

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
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
« ___ » _____ 2020 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н., проф.
_____ О.К. Шарутина
« ___ » _____ 2020 г.

Инверсионно-вольтамперометрическое определение марганца с
дифенилкарбазидом

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
ЮУрГУ – 04.03.01. 2020. 306-03-024. ВКР

Руководитель, доцент

_____ И.В. Иняев
« ___ » _____ 2020 г.

Автор

студент группы ЕТ-431
_____ А.А. Старцева
« ___ » _____ 2020 г.

Нормоконтролер, к.х.н., доцент

_____ О.Н. Груба
« ___ » _____ 2020 г.

Челябинск 2020

РЕФЕРАТ

Старцева А.А. Инверсионно-вольтамперометрическое определение марганца с дифенилкарбазидом – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-431, 2020. – 68 с., 15 ил., 10 табл., библиогр. список – 43 наим., 9 прил.

Инверсионная вольтамперометрия, углеситалловый электрод, марганец, дифенилкарбазид.

Объектом исследования является марганец(II) в водных объектах.

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

Для достижения цели исследования поставлены следующие задачи:

- провести литературный обзор по проблеме исследования;
- определить оптимальные условия проведения анализа: потенциал накопления и очистки электрода, скорость развёртки, состав фонового раствора, его рН и концентрацию, концентрацию дифенилкарбазида;
- исследовать диапазон определяемых концентраций марганца;
- оценить метрологические характеристики методики.

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

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Полярография и вольтамперометрия	9
1.1.1 Сущность метода полярографии	9
1.1.2 Разновидность методов полярографии	10
1.1.3 Особенности метода инверсионной вольтамперометрии	12
1.1.4 Анализаторы инверсионной вольтамперометрии.....	15
1.1.5 Рабочие электроды	16
1.2 Определение марганца методом вальтамперометрии	20
1.2.1 Полярографические методы определения марганца	20
1.2.2 Инверсионно-вольтамперометрические методы определения марганца	22
1.2.3 Другие методы определения марганца	28
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	29
2.1 Средства измерений и вспомогательные устройства.....	29
2.2 Реактивы.....	29
2.3 Приготовление растворов.....	29
2.4 Техника безопасности.....	31
2.5 Инверсионно-вольтамперометрическая методика определения марганца с дифенилкарбазидом	31
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	35
3.1 Выбор фонового электролита	35
3.2 Выбор модифицирующего комплексообразующего реагента	38
3.3 Выбор оптимального диапазона pH	39
3.4 Оценка зависимости величины аналитического сигнала от соотношения дифенилкарбазида и марганца	40
3.5 Проверка влияния времени выдержки пробы после добавления реагентов и порядка прибавления реагентов на величину аналитического сигнала.....	41
3.6 Выбор потенциала накопления.....	43
3.7 Выбор потенциала очистки	43
3.8 Выбор скорости развёртки потенциала восстановления	45

3.9 Оценка диапазона линейности зависимости величины аналитического сигнала от концентрации марганца	46
3.10 Оценка метрологических характеристик.....	47
ВЫВОДЫ	54
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	55
ABSTRACT	58
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	59
ПРИЛОЖЕНИЕ А	59
Определение состава и рабочей концентрации фоновго электролита	59
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	60
Определение модифицирующего комплексообразующего реагента	60
ПРИЛОЖЕНИЕ В	61
Определение оптимального диапазона кислотности	61
ПРИЛОЖЕНИЕ Г.....	62
Определение соотношения дифенилкарбазида к марганцу.....	62
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	63
Проверка влияния порядка прибавления реагентов на величину аналитического сигнала.....	63
ПРИЛОЖЕНИЕ Е.....	64
Определение потенциалов накопления и очистки электродов	64
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж	65
Определение скорости развёртки	65
ПРИЛОЖЕНИЕ З	66
Проверка линейности зависимости площади пика восстановления марганца от его концентрации	66
ПРИЛОЖЕНИЕ И	67
Оценка метрологических показателей.....	67

ВВЕДЕНИЕ

Марганец оказывает влияние на всю жизнедеятельность организма, т.к. содержится в клетках головного мозга, поджелудочной железы, почках, печени и костях. Однако переизбыток марганца в организме оказывает негативное воздействие на здоровье человека, что приводит к нарушению центрально-нервной системы, вызывая сонливость, ухудшение памяти, галлюцинации, потерю аппетита, нарушению работы лёгких, сердца и даже способно вызвать аллергические и мутагенные последствия. Повышение уровня марганца в организме мешает усвоению меди и железа [1].

