентрации примерно в 100 раз превышающей определяемые металлы. Осаждаясь вместе с металлами при электролизе, ртуть образует амальгаму (раствор металлов в ртути), в результате сигналы металлов не искажаются. Избежать образования интерметаллидов можно также выбором потенциала электролиза.

5) Влияние поверхностно-активных веществ

Поверхностно-активные вещества природного (гумусовые) или техногенного происхождения (цетилпиридиния хлорид – ЦПС1 и др.) оказывают разнообразное мешающее влияние на определение методом ИВ. При этом:

- изменяются высоты пиков (чаще уменьшаются);
- смещаются E_n в катодную или анодную сторону;
- нарушается линейность градуировочных графиков.

Для проведения правильного анализа методом ИВ требуется деструкция поверхностно-активных веществ и их комплексов в растворе, а также принятие мер для уменьшения их адсорбции на поверхности электрода (активация). Получили распространение следующие способы деструкции:

- мокрое озоление;
- сухое сожжение;
- электрохимическое окисление;
- УФ-разрушение [6, 8, 9].

1.2 Методы определения марганца

1.2.1 Основные методики определения

В зависимости от объекта и концентрации используют различные методики определения марганца.

Весовые и объемные методы пригодны для широкого диапазона содержаний марганца, кроме очень малых (менее 0,2%). Из весовых методов определения марганца наиболее точным является осаждение его в виде фосфата и последующее взвешивание в виде пирофосфата, также существует способ определения в виде Mn_3O_4 . Менее точным является метод определения по весу закись-окиси марганца, образующейся после прокаливания его гидратов, так как состав смешанного окисла не вполне постоянен.

Объемные методы особенно удобны для определения высоких концентраций и применимы для жидкостей и объектов, которые можно перевести в раствор. К объемным методам определения относят персульфатносеребряный метод, основанный на окислении иона двухвалентного марганца до семивалентного надсерноокислым аммонием, который затем титруют раствором мышьяковистокислого натрия в присутствии катализатора – азотнокислого серебра, и висмутатный метод, в котором под действием висмутата натрия в азотнокислой среде проходит реакция окисления Mn^{2+} до иона MnO_4^- .

Марганец можно определить методом потенциометрического титрования, которое основано на реакции окисления Mn(II) до Mn(III). Этот метод применяют для определения как малых (~0,1%), так и больших содержаний (до 90 – 95%) марганца. Вместо каломельного электрода, имеющего ряд недостатков, часто применяют биметаллическую систему электродов Pt-W [10,11].

Люминесцентные методы определения марганца с помощью органических реагентов малочувствительны и малочислены. Примером может служить определение марганца с помощью 8-оксихинолина и койевой кислоты [12].

Также определение марганца можно провести методом амперометрического титрования при содержании марганца 0,1 – 2 %; для определения малых содержаний пользуются методом кулонометрического титрования, при содержании марганца от 0,05 до 0,30 % пользуются полярографическими методами анализа [13].

Иногда пользуются кинетическими методами, например, реакцией окисления перекисью водорода и кислородом можно обнаружить присутствие марганца в количестве до 20 мкг. Активационный метод является одним из наиболее чувствительных методов определения, основан на образовании радиоизотопов в результате ядерных реакций между бомбардирующими частицами и стабильными изотопами. Высокая чувствительность, селективность, отсутствие влияния загрязнений от реактивов делает этот метод особенно пригодным для определения следов марганца.

Рентгеноспектральный флуоресцентный метод дает возможность быстро и непосредственно анализировать твердые и жидкие вещества без разрушения. Один из недостатков метода – относительно низкая чувствительность. Метод применяется главным образом для экспрессного контроля продукции различных производств.

Спектрофотометрическим методом можно определять с удовлетворительной точностью количество марганца от следов до 1 – 1,5 %. Данные методы основаны на измерении оптической плотности растворов, содержащих ион MnO_4^- , пирофосфатомарганцевую кислоту или комплексные соединения марганца с органическими реагентами, например с формальдоксимом марганец дает бесцветное комплексное соединение, которое быстро приобретает красно-коричневый цвет вследствие окисления кислородом воздуха и образования комплекса $[Mn(CH_2NO)_6]^{2-}$ [12, 14].

1.2.2 Инверсионно-вольтамперометрические методы определения марганца

Электрохимическое поведение марганца обусловлено возможностью его существования в нескольких степенях окисления.

Для определения марганца инверсионными методами можно использовать в основном два процесса.

1. Накопление в виде металла и анодное растворение (схема 1.3).

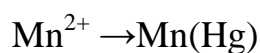


Схема 1.3

2. Накопление в виде гидратированного MnO_2 и катодное растворение (схема 1.4).

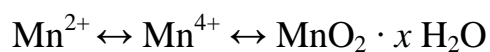


Схема 1.4

На стационарном ртутном электроде восстановление марганца происходит согласно первому уравнению реакции. Известно несколько методик определения марганца с использованием ртутно-пленочных электродов.

1) Восстановление марганца в области потенциалов от -1600 до -1900 мВ и последующее растворение с регистрацией пика марганца в растворе хлорида натрия в диапазоне потенциалов от -1300 до -1400 мВ. Линейность градуировочной зависимости сохраняется только для малых концентраций марганца из-за плохой растворимости марганца в ртути. В растворах с $\text{pH} > 5$ (хлорсеребряный электрод сравнения, фон – 1 М хлорид калия или 0,1 М хлорид лития) градуировочная кривая линейна в интервале концентраций 1 – 100 мкг/мл.

Определению не мешают следующие металлы (в скобках указано максимальное соотношение М:Мn): Co^{2+} (1:1), V(V) (50:1), Mo(VI) (50:1), Cr(VI) (100:1), Cr(III), Ni, Pb, Cd, Zn, Al, Cu, Tl(III) ($>1000:1$) [3].

2) Метод, позволяющий определять концентрации марганца в диапазоне от 0,002 до 0,5 мг/дм³. В качестве фонового раствора используют 0,1 М хлорид натрия (pH 6 – 7) или 0,1 М хлорид натрия с 0,02 М гидроокисью аммиака (pH 7 – 8) при использовании ртутно-пленочного электрода при постоянно-токовом режиме развертки потенциала и использовании трехэлектродной системы. Параметры измерений представлены в таблице 1.1 [15 – 17].

Таблица 1.1 – Параметры измерения

Параметр	Значение
Ориентировочное значение потенциала пика марганца, мВ	-1400
Потенциал электронакопления, мВ	-1900
Скорость изменения потенциала, мВ/с	30 – 100
Потенциал начала развертки, мВ	-1700
Потенциал конца развертки, мВ	600

3) Методика определения марганца на ртутно-пленочном электроде с диапазоном определяемых концентраций 0,005 – 1 мг/л. Выполнение измерений проводится в три этапа: электрохимическая очистка электродов; проверка на чистоту; измерение концентрации марганца в растворе предварительно подготовленной пробы.

Используют постоянно-токовый метод измерения и двухэлектродную ячейку, наблюдают потенциал пика марганца при $-1,4$ В. Развертку ведут от $-1,8$ В до $-0,6$ В со скоростью 60 мВ/с. Время интегрирования: 20 . Фоновым раствором служит сульфит натрия. Подготовку ведут 20 секунд, после чего следует растворение при потенциале $0,6$ В в течение 5 секунд, накопление марганца при $-2,1$ В 30 с и успокоение при потенциале $-1,8$ В 5 секунд [18].

Некоторые методики определения марганца с использованием ртутно-графитовых электродов допускают использование ртутно-пленочных электродов вместо ртутно-графитовых, например, методы определения Mn на РГЭ, описанные в пунктах 1,6.

Графитовые электроды пригодны для накопления марганца в форме $\text{MnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Применение ртутно-графитовых электродов описано в следующих методиках:

1) Определение марганца на графитовом и графитовом пастовом электроде. Электролиз проводится в интервале потенциалов от $+0,4$ до $+0,5$ В. В качестве фонового электролита в случае графитового электрода рекомендуется $0,5$ М аммиачный буферный раствор. Определение на графитовом пастовом электроде проводится в 2 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (рН 5). Чувствительность определения повышается при уменьшении ионной силы раствора. Высота и потенциал катодного пика значительно зависят от рН. Наиболее высокие пики наблюдаются при рН $6,5 - 7,5$. Аналогичным образом определение можно проводить на платиновых электродах [3].

2) Методика определения марганца в воде. Диапазон определяемых концентраций $0,5$ до 20 мкг/л, предел обнаружения в анализируемом растворе пробы – $0,1$ мкг/л. Измерения проводятся по трехэлектродной схеме измерения с использованием системы углеродного макроэлектрода «три в одном» в комплекте с автосамплером, позволяющим проводить смену растворов без размыкания цепи.

В данном методе накопление марганца на поверхности рабочего электрода происходит в виде амальгамы. Значение потенциала пика марганца -1500 мВ. Определение проводят по методу добавок стандартного раствора. В качестве фонового раствора использовали $0,1$ М гидрокарбонат натрия. Определению ионов Mn мешает присутствие в пробе взвешенных и органических веществ. Взвешенные частицы удаляют фильтрацией, органические – минерализацией до влажных солей или фотохимическим окислением проб. Начало развертки потенциала -1800 мВ, конец -1200 мВ, продолжительность накопления 300 секунд, амплитуда модуляции 30 мВ, частота 25 Гц.

Каждый шаг измерения проводят в отдельной ячейке, каждый шаг представляет собой выдерживание электродной системы в растворе при перемешивании при определенном потенциале.

После окончания текущего шага и до начала следующего шага на электрод подается потенциал удержания, который предотвращает протекание на рабочем электроде неконтролируемых процессов. Измерение включает в себя следующие шаги: электрохимическая очистка электрода, регенерация ртутной пленки, доочи-

стка ртутной пленки, накопление определяемых элементов, регистрация вольтамперограммы [19].