Одним из источников поступления марганца в организм человека является питьевая вода. При превышении марганца в воде более 0,1 мг/л люди, употребляющие обычную питьевую воду, подвержены риску развития заболеваний костной, нервной, мочеполовой систем [2]. Согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 концентрация марганца в употребляемой воде должна быть в пределах 0,05 мг/л, а в воде промышленного и бытового предназначения – 0,01 – 0,02 мг/л [3].

Проблема негативного влияния переизбытка марганца на здоровье человека побуждает к необходимости постоянного контроля данного элемента в питьевых водах. Небольшая концентрация марганца ограничивает круг применяемых методов, так как требуется большая чувствительность с низким пределом обнаружения. К одним из таких методов относится инверсионная вольтамперометрия.

Инверсионная вольтамперометрия (ИВ) – метод анализа, характеризующийся низкими пределами обнаружения (в диапазоне 10^{-9} – 10^{-11} М за счёт высокой чувствительности, которая превышает показания других полярографических методов в сотни раз) за счёт возможности концентрирования определяемого вещества в виде металла, малорастворимого или комплексного соединения [4].

Использование адсорбционного концентрирования в присутствии органических реагентов актуально, так как обеспечивает снижение минимальной определяемой концентрации, повышает избирательность метода, позволяет с высокой чувствительностью определять марганец в сложных объектах с малым его содержанием без предварительного концентрирования и отделения от основы. В связи с практической значимостью обнаружения малых количеств марганца, например в природных (речных, морских, минеральных), промышленных и сточных водах, т.е. в тех объектах, где осуществляется контроль за содержанием этого элемента на уровне или ниже ПДК, разработка оптимальной методики его определения является актуальной задачей.

Использование ИВ имеет ряд достоинств, таких как: простота выполнения анализа, сравнительно небольшая стоимость приборов, хорошие метрологические характеристики, компьютеризация и автоматизация, возможность определения большого числа химических элементов и многих органических веществ.

В специальной литературе по данной теме рассматривается возможность определения марганца методом инверсионной вольтамперометрии на твёрдых электродах, при этом основное внимание уделяется методам катодной инверсионной

вольтамперометрии на токсичных ртутных электродах с пределом обнаружения $n \cdot 10^{-8} \text{ М}$ [5].

Научная новизна и практическая значимость работы

Проведено исследование электрохимического поведения марганца в присутствии дифенилкарбазида с применением углеситаллового ртутно-графитового электрода в качестве индикаторного электрода в инверсионной вольтамперометрии. Выбраны условия проведения эксперимента.

Объем и структура работы

Дипломная работа изложена на 68 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, библиографического списка и приложений. Библиографический список включает 43 ссылки отечественных и зарубежных авторов. Литературный обзор посвящен рассмотрению полярографических и вольтамперометрических методов, основное внимание уделено инверсионной вольтамперометрии, методам определения марганца, таким как полярография и инверсионная вольтамперометрия. В экспериментальной части описаны методики приготовления стандартных и вспомогательных растворов, алгоритмы и параметры определения марганца методом инверсионной вольтамперометрии с дифенилкарбазидом.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Полярография и вольтамперометрия

Полярография и вольтамперометрия – это методы анализа, основанные на регистрации зависимостей между силой тока и напряжением, приложенным к электродам в электрохимической ячейке (вольтамперных кривых). Сила тока, которая протекает через ячейку при электрохимической реакции анализируемого вещества на рабочем электроде является аналитическим сигналом. Вольтамперные кривые регистрируют при непрерывном измерении потенциала, при этом рабочий электрод должен быть как можно меньшего размера, чтобы обеспечить пренебрежимо малую степень превращения анализируемого компонента [4].

Термин «полярография» следует применять в случаях, когда регистрируют вольтамперные зависимости на жидком рабочем электроде с периодически или непрерывно возобновляемой поверхностью. К таким электродам относится классический ртутный капаящий электрод, а также разработанный позднее статический ртутный плёночный электрод [6]. В полярографии электрический потенциал (напряжение) растущей капли ртути в электролите, содержащем электроактивный вид, изменяется в зависимости от времени и измеряется результирующий ток, обусловленный электрохимической реакцией [7].

Для вольтамперометрических измерений используют электрохимические ячейки, отличительной особенностью которых является малая площадь поверхности (порядка 100 мм^2) рабочего электрода. Плотность тока, протекающего через такой электрод, достаточно велика [8].

1.1.1 Сущность метода полярографии

В полярографии формируется электрическая ячейка с двумя электродами, погруженными в анализируемый раствор. Рабочий электрод представляет собой лишь отдельную фазу электрода с электронной проводимостью. Фаза с ионной проводимостью называется фоновым электролитом (электрохимически неактивным электролитом) который проводит ток. В качестве электрода сравнения используют электрод второго рода, например каломельный или хлорсеребряный [9].

Значения потенциала рабочего электрода (E_{AE}) и разности потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения (E_{RE}) в условиях, когда к электродам не приложено никакого внешнего напряжения, называются, соответственно, потенциалом покоя и напряжением ячейки. При наличии внешнего напряжения эти величины изменятся. Потенциал электрода сравнения останется прежним, а рабочий электрод перейдет в поляризованное состояние. При этом его потенциал изменится на величину приложенного напряжения, т.е. напряжения на клеммах (U_{KL}). Разность потенциалов между электродами выражается уравнением (1.1) и называется напряжением поляризации (U_p) [4]:

$$E_{RE} = E_{AE} = U_p. \quad (1.1)$$

При этом ток (I), протекающий через ячейку с сопротивлением (R), в соответствии с законом Ома рассчитывается в соответствии с уравнением (1.2) [4]:

$$I = \frac{(U_{KL} - U_p)}{R}. \quad (1.2)$$

Величина I обычно очень мала. Ее можно считать пренебрежимо малой, если напряжение недостаточно велико для того, чтобы вызвать электрохимическое превращение определяемого вещества. Сопротивление ячейки R ввиду наличия фонового электролита также мало. Поэтому произведение $I \cdot R$ можно считать равным нулю, а значение U_{KL} – в точности равным U_p .

Таким образом, из уравнения (1.1) следует, что U_{KL} будет рассчитано согласно выражению (1.3):

$$U_{KL} = -E_{AE} + \text{const}. \quad (1.3)$$

Выражение (1.3) справедливо при условии, что потенциал электрода сравнения (электрода второго рода) постоянен ($E_{RE} = \text{const}$).

В случае, если сопротивлением ячейки нельзя пренебречь, для потенциала рабочего электрода справедливо выражение (1.4) [4]:

$$E_{AE} = -U_{KL} + I \cdot R + \text{const}. \quad (1.4)$$

В простейшем случае в полярографии измеряют зависимость тока от величины приложенного напряжения, изменяющегося по линейному закону. В момент, когда потенциал рабочего электрода достигает величины, достаточной для восстановления или окисления анализируемого компонента, через ячейку начинает протекать ток, который регистрируют [6].

Варианты полярографии различаются по методу измерений и по форме подаваемого напряжения, при этом аналитический сигнал – фарадеевский или, иногда, емкостный ток. Каждый отдельный метод характеризуется различной чувствительностью, селективностью, разрешающей способностью. Рассмотрим наиболее распространённые полярографические методы.