3) Методика определения марганца на углеситалловом электроде. В качестве электрода сравнения используется хлорсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – стеклоуглеродная ячейка. В состав фонового раствора входит нитрат ртути (II). В ходе анализа ртуть восстанавливается на рабочей поверхности измерительного электрода, образуя каплю. Наибольшее сходство механизма процесса определения металлов на углеситалловом электроде имеет процесс определения на ртутнопленочном электроде (РПЭ). Основным принципом в пробоподготовке воды для определения марганца является нейтрализация кислых растворов, так как восстановление марганца из кислых растворов очень затруднено. Нейтрализация пробы требуется во всех случаях, так как даже нейтральная проба становится кислой после добавления фонового раствора, потому что последний приготовлен на растворе соляной кислоты. Для определения марганца используется фоновый раствор аналогичный фоновому раствору для определения кадмия, свинца и меди. По литературным данным для РПЭ можно использовать несколько реагентов для «гашения» кислотности:

- 0,02 М раствор гидроксида аммония (накопление при -1500 мВ);
- 0,02 М раствор гидроксида аммония в смеси с 0,1 М хлоридом натрия (накопление при -1400 мВ);
- 0,1 М гидрокарбонат натрия (накопление при -1500 мВ);
- 0,1 М сульфит натрия (накопление при -1500 мВ);
- 0,5 М аммиачная буферная смесь (накопление при -1540 мВ).

Самые близкие к истинному значению содержания марганца в растворе получены при нейтрализации пробы раствором гидрокарбоната натрия. Оптимальным значением является рН 5 – 6. Растворы фона, пробы и пробы с добавкой должны находиться в трех разных электрохимических ячейках, так как при несоблюдении данного условия происходит значительное занижение результатов анализа. Для предотвращения окисления марганца и расширения предела обнаружения рекомендуется вводить добавку сульфита натрия или аскорбиновой кислоты [20].

4) Метод определения марганца в низколегированных сталях на графитовом электроде при содержании марганца 0,0005 – 0,01 %. Метод основан на электрохимическом концентрировании марганца в виде периодата марганца (IV) в 0,2 М растворе азотной кислоты с последующим катодным растворением осадка при линейно изменяющемся потенциале. Влияние железа при соотношении $Mn:Fe > 1:5000$ устраняют добавлением фосфорной кислоты. Предварительное концентрирование марганца на графитовом электроде проводят при потенциале $+1,4$ В (относительно насыщенного каломельного электрода) в течение 1 – 10 мин. Дают раствору успокоиться в течение 10 с и регистрируют вольтамперную кривую при линейно изменяющемся во времени потенциале со скоростью 125 мВ/с. Максимум тока растворения периодата марганца наблюдается при $+0,9$ В. Содержание марганца находят методом сравнения [21].

5) Метод определения содержания марганца от 0,002 до 0,5 мг/дм³ при использовании толстопленочного углеродсодержащего электрода или толстопленочного графитсодержащего электрода, модифицированного соединениями класса формазапов. В качестве фонового раствора используют смесь 0,1 М хлорида натрия с 0,1 М аммиачной буферной смесью (рН 9,0 – 9,5). Пик марганца наблюдается при потенциале 150 мВ при постоянно-токовом режиме развертки потенциала и использовании трехэлектродной системы. Потенциал накопления 0,5 – 0,6 В, потенциалы начала и конца регистрации 0,5 – 0,6 и 0 В соответственно, скорость изменения потенциала от 200 до 300 мВ/с [15,17].

6) Методика определения марганца в винах. Определение проходит на графитовом электроде с использованием аммиачно-сульфатного буфера. Предел обнаружения марганца(II) составляет 50 мкг/л. Оптимальное значение рН = 5, марганец концентрируют при $E_{\text{нак}} = 1,1$ В в течение 120 с, далее регистрируют катодный пик марганца при $E_{1/2} = 0,55$ В.

В качестве рабочих электродов можно использовать платиновый или стеклоуглеродный. Вспомогательным электродом служит платиновая проволока, электродом сравнения – насыщенный каломельный или хлоридсеребряный, которые помещают в стеклянные трубки с пористым стеклянным фильтром. Мешающее влияние кислорода устраняют барботированием очищенного аргона через раствор пробы вина в течение 15 – 30 мин [22].

7) Определение растворенного марганца методом дифференциальной импульсной катодной инверсионной вольтамперометрии на графитовом электроде в природных водах, буферизованных при рН около 6,5 раствором ацетата. Для устранения мешающего влияния железа(II) используют фториды. Предел обнаружения составляет 3 мкг/л для времени осаждения 6 мин. Подкисление и УФ-облучение рекомендуются для образцов, содержащих растворенные органические вещества [23].

Известен метод определения марганца (II) методом катодной инверсионной вольтамперометрии на безртутном толстопленочном графитсодержащем электроде, модифицированный формазапов. Предел обнаружения марганца (II), обнаруженного с помощью этого электрода, составляет 0,04 мкг/л при времени предварительной концентрации 60 с. Аналитический сигнал от марганца (II) представляет собой линейную функцию его концентрации в диапазоне от 0,1 до 30 мкг/л [24].

Также существуют методы определения марганца в виде комплексных соединений.

Известна методика определения марганца в виде комплексного соединения в присутствии $2 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-4}$ М дифенилкарбазона в качестве осадителя. Способ представляет собой анодную окисление ионов марганца в аммиачной среде при рН 10,7 – 11,5 на графитовом электроде при потенциале 0,35 – 0,50 В. Пик марганца наблюдается при потенциале $0,1 \pm 0,05$ В. Катодную поляризационную кривую регистрируют в интервале 0,40 – (–0, 2) В со скоростью 0,05 В/с [25].

Методика определения марганца в винах, основанная на образовании комплексных соединений марганца на платиновом или стеклоуглеродном электроде. В качестве фоновых электролитов применяли растворы 1 М КОН, 2 М NaOH, 0,1 М KNO₃, оксалатный, аммиачно-хлоридный и аммиачно-сульфатный буферные растворы, а комплексообразующих веществ – 0,3 М и 5 %-ные растворы К-Na-тарtrate, 0,1 М ЭДТА. Все перечисленные выше комплексообразующие вещества образуют электроактивные соединения, аналитический сигнал которых наблюдается на платиновом электроде. На стеклоуглеродном электроде проявились сигналы только на фоне 5 %-ного раствора К-Na-тарtrate в смеси с 1 М КОН и смеси 0,1 М ЭДТА с 0,1 М нитратом калия. Определение марганца(II) в водно-этанольном растворе в виде комплексных соединений характеризуется пределом обнаружения 0,6 мг/л. Определению марганца(II) не мешают 50-кратные избытки меди и железа, а также основные органические вещества, содержащиеся в вине: сахара, винная, яблочная, уксусная кислоты, при этом аналитический сигнал изменяется не более, чем на 10 % [22].

Оксин (8-гидроксихинолин) используется как эффективный и селективный лиганд для определения следов марганца(II) методом адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии. Оксин образует с марганцем комплекс, который определяют как на углеродном пастовом электроде, так и на модифицированном 7 % по массе монтмориллонит-Na глинами. Модификация углеродной пасты монтмориллонитовыми глинами значительно повышает ее адсорбционную способность. Пределы обнаружения 45 нг/л ($8,19 \cdot 10^{-10}$ М) и 1,8 нг/л ($3,28 \cdot 10^{-11}$ М) Mn (II) были достигнуты с использованием углеродных пастовых и модифицированных угольнопастовых электродов соответственно. Достигнутые пределы обнаружения Mn (II) в качестве оксидного комплекса с использованием модифицированного угольнопастового электрода значительно чувствительнее, чем пределы обнаружения, полученные большинством известных электрохимических методов [26].

Марганец может быть переведен в водный раствор из широкого набора анализируемых образцов. Его можно накопить на электроде в виде амальгамы, оксида или комплексного соединения с органическими соединениями. Существуют как безртутные методы определения, так и методы определения марганца на ртутно-пленочных и ртутно-графитовых электродах.

Ртутно-пленочные электроды неудобны в использовании из-за необходимости предварительного нанесения пленки, нестабильности толщины и состава ртутной пленки, взаимодействия определяемых компонентов с металлом подложки [5]. Методов определения марганца на углеситалловом электроде с получением пленки ртути *in situ* в литературе не описано, поэтому разработка такого метода была выбрана для дальнейшей работы.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Средства измерений и вспомогательные устройства

1 Вольтамперометрический анализатор «Экотест-ВА» в комплекте с IBM совместимым компьютером, программное обеспечение для «Экотест-ВА». Анализатор комплектуется электродами и электрохимическим датчиком: электрохимический датчик с вращающимся дисковым электродом из углесталлового материала; электрод вспомогательный лабораторный хлорсеребряный типа ЭВЛ-1МЗ.1 в качестве электрода сравнения; вспомогательный стеклоуглеродный электрод.

2 Весы аналитические «Pioneer» (1-го класса).

3 Дистиллятор или аппарат для перегонки воды.

4 рН-метр типа «Эксперт рН».

5 Микродозаторы с переменным объемом 10 – 100 мм³, 100 – 1000 мм³, 1000 – 5000 мм³ и пределом допускаемой погрешности измерения не более ± 2 %.

2.2 Реактивы

1 Кислота азотная ос.ч. по ГОСТ 11125

2 Натрия гидрокарбонат, х.ч. по ГОСТ 4201

3 ГСО 7762-2000 с массовой концентрацией ионов марганца 1,0 г/дм³

4 Ртуть (II) азотнокислая одноводная ч.д.а. по ГОСТ 4520

5 Уксусная кислота, х. ч. По ГОСТ 61-75

6 Борная кислота, х.ч. по ГОСТ 18704-74

7 Фосфорная кислота, х. ч по ГОСТ 6552-80

8 Сульфит натрия х.ч. по ГОСТ 195-77

9 Натрия гидроокись, х.ч. по ГОСТ 4328

10 Кислота соляная ос.ч. по ГОСТ 14261

11 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72

12 Карбонат натрия, х. ч. по ГОСТ 83-79

13 Хлорид натрия, х.ч. по ГОСТ 4233-87

14 Фосфатный буфер, х.ч

2.3 Приготовление растворов

Дистиллированную воду получают путем дистилляции воды, соответствующей ГОСТ 6709, в лабораторной установке для перегонки воды, выполненной из кварца или стекла

Азотнокислая ртуть, 0,01 М раствор. Навеску одноводного нитрата ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ массой $(0,323 \pm 0,001)$ г растворяют в мерной колбе вместимостью 100 мл. Добавляют 1– 2 мл концентрированной соляной кислоты, доводят объем до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в темноте. Срок хранения 6 месяцев.

Азотная кислота, 0,1М раствор. 4,27 мл концентрированной азотной кислоты переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения 6 месяцев.

Гидрокарбонат натрия, 0,1 М раствор. На технических весах взвешивают $(4,2 \pm 0,1)$ г гидрокарбоната натрия, количественно переносят в мерную колбу, растворяют в 500 мл бидистиллированной воды. Срок хранения 6 месяцев.

Раствор марганца, 0,1 мг/мл. 5 мл ГСО марганца доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 50 мл.

Раствор марганца, 0,01 мг/мл. 1 мл раствора марганца с концентрацией 0,1 мг/мл разбавляют 9 мл дистиллированной воды в мерной пробирке.

Сульфит натрия, 0,008 М раствор. 0,1 г сульфита натрия помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой.

Карбонат натрия, 0,1 М раствор. 2,65 г карбоната натрия переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят до метки дистиллированной водой.

Хлорид натрия, 0,1 М раствор. 1,4625 г хлорида натрия переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой.

Универсальная буферная смесь. 3,0918 г борной кислоты помещают в химический стакан на 250 мл, растворяют. Добавляют 4,23 мл концентрированной фосфорной кислоты и 7,11 мл концентрированной уксусной кислоты. Доводят рН до значения 7,2 раствором гидроксида натрия с концентрацией 4 М. Количественно переносят в мерную колбу вместимостью 200 мл, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Окончательная концентрация раствора 0,25 М по борной, уксусной и фосфорной кислоте.

Гидроксид натрия, 4 М раствор. Навеску гидроксида натрия массой 16 г предварительно растворяют в 50 мл дистиллированной воды, затем переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой.

Концентрированный фоновый раствор. В химический стакан вместимостью 250 мл добавляют 50 мл универсальной буферной смеси с концентрацией 0,25 М по трем кислотам и 37,5 мл раствора азотнокислой ртути. Доводят объем раствора дистиллированной водой примерно до 200 мл. Доводят рН раствора до значения 7,2 раствором гидроксида натрия с концентрацией 4 М, переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят до метки дистиллированной водой. Концентрация концентрированного фонового раствора 0,05 М по борной, уксусной и фосфорной кислоте.

Фосфатный буфер с рН 6,86. В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 49,2 мл 0,0667 М раствора гидрофосфата натрия, доводят до метки 0,667 М раствором дигидрофосфата калия

Стандартный раствор марганца с концентрацией 0,005 мг/л. 100 мкл стандартного раствора марганца с концентрацией 0,01 мг/мл переносят в мерную колбу на 200 мл, добавляют 0,5 мл раствора 0,1 М азотной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

Стандартный раствор марганца с концентрацией 0,01 мг/л. 200 мкл стандартного раствора марганца с концентрацией 0,01 мг/мл переносят в мерную колбу на 200 мл, добавляют 0,5 мл раствора 0,1 М азотной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

Стандартный раствор марганца с концентрацией 0,05 мг/л. 1 мл стандартного раствора марганца с концентрацией 0,01 мг/мл переносят в мерную колбу на 200 мл, добавляют 0,5 мл раствора 0,1 М азотной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

Стандартный раствор марганца с концентрацией 0,1 мг/л. 2 мл стандартного раствора марганца с концентрацией 0,01 мг/мл переносят в мерную колбу на 200 мл, добавляют 0,5 мл раствора 0,1 М азотной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

2.4 Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении измерений необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на вольтамперометрический анализатор “Экотест-ВА”.

Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

2.5 Методики определения марганца

2.5.1 Методика инверсионно-вольтамперометрического определения марганца с предварительным формированием ртутной пленки на углеситаловом электроде.

Сущность методики состоит в предварительном получении ртутной пленки на поверхности дискового углеситалового электрода, при потенциале восстановления ртути из ее азотнокислого раствора. Накопление марганца ведется в другой электрохимической ячейке с использованием в качестве фонового электролит 0,1 М раствора карбоната натрия или 0,1 М сульфита натрия.

1. Перед измерением проводят электрохимическую очистку поверхности вращающегося дискового углеситалового электрода. Для этого в ячейку помещают 25 мл 0,1 М раствора азотной кислоты и выдерживают электрод при потенциале 100 мВ в течение 200 секунд.

2. В отдельную ячейку помещают 25 мл 0,1 М азотной кислоты и 700 мкл 0,01 М раствора азотнокислой ртути, генерируют ртутную пленку при потенциале удержания 100 мВ, потенциале рабочего электрода –600 мВ 20 секунд.

3. Накопление марганца проводят в отдельной ячейке с последующей регистрацией вольтамперограммы фона – 25 мл 0,1 М раствора гидрокарбоната натрия или 0,1 М раствора сульфита натрия с добавлением 700 мкл 0,01 М раствора азотнокислой ртути. Параметры измерения концентрации по данной методике представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Пользовательские параметры записи вольтамперограммы по методике 2.5.1

Параметр	Значение
Потенциал очистки, мВ	–600
Время очистки, с	180
Потенциал накопления, мВ	–1600
Время накопления, с	300
Потенциал удержания, мВ	–1600
Диапазон значений тока	2mA/200µA
Скорость развертки, мВ/с	150
Потенциал начала развертки, мВ	–1800
Потенциал конца развертки, мВ	100
Мешалка	Управляемый электрод
Модуляция	30 мВ 25 Гц
Тип ячейки	Трехэлектродная

Проводят запись не менее чем в двух повторах.

Между измерениями электроды ополаскивают дистиллированной водой и протирают фильтровальной бумагой.

2.5.2. Методика определения марганца инверсионно-вольтамперометрическим методом на углеситалловом электроде с предварительным получением ртутной пленки ртути в анализируемом растворе

Программное обеспечение позволяет провести предварительное осаждение ртути на поверхности углеситаллового электрода из анализируемого раствора, содержащего и ртуть, и марганец при потенциале накопления только ртути. Этот способ нанесения пленки ртути дает возможность уйти от необходимости использования нескольких ячеек при измерении концентрации марганца и формировать ртутно-графитовый электрод и накапливать марганец в одной ячейке. Использование этого метода накопления ртутной пленки значительно сокращает время анализа.

1. Перед проведением измерений устанавливают пользовательские параметры регистрации вольтамперограмм, указанные в таблице 2.2.

2. В электрохимическую ячейку помещают 25 мл 0,1 М раствора гидрокарбоната натрия или 0,1 М раствора сульфата натрия и 700 мкл 0,01 М раствора азотной кислоты ртути. При выставленных параметрах снимают вольтамперограмму фонового раствора не менее чем в двух параллелях.

Не изменяя параметры измерений, анализируют модельный раствор и раствор пробы с добавкой марганца аналогично раствору фона. Концентрацию и объем добавки марганца рассчитывают такими, чтобы после ее внесения аналитический сигнал увеличился в 1,5 – 2 раза.

Между измерениями электроды ополаскивают дистиллированной водой и протирают фильтровальной бумагой.

Таблица 2.2 – Параметры измерения концентрации марганца по методике 2.5.2

Параметр	Значение
Потенциал очистки, мВ	200
Время очистки, с	180
Потенциал накопления, мВ	-1600
Время накопления, с	180
Потенциал удержания, мВ	-600
Время удержания, с	300
Диапазон значений тока	2mA/200µA
Скорость развертки, мВ/с	150
Потенциал начала развертки, мВ	-1800
Потенциал конца развертки, мВ	100
Мешалка	Управляемый электрод
Модуляция	25 мВ 10 Гц
Тип ячейки	Трехэлектродная

2.5.3. Инверсионно-вольтамперометрическая методика определения содержания марганца на углесталловом электроде с получением пленки ртути в ходе анализа

Сущность методики состоит в том, что ртутно-графитовый электрод формируется в вольтамперометрической ячейке, содержащей ртуть и марганец, *in situ*. То есть происходит одновременное осаждение ртути и марганца на поверхности углесталлового электрода с образованием амальгамы марганца. За одно измерение ртуть осаждается на электроде и полностью очищается с его поверхности, таким образом, получаем электрод с обновляющейся ртутной пленкой от измерения к измерению. Эта методика является наиболее экспрессной и удобной в использовании из предложенных за счет того, что формирование электрода и определение марганца происходит в одной ячейке и отсутствует предварительная стадия накопления ртути из анализируемого раствора.

1. Перед началом измерений на анализаторе устанавливают пользовательские параметры, которые не изменяются на протяжении всех измерений. Параметры приведены в таблице 2.3.

2. В электрохимическую ячейку помещают 20 мл дистиллированной воды и 5 мл 0,1 М раствора гидрокарбоната натрия или 0,1 М раствора сульфита натрия и 700 мкл 0,01 М раствора азотнокислой ртути, снимают вольтамперограмму фонового раствора не менее, чем в двух параллелях.

Растворы пробы и пробы с добавкой, содержащие марганец анализируют аналогично раствору фона.

После измерения ополаскивают электроды дистиллированной водой и протирают фильтровальной бумагой.

Таблица 2.3 – Пользовательские параметры записи вольтамперограмм по методике 2.5.3

Параметр	Значение
Потенциал очистки, мВ	200
Время очистки, с	90
Потенциал накопления, мВ	-1600
Время накопления, с	90
Диапазон значений тока	2mA/200µA
Скорость развертки, мВ/с	150
Потенциал начала развертки, мВ	-1800
Потенциал конца развертки, мВ	100
Мешалка	Управляемый электрод
Модуляция	25 мВ 10 Гц
Тип ячейки	Трехэлектродная

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из литературных данных нам известно, что марганец (II) определяется с использованием ртутно-пленочных электродов (платиновых, ртутнографитовых толстопленочных, углеситалловых) или графитовых, которые обычно изготавливают предварительно в отдельном растворе нитрата ртути, формируя ртутную пленку на выбранной углеродной или металлической подложке. Ртутно-пленочные электроды неудобны в использовании из-за ряда недостатков: необходимость предварительного нанесения пленки ртути, нестабильность толщины и состава ртутной пленки, взаимодействие определяемых компонентов с металлом подложки, необходимость получения и удаления пленки ртути в течение одного измерения.

Также известен способ нанесения пленки ртути в ходе анализа. При формировании РГЭ *in situ* количество выделяемой ртути можно поддерживать на таком уровне, что за единичный анодный цикл удается полностью удалить ртуть с поверхности электрода. В данных условиях возникает РГЭ с обновляющейся от измерения к измерению ртутной поверхностью. Для такого электрода характерна малая чувствительность к влиянию поверхностно-активных веществ, а также узкая область потенциалов электрорастворения ртути [27]. В связи с этим было принято решение сформировать поверхность рабочего углеситаллового электрода непосредственно в процессе электролиза, одновременно с осаждением марганца.