1.1.2 Разновидность методов полярографии

В целом, наилучшими характеристиками обладают методы импульсной и переменноточковой полярографии. Однако вся теория современных методов основана на классической постоянноточковой полярографии, что позволяет сохранить её практическую значимость как метода анализа.

Отличительными особенностями классической постоянноточковой полярографии являются использование ртутного капающего электрода и регистрация вольт-амперных зависимостей при линейно изменяющемся потенциале рабочего электрода. Приложенный потенциал представляет собой линейно изменяющееся напряжение, а результирующий ток отклика имеет сигмоидальную форму [7]. Для улучшения качества полярограмм их сглаживают при помощи электронных фильтров [4]. Данный метод позволяет определять в ряде случаев несколько компонентов исследуемых объектов при их достаточно низких концентрациях (до 10^{-5} М). В случае необходимости определения меньших количеств используют некоторые новые полярографические методы, например переменноточковую полярографию [10].

Переменноточковая полярография как высокочувствительный метод (определение компонентов с концентрацией около 10^{-6} М) применим для определения компонентов обратимых окислительно-восстановительных систем на фоне необратимо восстанавливающихся примесей. Повышенная разрешающая способность и высокая скорость получения результатов данного метода нашли широкое применение в неорганическом анализе [11].

Прямая и циклическая вольтамперометрия основываются на регистрации тока при линейной развертке потенциала, подаваемого на стационарный рабочий электрод, в качестве которого используется висящий ртутный капельный или твердый электроды. В отличие от прямой вольтамперометрии с линейной разверткой в циклической потенциал в конце цикла измерения возвращается к первоначальному значению. Таким образом, развёртка потенциала имеет графический вид в форме треугольника [12]. Циклическая вольтамперометрия удобна и проста в использовании при исследовании сложных механизмов реакций и кинетики окислительно-восстановительных процессов. Часто этим методом удается идентифицировать промежуточные продукты реакций, изучать процессы, протекающие на границе раздела фаз и зависящие от потенциала, например адсорбционные. В силу вышесказанного, циклическая вольтамперометрия обладает не столько прикладной значимостью, сколько применением как метод исследования, полезный при теоретических дискуссиях, а также при решении синтетических задач [13].

В аналитической химии особую значимость имеют амперометрическое титрование и амперометрия в потоке («проточная» амперометрия). Определение конечной точки титрования в первом методе осуществляется при непрерывной регистрации предельного диффузионного тока (амперометрическая индикация). Вторым методом основывается на непрерывном измерении тока в движущейся жидкой среде, например, для детектирования отдельных компонентов после их разделения на хроматографической колонке (амперометрическое детектирование) или непрерывного определения газов либо биологически активных веществ (амперометрические сенсоры) [6].

Метод хронопотенциометрии представляет собой вариант вольтамперометрии с достаточно простым способом измерения. В отличие от обычной вольтамперометрии, здесь вместо развертки потенциала во времени поддерживают постоянной плотность тока j (А/см²), протекающего через стационарный рабочий электрод.

Поэтому измеряется не сила тока, а разность потенциалов между электродами, которая контролируется процессом диффузии и изменяется во времени [4]. Пределы обнаружения данного метода составляют $10^{-7} - 10^{-6}$ М. Использование предварительного электролитического концентрирования позволяет дополнительно увеличить чувствительность определения [14].

К импульсным методам полярографии относятся квадратно-волновая полярография (метод определения следовых количеств элементов и органических веществ), нормальная импульсная (её чувствительность в 10 раз выше по сравнению с классической постоянно-токовой полярографией) и дифференциальная импульсная полярография (пределы обнаружения метода составляют $10^{-8} - 10^{-7}$ М). Импульсные методы объединяет то, что электрохимический процесс осуществляется под действием модулированного постоянного напряжения [4].

При проведении исследований и анализа состава вещества часто необходимо определение очень низких концентраций. В этих случаях используют методы концентрирования определяемых веществ в сочетании с высокочувствительными инструментальными методами анализа. Одним из методов для решения подобных задач является метод инверсионной вольтамперометрии.