Для проверки возможности определения марганца при формировании ртутно-графитового электрода *in situ* было проведено определение марганца из модельных растворов по трем методикам.

1. Аттестованная методика фирмы "Эксперт", которая включает предварительное получение ртутной пленки на электроде в отдельном растворе соли ртути (см. п.2.5.1).

2. Методика формирования пленки ртути в присутствии определяемого содержания марганца при потенциале, который соответствует восстановлению ртути (-600 мВ) (см. п.2.5.2).

3. Методика одновременного осаждения ртути и марганца на углеситалловом электроде (-1600 мВ) (см. п.2.5.3).

За основу определения марганца (II) методом инверсионной вольтамперометрии взяты электрохимические параметры методики [19]. Определение по данной методике включает в себя следующие стадии:

- 1) электрохимическая очистка электрода;
- 2) получение ртутной пленки;
- 3) накопление определяемых элементов;
- 4) регистрация вольтамперограммы.

После проведения измерений получили следующие результаты, которые представлены в таблице 3.1. Как видно из таблицы, только при использовании в качестве фонового электролита раствора $0,1\text{ М}$ карбоната натрия были получены пики анодного растворения марганца по всем трем методикам. На фоне сульфита на-

три пика были получены только при формировании ртутной пленки в отдельном растворе.

Таблица 3. 1 – Выбор способа получения ртутной пленки

Способ получения Hg пленки	В отдельной ячейке		Предварительно в одной ячейке		В ходе анализа	
	NaHCO ₃	Na ₂ SO ₃	NaHCO ₃	Na ₂ SO ₃	NaHCO ₃	Na ₂ SO ₃
фон						
S фон, мкА*мВ	16,8	15,5	9,67	–	3,69	–
S проба, мкА*мВ	502,5	2157,2	1418,6	–	1297	–
S добавка, мкА*мВ	1411,7	8153,6	1624	–	1367,1	–

Путем сравнения результатов, полученных с различными способами получения ртутной пленки, пришли к выводу о возможности определения марганца по методике формирования РГЭ in situ. Методика получения пленки ртути в ходе анализа является наиболее простой, удобной и экспрессной из всех рассматриваемых. В дальнейшем использовали данный способ формирования ртутно-графитового электрода.

3.1 Выбор оптимального диапазона pH

Проблема определения марганца на ртутнопленочном электроде заключается в том, что из кислого раствора марганец накопить нельзя, так как весь ток при потенциале накопления марганца затрачивается на выделение водорода, а из щелочного раствора нельзя осадить ртуть [28]. Следовательно, величина pH электролита должна влиять на величину аналитического сигнала. Для проверки влияния значения pH на величину пика марганца использовали 0,1 М раствор карбоната натрия, предложенный в методике [19]. Растворы с различными значениями pH получали добавлением к раствору гидрокарбоната натрия следующих значений 1 М раствора соляной кислоты: 0; 1,25; 2,50; 3,75; 5,00 мл. Далее измеряли pH и проводили измерения концентрации марганца, результаты которых представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Зависимость площадей пиков от величины pH

pH	1,87	6,17	7,32	10,20	11,23
S фон, мкА*мВ	11562,5	42,95	121,35	338	84,1
S проба, мкА*мВ	14428,5	2044,75	1985,5	1648,25	74,35
S добавка, мкА*мВ	16996,0	3034,30	3626,7	1848,55	86,35
Введено, мг/мл	0,00081	0,00084	0,00088	0,00092	0,00096
Найдено, мг/мл	0,00098	0,0018	0,0010	0,0090	–

В сильноокислом растворе со значением рН 1,87 нашли концентрацию марганца наиболее близкую к заданной, но получили слишком большой сигнал фона, который связан с наложением сигнала марганца и сигнала выделения водорода.

В щелочном растворе пики фона, пробы и пробы с добавкой практически не отличаются, следовательно, как мы и предполагали, при данном значении рН ртуть не накапливается на поверхности углеситаллового электрода, поэтому аналитический сигнал не наблюдается. Оптимальный диапазон рН составил 6,5 – 7,5, что близко к литературным данным – 5 – 6 [20].

3.2 Выбор фонового раствора

Следующим шагом был выбор фонового раствора. В существующих методиках описано применение гидрокарбоната натрия [4,19], хлорида натрия [3,15,16,17] сульфита натрия [20,28,29], но при генерировании РГЭ электрода и определении металла в одной ячейке пик марганца на фоне сульфита натрия не проявился. Предлагаемые фоны обладают малой буферной емкостью, что может привести к изменению рН при анализе объектов с различной кислотностью. Сдвиг рН может привести к изменению сигнала, поэтому было принято решение попробовать в качестве фона буферные растворы различного состава с рН близким выбранному диапазону. Было предложено использовать фосфатный буфер (рН = 6,86, состав: 49,2 мл 0,0667 М раствора гидрофосфата натрия и 50,8 мл дигидрофосфата калия) и универсальную буферную смесь (0,005 М раствор по борной, уксусной и фосфорной кислоте, рН = 6,9), приготовленные по пункту 2.3. Полученные вольтамперограммы показаны на рисунке 3.1.

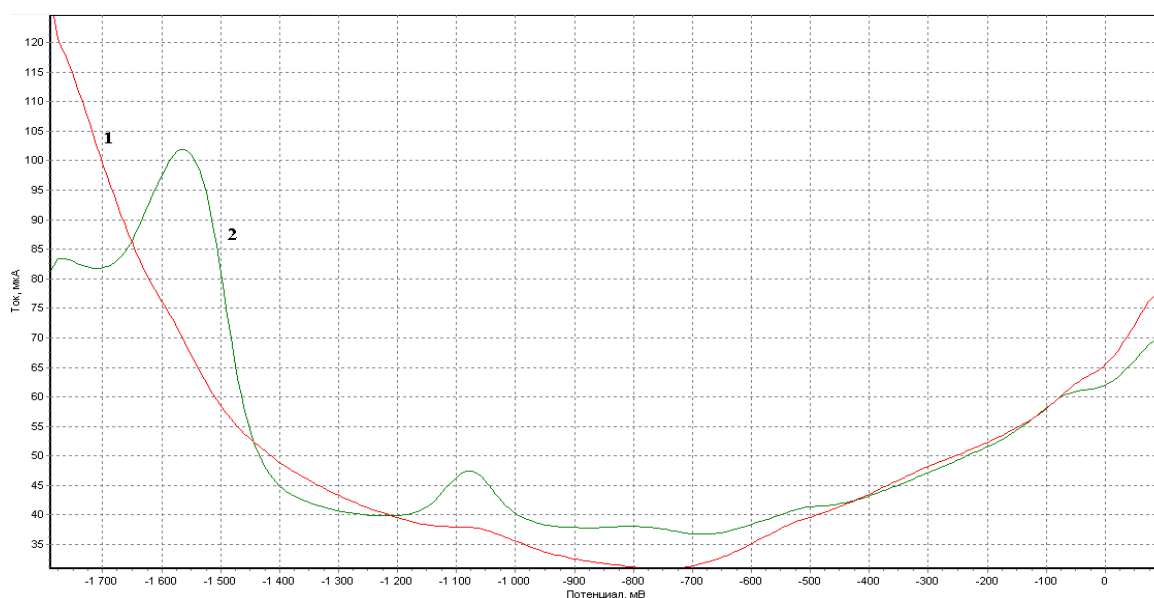


Рисунок 3.1 – Вольтамперограммы марганца: 1 – на фоне фосфатного буфера; 2 – на фоне универсальной буферной смеси.

С фосфатным буфером пики марганца не были получены. Пик марганца проявился при использовании универсальной буферной смеси, поэтому далее в качестве фона использовали ее.

Так как данная буферная смесь имеет довольно широкий рабочий диапазон рН, то при помощи программы CESL [30], которая позволяет провести расчет сложных химических равновесий кислотно-основных систем методом составления многокомпонентных матриц, нами было рассчитано значение рН универсальной буферной смеси, при котором она обладает максимальной буферной емкостью в выбранном по п. 3.1 диапазоне рН. Наибольшая буферная емкость достигается при значении рН 7,2, поэтому это значение буфера было выбрано для дальнейшей работы.

3.3 Выбор концентрации фонового раствора

Далее была изучена зависимость влияния концентрации фонового раствора на величину аналитического сигнала при концентрации марганца в электрохимической ячейке 0,001 мг/мл (см. рисунок 3.2). Растворы с различной концентрацией буферной смеси готовили разбавлением 0,25 М раствора буферной смеси, приготовленной по п. 2.3 в 0, 2, 10, 20, 100 раз и доведением рН до значения 7,2. Полученные буферные растворы имели концентрации в вольтамперметрической ячейке 0,1; 0,05; 0,01; 0,005; 0,001 М соответственно.

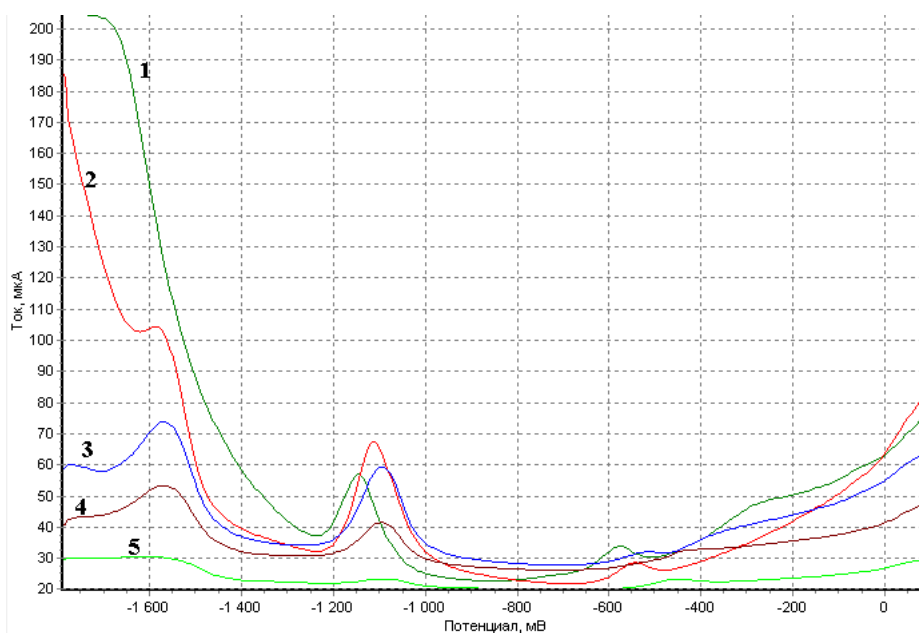


Рисунок 3.2 – Зависимость аналитического сигнала от концентрации фонового раствора. Концентрация фона: 1 – 0,1 М; 2 – 0,05 М; 3 – 0,01 М; 4 – 0,005 М; 5 – 0,001 М.

Было установлено, что при концентрациях буферной смеси 0,1 и 0,001 М пик марганца не наблюдается. При концентрациях 0,01 и 0,005 М пики марганца выражены наиболее четко, поэтому далее работали с раствором универсальной буферной смеси с концентрацией 0,01 М.

3.4 Выбор потенциала накопления

В литературных данных встречаются разные значения потенциалов накопления, например -2100 , -1900 , -1400 мВ. Величина потенциала зависит от состава фонового электролита и материала электрода. Чаще всего накопление проводят при значении потенциала -1600 мВ.

Исследована зависимость площади пика марганца от потенциала накопления в диапазоне от -1400 до -2000 мВ при концентрации марганца $0,001$ мг/мл. С уменьшением потенциала величина пика увеличивается до потенциала -1800 мВ, далее пиков не наблюдалось, это связано с выделением водорода. В качестве рабочего потенциала выбран потенциал -1800 мВ. Полученная зависимость представлена на рисунке 3.3.

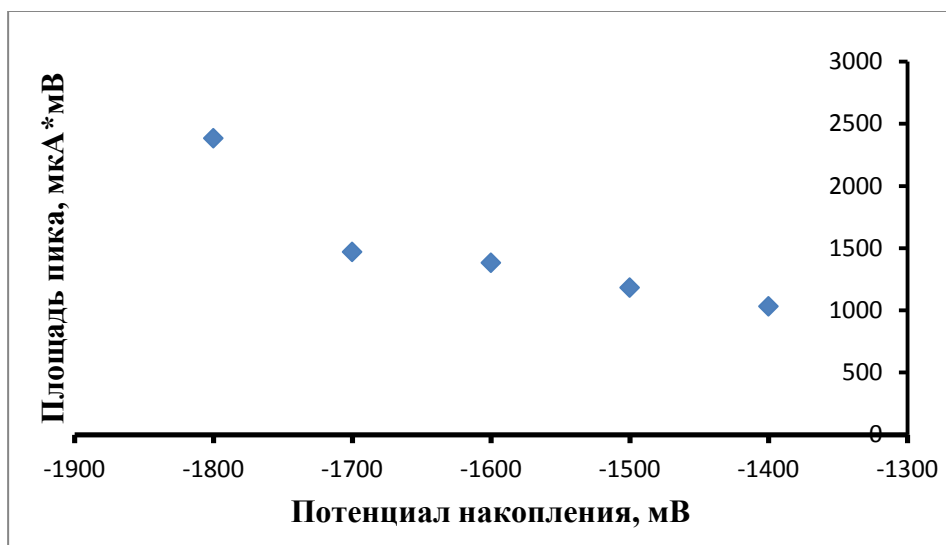


Рисунок 3.3 – Зависимость площади пика марганца от потенциала накопления

3.5 Проверка влияния концентрации ртути на величину аналитического сигнала

В условиях получения РГЭ *in situ* количество ртути, осаждаемой за время электролиза должно быть достаточным для образования амальгамы марганца. Известно, что при одинаковых условиях измерения масса ртути на электроде будет пропорциональна концентрации ртути в электролите, поэтому было исследовано влияние концентрации ртути на величину аналитического сигнала. За опорное значение ртути было взято содержание ртути в электрохимической ячейке, рекомендованной фирмой «Эксперт» для инверсионно-вольтамперометрического метода таких металлов как цинк, свинец, кадмий, она составляла $0,0003$ М.

Исследования проводили, увеличивая концентрацию ртути в модельном растворе марганца с концентрацией $0,001$ мг/мл, добавляя объем $0,01$ М азотнокислой ртути, начиная от 500 мкл до 1 мл с шагом 100 мкл. Корректировали значение рН при необходимости до значения $7,2$ раствором гидроксида натрия с концентрацией 4 М. Измерения проводили с $0,01$ М универсальной буферной смесью в качестве фонового электролита при потенциале накопления -1800 мВ.

Таблица 3.3 – Зависимость аналитического сигнала от концентрации ртути

C(Hg), М	0,000196	0,000234	0,000272	0,000310	0,000347	0,000385
S, мкА*мВ	1287,1	1360,9	1505,4	1780,3	2082,8	1704,4

Как показано в таблице 3.3, содержание ртути в вольтамперометрической ячейке не оказывает существенного влияния на определяемую концентрацию марганца. В дальнейшем использовали концентрацию ртути 0,0003 М, так как при данной концентрации наблюдается наибольшая повторяемость параллельных результатов.

3.6 Оценка диапазона линейности зависимости площади пика марганца от времени накопления

Величина аналитического сигнала согласно теории электролиза должна быть прямо пропорциональна времени электролиза. Было установлено, что зависимость площади пика от времени накопления в интервале от 30 до 180 секунд линейна, как показано на рисунке 3.4.

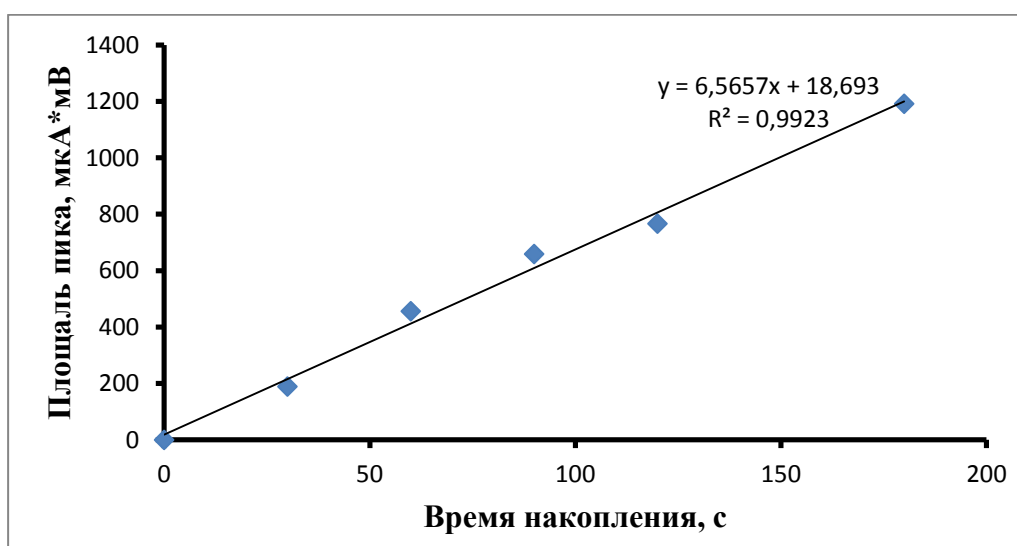


Рисунок 3.4 – Зависимость аналитического сигнала от времени накопления

Линейность зависимости аналитического сигнала от времени накопления позволяет расширить диапазон рабочих концентраций марганца. Зависимость проверяли на 0,0001 М растворе марганца при потенциале накопления –1800 мВ. При работе с концентрациями марганца меньше использованных можно увеличить время накопления до 180 с, а при больших концентрациях его можно уменьшить до 20 – 30 секунд.

3.7 Оценка диапазона линейности зависимости аналитического сигнала от концентрации марганца

Для применения метода добавок надо чтобы зависимость величины аналитического сигнала была прямо пропорциональна концентрации. Для определения рабочих концентраций методики был определен диапазон линейности зависимости площади пика марганца от его концентрации в растворе.

Линейность зависимости аналитического сигнала от концентрации марганца оценивали, изменяя концентрацию марганца в электрохимической ячейке от 0,40 до 2,0 мг/л. Для этого в ячейку с фоновым раствором вводили порциями по 0,1 мл раствора марганца с концентрацией 0,1 мг/мл, начиная с объема 0,1 мл и заканчивая 0,5 мл. Полученная зависимость представлена на рисунке 3.5. Измерения проводились при времени накопления 90 с и потенциале накопления -1800 мВ.

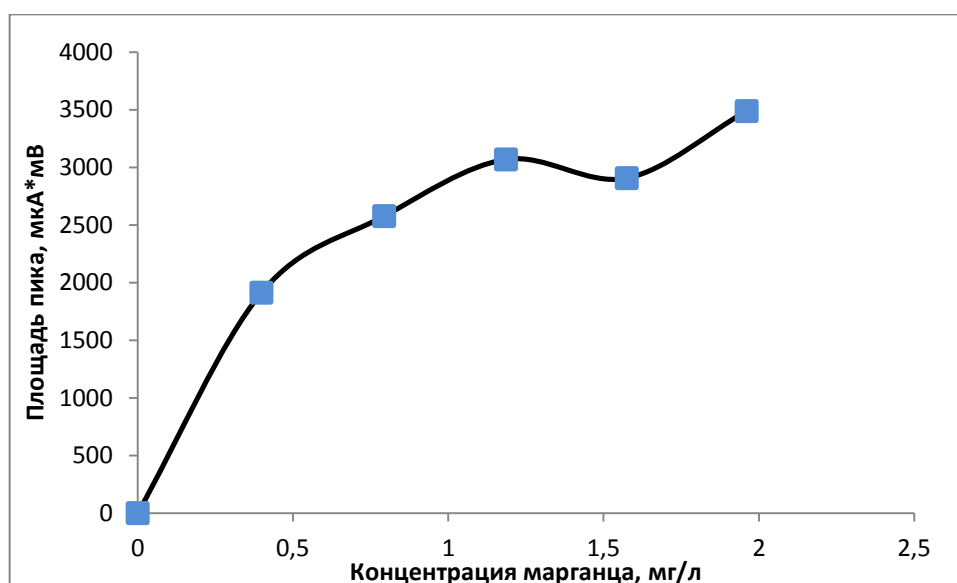


Рисунок 3.5 – Зависимость величины АС от концентрации марганца в диапазоне концентраций 0,40 – 2,0 мг/л

Причина нелинейности может быть связана с ограниченной растворимостью осаждаемого марганца в получаемой пленке ртути, поэтому было решено уменьшить используемые концентрации.