1.1.3 Особенности метода инверсионной вольтамперометрии

Инверсионная вольтамперометрия (ИВ) – самый высокочувствительный вольтамперометрический метод, основанный на двух стадиях [15]:

1) электрохимическом концентрировании электроактивных компонентов раствора (металлов) из сравнительно большого объёма раствора в небольшом объёме или на поверхности индикаторного электрода при перемешивании раствора и постоянном потенциале;

2) электрохимическом растворении концентрата при заданной скорости изменения потенциала и фиксирование изменения какой-либо электрохимической характеристики электрода: тока, потенциала или количества прошедшего электричества.

Электролитическое накопление проводят при потенциале предельного тока восстановления или окисления вещества при энергичном перемешивании раствора, осуществляя электролиз в течение 1 – 5 минут [16].

Если все условия эксперимента (величина поверхности электрода, потенциал и время электролиза, скорость перемешивания раствора) контролируются и воспроизводимы, на электроде выделяется пропорциональная часть определяемого вещества. После этого в течение 20 – 30 с проводят успокоение раствора, затем включают развертку потенциала и регистрируют вольтамперограмму растворения сконцентрированного на электроде вещества [17].

В ходе электролиза определяемое вещество может накапливаться в различных формах. Например, если вещество накапливали на электроде в виде продукта

восстановления (рассмотрим пример восстановления двухвалентного свинца (схема 1.1)),

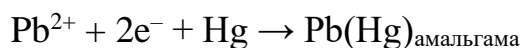


Схема 1.1

то при развертке потенциала регистрируют анодный ток растворения полученной амальгамы в соответствии со схемой 1.2 [16]:

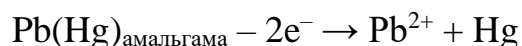


Схема 1.2

После регистрации вольтамперограммы электрод подвергают электрохимической регенерации для очистки поверхности от свинца посредством нескольких анодных разверток потенциала. Этот вариант метода называют анодной инверсионной вольтамперометрией.

Анодную ИВ непосредственно можно использовать для определения только очень лабильных форм металла [9].

Все три стадии метода схематически представлены на рисунке 1.1 [17].



Рисунок 1.1 – Предварительный электролиз и развертка потенциала (а) и изменение тока (б) при регистрации анодной инверсионной вольтамперограммы на стационарном ртутном электроде

Существует второй вариант метода ИВ – катодная инверсионная вольтамперометрия, основанная на концентрации вещества на электроде в виде продукта окисления. Например, марганец можно сконцентрировать в виде гидратированного диоксида марганца при потенциале предельного тока окисления марганца(II) до марганца(IV). Задавая развертку потенциала в направлении более отрицательных потенциалов, регистрируют катодную инверсионную вольтамперограмму восстановления полученного MnO_2 до марганца(II) [17].

Ток растворения продукта электролиза с электрода является аналитическим сигналом в ИВ, имеет собственную форму пика, характеризуется высотой, потенциалом пика, шириной полупика. Высота характеризует чувствительность к определяемому элементу, потенциал – его природу, а ширина – меру селективности, или разрешающей способности [15].

Высота пика прямо пропорциональна концентрации определяемого вещества или иона. Площадь под анодным пиком равна количеству электричества, затраченного на восстановление металла, и по закону Фарадея связана с количеством растворенного осадка. Таким образом, для расчета концентрации определяемых ионов можно измерять и площадь под пиком, и высоту пика. Величина и форма аналитического сигнала зависят от формы поляризующего напряжения в перечисленных выше вариантах вольтамперометрии [17].

Концентрирование и вольтамперометрическое определение объединены в адсорбционной инверсионной вольтамперометрии, где определяемый компонент в подходящей форме адсорбируется на поверхности электрода и далее, после окисления или восстановления, определяется вольтамперометрически [9].