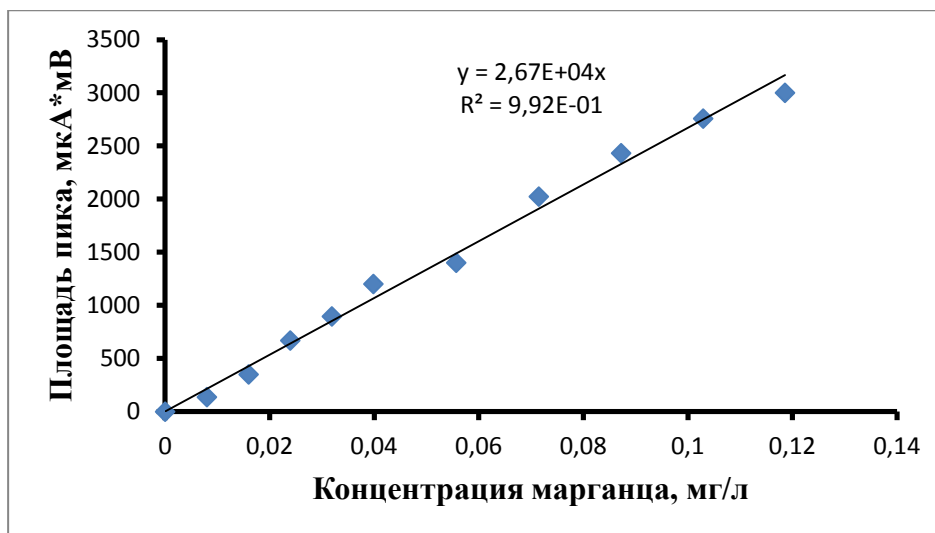


Рисунок 3.6 – Зависимость площади пика марганца от концентрации марганца

Как показано, зависимость аналитического сигнала от концентрации марганца линейна в диапазоне концентраций от 0,005 до 0,1 мг/л (см. рисунок 3.6). Данные концентрации были выбраны в качестве рабочего диапазона концентраций

3.8 Оценка метрологических характеристик

Для оценки метрологических характеристик методики определения марганца инверсионно-вольтамперометрическим методом на углеситалловом электроде были установлены показатели внутрилабораторной прецизионности, воспроизводимости, повторяемости, правильности и точности. Под этими показателями подразумеваются приписанные характеристики погрешности методики анализа и ее составляющих, которые представляют собой установленные характеристики погрешности и ее составляющих для любого из совокупности результатов анализа, полученного при соблюдении требований и правил методики анализа.

Внутрилабораторная прецизионность – это прецизионность в условиях, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике, на идентичных пробах при вариации различных факторов: разное время анализа, разные операторы – лаборанты, разные партии реактивов одного и того же вещества и т.д.

Под точностью анализа понимают степень близости результата анализа (результата единичного анализа) к истинному (или в его отсутствии принятому опорному) значению.

Правильность анализа – степень близости среднего значения, полученного на основе большой серии результатов единичного анализа, к истинному или в его отсутствии принятому опорному значению.

Повторяемость анализа – степень близости друг к другу независимых результатов единичного анализа (результатов анализа) в условиях повторяемости.

Условия повторяемости: условия, при которых результаты единичного анализа получают по одной и той же методике на одних и тех же пробах в одинаковых условиях и практически одновременно (результаты параллельных определений).

Воспроизводимость анализа – степень близости друг к другу независимых результатов единичного анализа (результатов анализа) в условиях воспроизводимости.

Условия воспроизводимости: условия, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике на одних и тех же пробах, но в различных условиях (разное время, разные аналитики, разные партии реактивов одного типа, разные наборы мерной посуды, экземпляры средств измерений, разные лаборатории).

Концентрации марганца для оценивания выбирали таким образом, чтобы содержание марганца в анализируемом образце позволило охватить диапазон измерений, предусмотренный предложенной методикой. Диапазон линейности концентраций по оптимизированной нами методике определен в пункте 3.7 и составляет от 0,005 до 0,1 мг/л, поэтому были проанализированы растворы со следующими концентрациями: 0,005, 0,01, 0,05 и 0,1 мг/л, что соответствует нижней границе, промежуточному значению, середине и верхней границе определяемых концентраций. Это позволяет выявить взаимосвязь между показателями повторяемости и воспроизводимости и концентрацией аналита.

Методологические показатели оценивали, выполняя следующие действия.

1. Перед началом измерений на анализаторе устанавливают пользовательские параметры, которые не изменяются на протяжении всех измерений. Параметры приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Пользовательские параметры записи вольтамперограмм по оптимизированной методике определения марганца

Параметр	Значение
Потенциал очистки, мВ	200
Время очистки, с	90
Потенциал накопления, мВ	-1800
Время накопления, с	90
Диапазон значений тока	2mA/200µA
Скорость развертки, мВ/с	150
Потенциал начала развертки, мВ	-1800
Потенциал конца развертки, мВ	100
Мешалка	Управляемый электрод
Модуляция	25 мВ 10 Гц
Тип ячейки	Трехэлектродная

2. В электрохимическую ячейку помещают 20 мл дистиллированной воды и 5 мл 0,05 М раствора универсальной буферной смеси, снимают вольтамперограмму фонового раствора в трех параллелях.

3. В ячейку помещают 20 мл стандартного раствора марганца и 5 мл 0,05 М раствора универсальной буферной смеси, снимают вольтамперограмму модельного раствора в трех параллелях.

4. В модельный раствор вносят 100 мкл раствора марганца с концентрацией 0,01 мг/мл и регистрируют вольтамперограмму пробы с добавкой в трех параллелях.

Стандартные растворы с концентрацией марганца 0,01, 0,05 и 0,1 мг/л анализируют аналогично раствору марганца с концентрацией 0,005 мг/л. Объемы добавок марганца различны для всех стандартных растворов: для раствора марганца с концентрацией 0,001 мг/мл объем добавки составляет 20 мкл раствора марганца с концентрацией 0,01 мг/л, для раствора с концентрацией 0,05 мг/л – 100 мкл раствора марганца с концентрацией 0,01 мг/л, для раствора с концентрацией 0,1 мг/л – 200 мкл.

Между измерениями электроды ополаскивают дистиллированной водой и протирают фильтровальной бумагой. Проводят три измерения по три параллели.

Метрологические характеристики определялись в соответствии с ГОСТом [31]. Результаты были сведены в таблицу, общий вид которой показан в таблице 3.5

Результаты измерений представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.5 – Общий вид таблицы с результатами единичного анализа образцов для оценивания

Номер ОО ($m=1, \overset{\text{uu}}{M}$)	Содержание определяемого компонента в ОО (аттестованное значение ОО), C_m	Погрешность аттестованного значения ОО, Δ_{om}	Номер лаборатории, ($l=1, \overset{\text{uu}}{L}$)	Номер результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости, ($i=1, \overset{\text{uu}}{N}$)				
				1	...	i	...	N
1	C_1	Δ_{oi}	1	X_{111}	...	X_{11i}	...	X_{11N}
		
		
			L	X_{1L1}	...	X_{1Li}	...	X_{1LN}
m	C_m	Δ_{om}	1	X_{m11}	...	X_{m1i}	...	X_{m1N}
		
		
			l	X_{ml1}	...	X_{mli}	...	X_{mlN}
M	C_M	Δ_{oM}
		
		
			L	X_{mL1}	...	X_{mLi}	...	X_{mLN}
M	C_M	Δ_{oM}	1	X_{M11}	...	X_{M1i}	...	X_{M1N}
		
		
			L	X_{ML1}	...	X_{MLi}	...	X_{MLN}

Таблица 3.6 – Результаты анализа модельных растворов марганца

№	С(Мn), мг/л	Погрешность аттестованного значения ОО, $\Delta_{\text{ом}}$	№ серии	Найденная концентрация марганца в растворе, мг/л			Среднее значение серии	Дисперсия	Общее среднее значение концентрации марганца, мг/л
				1	2	3			
1	0,005	0,00005	1	0,003	0,008	–	0,00506	1,25E-05	0,0048
			2	0,005	0,006	0,004	0,00491	6,96E-07	
			3	0,002	0,002	0,002	0,00211	2,32E-08	
			4	0,004	0,009	0,008	0,00705	6,17E-06	
2	0,01	0,0001	1	0,006	0,012	0,011	0,00967	8,16E-06	0,0096
			2	0,007	0,010	0,010	0,00909	3,05E-06	
			3	0,007	0,011	0,012	0,00989	7,70E-06	
			4	0,010	0,009	0,011	0,00993	1,94E-06	
3	0,05	0,0005	1	0,049	0,044	0,041	0,04480	1,57E-05	0,0495
			2	0,050	0,055	0,054	0,05333	6,48E-06	
			3	0,049	0,050	0,052	0,05046	1,88E-06	
4	0,1	0,001	1	0,293	0,136	0,115	0,18133	9,45E-03	0,1720
			2	0,338	0,205	0,190	0,24440	6,58E-03	
			3	0,172	0,166	0,166	0,16823	1,29E-05	
			4	0,154	0,160	0,149	0,15443	3,01E-05	
			5	0,106	0,113	0,116	0,11153	2,93E-05	

Для оценки показателя повторяемости методики анализа совершали следующие действия.

1. Рассчитали среднее арифметическое X_{ml} и выборочную дисперсию s_{ml}^2 результатов единичного анализа формуле 3:

$$X_{ml} = \frac{\sum_{i=1}^N X_{mli}}{N}, S_{ml}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{mli} - X_{ml})^2}{N-1},$$

$$m = 1, \dots, M, l = 1, \dots, L. \quad (3)$$

2. На основе полученных значений выборочных дисперсий проверили гипотезу о равенстве генеральных дисперсий, используя критерий Кохрена.

Величину $G_{m(\max)}$ рассчитывали по формуле 4 и сравнивали её с $G_{\text{табл}}$.

$$G_{m(\max)} = \frac{(S_{ml}^2)_{\max}}{\sum_{l=1}^L S_{ml}^2}, \quad (4)$$

Если $G_{m(\max)} > G_{\text{табл}}$, то соответствующее $(S_{ml}^2)_{\max}$ из дальнейших расчётов исключали и процедуру повторяли до следующего по величине S_{ml}^2 и т.д. до тех пор, пока $G_{m(\max)}$ не станет меньше либо равно $G_{\text{табл}}$.

3. Неисключенные из расчётов S_{ml}^2 считали однородными и оценивали среднее квадратическое отклонение по формуле 5:

$$S_{r,m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L S_{ml}^2}{L}}, \quad (5)$$

где в числе слагаемых нет отброшенных значений.

4. Показатель повторяемости методики анализа в виде среднего квадратического отклонения – $\sigma_{r,m} (\hat{\Delta})$ принимали равным $S_{r,m}$.

Чтобы оценить **показатель воспроизводимости** рассчитывали выборочную дисперсию результатов анализа по формуле 6:

$$S_{ml,m}^2 = S_m^2 - \frac{S_{r,m}^2}{N}, \quad (6)$$

где $S_m^2 = \frac{\sum_{l=1}^L (X_{ml} - X_m)^2}{L-1}$ – дисперсия, характеризующая разброс средних арифметических результатов единичного анализа (X_{ml}) относительно общего среднего значения (X_m).

Затем рассчитывали выборочное среднее квадратическое отклонение результатов по формуле 7.

$$S_{R,m} = \sqrt{S_{r,m}^2 + S_{ml,m}^2} \quad (7)$$

Показатель воспроизводимости методики анализа в виде среднего квадратического отклонения – $\sigma_{R,m} (\hat{\Delta})$ устанавливали, принимая равным $S_{R,m}$.

Показатель правильности методики анализа оценивали, рассчитывая оценку систематической погрешности методики анализа как разность между средним значением результатов анализа X_m и аттестованным значением концентрации стандартного раствора – C_m по формуле 8:

$$\Theta_m = X_m - C_m. \quad (8)$$

Проверяли значимость вычисленных значений Θ_m по критерию Стьюдента.

Для этого рассчитывали значение t_m по формуле 8:

$$t_m = \frac{|\Theta_m|}{\sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{om}^2}{3}}}, \quad (8)$$

где Δ_{om} – погрешность аттестованного значения образца для оценивания.

Полученное значение t_m сравнивали с $t_{\text{табл}}$ при числе степеней свободы $f = L - 1$ для доверительной вероятности $P = 0,95$.

Если $t_m \leq t_{\text{табл}}$, то оценка систематической погрешности незначима на фоне случайного разброса, и в этом случае ее принимали равной нулю.

При незначимости Θ или при принятом для методики анализа решении о введении в результаты анализа поправки показатель правильности методики анализа рассчитывали по формуле 9:

$$\Delta_{св,m} = |\Delta_{сн,m}| = \Delta_{с,m} = 1,96 \sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{om}^2}{3}} = 1,96 \sigma_{с,m}. \quad (9)$$

Оценили **показатель точности** методики анализа применительно к результатам анализа по формуле 10:

$$\Delta_{е\bar{X},m} = |\Delta_{н\bar{X},m}| = \Delta_{\bar{X},m} = 1,96 \sqrt{\sigma_{R\bar{X},m}^2 + \sigma_{с,m}^2} = 1,96 \sigma_{\bar{X},m} (\Delta). \quad (10)$$

При постановке внутрилабораторного эксперимента величина $S_{R,m}$ является показателем **внутрилабораторной прецизионности** методики $\sigma_{\text{прец},m}$.

Оценка метрологических характеристик проводилась согласно ГОСТу [31]. Рассчитанные значения метрологических характеристик были сведены в таблицу 3.7.

Таблица 3.7 – Метрологические характеристики предложенной методики

№	C (Mn), мг/л	Показатель повторяемости	Показатель внутрилабораторной прецизионности	Показатель воспроизводимости	Показатель правильности	Показатель точности
1	0,005	0,00220	0,00203	0,00299	0,00199	0,00398
2	0,01	0,00233	0,00121	0,00262	0,00106	0,00237
3	0,05	0,00441	0,00610	0,00753	0,00601	0,0120
4	0,1	0,0568	0,0482	0,0745	–	–

Для концентрации 0,1 мг/л систематическая ошибка значима, это связано с тем, что при внесении добавки вышли за предел линейности градуировочной зависимости. Рабочий диапазон концентраций с оцененными метрологическими показателями, в котором систематическая погрешность незначима, составляет 0,005 – 0,05 мг/л. В дальнейшем рекомендуем использовать данный диапазон.

3.9 Исследование реального объекта

В ходе выполнения работы нами были исследованы следующие параметры: природа и состав фонового электролита, концентрация фонового электролита, рН, потенциал накопления, концентрация ртути в фоновом растворе, а также определены диапазоны линейности графика зависимости площади марганца от времени накопления и концентрации марганца в ячейке. Исходя из полученных данных, была предложена методика определения марганца в водных объектах методом инверсионной вольтамперометрии на углеситалловом электроде. Но при измерении концентрации реального объекта столкнулись с тем, что поверхность углеситаллового электрода не очищается от марганца от измерения к измерению. Чтобы решить данную проблему, электроды между измерениями выдерживали в 0,1 М растворе азотной кислоты при перемешивании в течение 1–2 минут.

Алгоритм проведения измерений

1. Перед началом измерений на анализаторе устанавливают пользовательские параметры, которые не изменяются на протяжении всех измерений. Параметры приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Пользовательские параметры записи вольтамперограмм по предложенной методике определения марганца

Параметр	Значение
Потенциал очистки, мВ	200
Время очистки, с	90
Потенциал накопления, мВ	–1800
Время накопления, с	90
Диапазон значений тока	2мА/200µА
Скорость развертки, мВ/с	150
Потенциал начала развертки, мВ	–1800
Потенциал конца развертки, мВ	100
Мешалка	Управляемый электрод
Модуляция	25 мВ 10 Гц
Тип ячейки	Трехэлектродная

2. В электрохимическую ячейку помещают 20 мл дистиллированной воды и 5 мл 0,05 М раствора универсальной буферной смеси, снимают вольтамперограмму фонового раствора не менее, чем в двух параллелях.

3. В ячейку помещают 20 мл раствора пробы воды и 5 мл 0,05 М раствора универсальной буферной смеси, снимают вольтамперограмму пробы не менее, чем в двух параллелях.

4. В ячейку с раствором пробы и фонового электролита вносят добавку раствора марганца. Концентрацию и объем добавки марганца рассчитывают таким

образом, чтобы после ее внесения аналитический сигнал увеличился в 1,5 – 2 раза, в нашем случае – 50 мкл раствора марганца с концентрацией 0,01 мг/л.

После каждого измерения электроды выдерживают в 25 мл 0,1 М азотной кислоты в течение минуты, ополаскивают дистиллированной водой и протирают фильтровальной бумагой. Измерения проводят в тройной повторности.

В качестве реального объекта для определения марганца по предложенной методике была исследована водопроводная вода. Отбирали пробу следующим образом: для установления условий равновесия слили воду в течение 2 минут, установили скорость набора воды такой, чтобы струйка воды спокойной и не менее 0,5 см в диаметре. Воду набирали в пластиковую канистру. Тару предварительно ополоснули исследуемой водой, затем наполнили водой из водопроводного крана. Действия проводили согласно методике [32]. Анализ воды проводили в тот же день, поэтому консервирование пробы не проводили. Выполнение измерений не требует специальной пробоподготовки. Результаты измерения представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Результаты определения концентрации марганца в водопроводной воде

	S фон, мкА*мВ	S проба, мкА*мВ	S добавка 1, мкА*мВ	C(Mn) в пробе, мг/л
первая проба	76,4	838,7	1649,9	0,0234
	87,3	533,1	1273,1	0,0150
	65,2	364,9	1036,6	0,0111
вторая проба	83,2	827,8	1851,2	0,0182
	63,8	593,5	1391,9	0,0166
	59,7	409,3	1165,5	0,0115
третья проба	72,4	826,9	1775,1	0,0199
	65,5	385,8	1054,2	0,0120
	60,9	343,2	929,2	0,0120
\bar{x}				0,0155
S				0,0043
Δx				0,0033

Содержание марганца в водопроводной воде составило $0,016 \pm 0,003$ мг/л. Относительная погрешность измерений составила 19 %, что не превышает показатель точности для разработанной методики (24 %). Согласно предельно допустимым концентрациям химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [1] ПДК марганца в водопро-

водной воде 0,1 мг/л. Исследования показали, что концентрация марганца в пробе анализируемой водопроводной воды не превышает ПДК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показана возможность определения марганца при одновременном осаждении ртути и марганца на углеситалловом электроде в ходе определения.
2. Оптимизированы следующие параметры измерения концентрации марганца:
 - состав фонового электролита – универсальная буферная смесь (раствор смеси борной, уксусной и фосфорной кислот с заданным значением pH);
 - концентрация фонового электролита – 0,01 М по каждой кислоте;
 - pH фонового электролита – 7,2;
 - концентрация ртути в фоновом электролите – 0,003 М;
 - потенциал накопления – (-1800 мВ).
3. Установлено, что градуировочная зависимость линейна в диапазоне концентраций 0,005 – 0,100 мг/л;
4. Предложена методика определения марганца в водных объектах и оценены ее метрологические показатели;
5. Определено содержание марганца в реальном объекте (водопроводная вода), оно составило $0,016 \pm 0,003$ мг/л. Содержание марганца в водопроводной воде не превышает допустимое значение ПДК, равное 0,1 мг/л.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы. ГН 2.1.5.1315-03. М.: Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2003. – 25 с.
- 2 Инверсионная вольтамперометрия: методические указания/ сост. В.В. Кондратьев, Т.Г. Никифорова. – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ, 2009. – 42 с.
- 3 Выдра, Ф. Инверсионная вольтамперометрия / Ф. Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова. – М.: Мир, 1980. – 278 с.
- 4 Пособие по освоению метода инверсионной вольтамперометрии и работы на вольтамперометрическом анализаторе TA-Lab ООО «НПП «ТОМЪАНАЛИТ» – <http://www.tehno.com/specification/posobie%20ta-lab.pdf>.
- 5 Будников, Г.К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 297 с.
- 6 Инверсионная вольтамперометрия: методические указания/ сост. Э.А. Захарова, Н.П. Пикула, Н.М. Мордвинова. – Томск: Изд-во ТПУ, 2000. – 66 с.
- 7 Хенце, Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика: учебное пособие / Г. Хенце. – М.: Изд-во "Лаборатория знаний", 2014. – 283 с.
- 8 Оценка методов исследования ксенобиотиков: монография / М.Б. Ребезов, А.М. Чупракова, О.В. Зинина и др. – Уральск, 2015. – 204 с.
- 9 .Брайнина, Х.З. Инверсионные электроаналитические методы/ Х.З. Брайнина, Е.Я. Нейман, В.В. Слепушкин. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
- 10 Васильев, В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2: Физико-химические методы анализа : учебное пособие / В.П. Васильев. – 6-е изд. – М.: Дрофа, 2007. – 383.
- 11 Методы определения марганца в металлах и сплавах. – <http://metallurgu.ru/books/item/f00/s00/z0000008/st095.shtml>.
- 12 Лаврухина, А.К. Аналитическая химия элементов. Марганец / А.К. Лаврухина, Л. В. Юкина. – М.: Наука, 1974. – 221 с.
- 13 СТ СЭВ 3366-81 Удобрения с микроэлементами. Методы определения содержания марганца. – М.: Гавана, 1981. – 8 с.
- 14 Бакланова, К.А. Марганец и его руды / К.А. Бакланова, О.П. Бояршинова. – Л.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит, 1969 г. – 63 с.
- 15 ГОСТ Р 52180-2003 Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 139 с.
- 16 Определение марганца в винах методом инверсионной вольтамперометрии / Н.Ю. Стожко, Г.М. Бельшева, О.В. Инжеватова, В.М. Камышов // Тезисы VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». – 2004.

17 ГОСТ 31866-2012 Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. – М.: Изд-во Стандартиформ, 2013. – 21 с.

18 МУК 4.1.1516-03. Инверсионно-вольтамперометрическое измерение концентрации ионов марганца в воде. Методические указания. – М.: Изд-во : Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. – 14 с.

19 Сборник методик выполнения измерений массовой концентрации ионов меди, свинца, кадмия, цинка, висмута, марганца, никеля и кобальта методом вольтамперометрии на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест ВА». – М.: – Эконикс-Эксперт, 2004. – 61 с.

20 Фокина, А.И. Особенности количественного определения марганца в воде методом инверсионной вольтамперометрии марки «Экотест-ВА» с датчиком «Модуль ЕМ-04»/ А.И. Фокина, Е. И. Лялина. – Киров: Изд-во ВятГУ, 2011. – 8 с.

21 Метод инверсионной вольтамперометрии в низколегированных сталях. – <http://tnaant.ru/analiz-chernyh-metallov-i-splavov/402-metod-invercionnoy-voltamperometrii-v-nizkolegированных-stalyah-pri-soderzhanii-marganca-00005-001-.html>.

22 Определение марганца (II) методом инверсионной вольтамперометрии на твердых электродах/ Г.В. Бурмакина, Н.С. Мох, Н.Г. Максимов, и др. // Журнал аналитической химии. – 2016. – Т. 71, №1. – С. 71 – 79.

23.Determination of dissolved manganese in natural waters by differential pulse cathodic stripping voltammetry/ J. Labuda, M. Vanickova, E. Beinrorh // *Microchimica Acta*. – 1989. – V. 97, № 3 – 4. – P. 113 – 120.

24 A thick-film graphite-containing electrode modified with formazan for determining manganese in natural and drinking waters by stripping voltammetry/ N.Yu. Stozhko, O.V. Inzhevatova, L.I. Kolyadina, G.N. Lipunova// *Journal of Analytical Chemistry*. – 2005. – V. 60, № 2, P. 163 – 168.

25 А.с. 552537 СССР, МКИ Н 01 Н 47/28 Инверсионно-вольтамперометрический способ определения марганца / А.В. Чернышева, Н.Ю. Стожко, Х.З. Брайнина, Н.А. Никитина. – № 4166067/31-25; заявл. 22.12.86; опубл. 15.06.88, Бюл. № 22.

26 Stripping voltammetry method for determination of manganese as complex with oxine at the carbon paste electrode with and without modification with montmorillonite clay/ H.S. El-Desoky, I.M. Ismail, M.M. Ghoneim// *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2013. – V. 17, № 12, P. 3153 – 3167.

27 Минаев, К. М. Модифицирование поверхности графитового электрода ртутью, инкапсулированной ионопроводящими полимерами для вольтамперометрического анализа: дисс. канд. хим. наук / К.М. Минаев. – М., 2012. – 131 с.

28. Эконикс – Эксперт. Сборник методик выполнения измерений массовой концентрации ионов меди, свинца, кадмия, цинка, висмута, марганца, никеля и кобальта, массовой концентрации формальдегида, ацетальдегида, метанола и диэтиленгликоля, методом вольтамперометрии на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА». – Москва. – 2004. – 26 с.

29 Лялина, Е.И. Совершенствование методики определения марганца методом инверсионной вольтамперометрии в питьевой воде/ Е.И. Лялина, А.И. Фокина. – Киров: Изд-во ВятГУ, 2011. – 2 с.

30 http://chemequ.ru/programs/direct_task/cesl/

31 МИ 2336-2002. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – М: Уральский научно-исследовательский институт метрологии, 2003. – 40 с.

32 Отбор проб водопроводной воды. – https://www.eope.ee/_download/euni_repository/file/804/124.zip/44.html.

ABSTRACT

Vyatkina M.V. Determination of manganese by stripping voltammetry on carbosital electrode – Chelyabinsk: SUSU, ET-431, 2019. – 51 p., 7 fig., 13 tables, 32 references, 5 app.

Stripping voltammetry, carbosital electrode, manganese

The research object is manganese (II) in natural water.

The aim of the study is the development and optimization of methods for the determination of manganese by stripping voltammetry on a carbosital electrode.

In order to achieve the research aim the following objectives have been met:

- to compile the literature review in the research area;
- to determine the optimal conditions for the analysis: concentration potential, composition of the background solution, its pH and concentration, mercury concentration in the background electrolyte;
- to evaluate metrological characteristics of the method;
- to test the developed technique on a real object.

The field of application includes: the obtained data can be used in the sanitary and epidemiological, hydrochemical, ecological organizations to control the content of manganese in the technological processes, environmental monitoring.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А Определение рабочей концентрации фонового электролита

Таблица А.1 – Зависимость аналитического сигнала марганца от концентрации универсальной буферной смеси

Сфон, М	S фон, мВ*мкА	S проба, мВ*мкА	S добавка, мВ*мкА	Введено Mn, мг/л	Найдено Mn, мг/л
0,05	99,8	608,4	1901,9	0,000963	0,00032
0,01	13,1	2967,8	3308,4	0,00096	0,00804
0,005	11,4	1885,2	2415,6	0,00096	0,00325
0,001	91,9	489,8	550,7	0,000952	0,00581

Приложение Б Определение потенциала накопления

Таблица Б.1 – Зависимость величины АС от потенциала накопления

Потенциал, мВ	-1400	-1500	-1600	-1700	-1800
Площадь фона	3,2	1,33	2,68	7,43	5,81
Площадь пика	1032,4	1183,1	1382,8	1470,0	2384,1

Приложение В Проверка линейности зависимости площади пика марганца от времени накопления

Таблица В.1 – Зависимость величины АС от времени накопления

T _{нак} , с	0	30	60	90	120	150
S ₁ , мкА*мВ	10,6	154,2	466,8	576,3	851,5	805,5
S ₂ , мкА*мВ	16,6	221,9	481,2	729,7	797,4	747,2
S ₃ , мкА*мВ	29	247,8	477,2	727,9	708	654,5

Приложение Г Проверка линейности зависимости площади пика марганца от концентрации

Таблица Г.1 – Зависимость величины АС от концентрации в диапазоне концентраций от 0,40 до 2,0 мг/л

C(Mn), мг/л	0	0,40	0,80	1,2	1,6	2,0
S _{ср} , мкА*мВ	40,9	1952,9	2617,1	3108,9	2946,5	3528,2

Таблица Г.2 – Зависимость величины АС от концентрации в диапазоне концентраций от 0,008 до 0,12 мг/л

С, мг/л	S _{ср} , мкА*мВ	С, мг/л	S _{ср} , мкА*мВ
0	26,2	0,056	1427,9
0,008	163,4	0,071	2050,6
0,016	377,0	0,087	2459,4
0,024	696,0	0,10	2785,1
0,032	922,8	0,12	3027,4
0,040	1228,3		

Приложение Д
Оценка метрологических показателей

Таблица Д.1 – Расчет метрологических характеристик для раствора марганца с концентрацией 0,005 мг/л

Критерий Кохрена	0,645
Дисперсия повторяемости	4,85E-06
Показатель повторяемости	0,00220
Общее среднее	0,00478
Дисперсия внутрилабораторной прецизионности	4,12E-06
Показатель внутрилабораторной прецизионности	0,00203
Дисперсия воспроизводимости	8,97E-06
Показатель воспроизводимости	0,00299
Оценка систематической погрешности	-0,00022
Критерий Стьюдента	2,12E-01
Показатель правильности	1,99E-03
Показатель точности	3,98E-03

Таблица Д.2 – Расчет метрологических характеристик для раствора марганца с концентрацией 0,01 мг/л

Критерий Кохрена	0,302
Дисперсия повторяемости	5,41E-06
Показатель повторяемости	0,00233
Общее среднее	0,00913
Дисперсия внутрилабораторной прецизионности	1,46E-06
Показатель внутрилабораторной прецизионности	0,00121
Дисперсия воспроизводимости	6,87E-06
Показатель воспроизводимости	0,00262
Оценка систематической погрешности	-0,00087
Критерий Стьюдента	1,61E+00
Показатель правильности	1,06E-03
Показатель точности	2,37E-03

Таблица Д.3 – Расчет метрологических характеристик для раствора марганца с концентрацией 0,05 мг/л

Критерий Кохрена	0,690
Дисперсия повторяемости	1,94E-05
Показатель повторяемости	0,00441
Общее среднее	0,04705
Дисперсия внутрилабораторной прецизионности	3,72E-05
Показатель внутрилабораторной прецизионности	0,00610
Дисперсия воспроизводимости	5,66E-05
Показатель воспроизводимости	0,00753
Оценка систематической погрешности	-0,00295
Критерий Стьюдента	9,64E-01
Показатель правильности	6,01E-03
Показатель точности	1,20E-02

Таблица Д.4 – Расчет метрологических характеристик для раствора марганца с концентрацией 0,1 мг/л

Критерий Кохрена	0,587
Дисперсия повторяемости	3,22E-03
Показатель повторяемости	0,05675
Общее среднее	0,17198
Дисперсия внутрилабораторной прецизионности	2,33E-03
Показатель внутрилабораторной прецизионности	0,04824
Дисперсия воспроизводимости	5,55E-03
Показатель воспроизводимости	0,07449
Оценка систематической погрешности	0,07198
Критерий Стьюдента	3,34E+00
Показатель правильности	4,23E-02
Показатель точности	9,46E-02