Некоторые элементы, такие как Al, Fe, Co, Ni, Ti, Cr, Mo, W, Sb, V, U и платиновые металлы, из-за невозможности образования амальгамы или необратимой электрохимической реакции не могут концентрироваться и определяться на ртутных электродах, поэтому могут быть определены только адсорбционным концентрированием инверсионным вольтамперометрическим методом. Кроме того, ИВ пригодна для определения следов многих органических соединений [4].

В то время как органические вещества с поверхностно-активными свойствами непосредственно адсорбируются на поверхности электрода, элементы в следовых количествах должны сначала быть переведены в труднорастворимые и способные к адсорбции комплексы. При последующем определении происходит восстановление центрального атома, каталитическое выделение водорода или восстановление лиганда в комплексном соединении [6].

Из многочисленных органических соединений, которые адсорбируются на поверхности электрода, адсорбционным методом могут быть определены только такие, у которых имеются группы, способные к электрохимическому восстановлению или окислению. Это различные фармацевтические активные соединения в лекарственных жидкостях организма [9].

Большая чувствительность метода ИВ, превышающая показания прямых электрохимических методов и многих других физических и физико-химических методов анализа, обеспечивает её широкое применение в исследованиях окружающей среды при определении следовых и ультраследовых количеств.

Достоинства метода ИВ

Стоит отметить, что стадия предварительного концентрирования вещества и последующая стадия регистрации аналитического сигнала проводятся в одном и том же растворе, что обеспечивает минимальную погрешность измерения и является главным преимуществом вольтамперометрического метода анализа. Кроме этого, несомненными достоинствами метода являются [16]:

- возможность определения значительного числа (более 40) химических элементов и многих органических соединений;
- низкие пределы обнаружения, достигающие для некоторых элементов (например, Cd, Bi, Tl, Pb, Sb, Ni) и органических соединений уровня $10^{-9} - 10^{-10}$ М;
- высокая селективность и хорошие метрологические характеристики;
- легкость компьютеризации и автоматизации аналитических определений;
- сравнительно невысокая стоимость приборов для ИВ и относительная простота работы на них.

1.1.4 Анализаторы инверсионной вольтамперометрии

Метод ИВ является инструментальным методом. Приборы для проведения анализа вольтамперометрическими методами называются полярографами или вольтамперометрическими анализаторами [9]. Схемы данных приборов просты, но накладываемые требования к чувствительности измерения, устранению помех, автоматизации и компьютеризации анализа значительно усложняют данные анализаторы.

Достоинства и недостатки вольтамперометрических методик (чувствительность, погрешность, простота выполнения) анализа сильно зависят от качества и возможностей используемого анализатора. На рисунке 1.2 представлена простейшая схема вольтамперометрического анализатора [17].

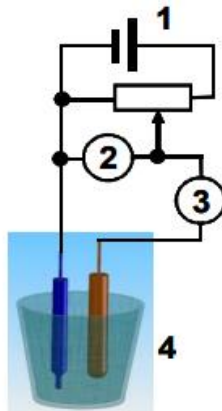


Рисунок 1.2 – Схема вольтамперометрического анализатора: 1 – источник постоянного напряжения; 2 – вольтметр; 3 – измеритель тока; 4 – электрохимическая ячейка

Важной частью анализатора является электрохимическая ячейка. Ячейка представляет собой ёмкость, выступающая в некоторых случаях в роли вспомогательного электрода, в котором находится раствор анализируемой пробы, рабочий (индикаторный) электрод, на котором происходит концентрирование определяемого элемента, и электрод сравнения, относительно потенциала которого задается

потенциал рабочего электрода [18]. Электрод сравнения может выполнять две функции: подача потенциала на рабочий электрод и точка отсчета потенциала рабочего электрода (величина подаваемого на рабочий электрод потенциала задается относительно потенциала электрода сравнения) [17]. Подача потенциала на электрод осуществляется с помощью источника постоянного напряжения; для измерения тока и потенциала служат вольтметр и измеритель тока [15].

Если в состав электрохимической системы входят два электрода, то ячейка называется двухэлектродной [16]. Однако иногда подача потенциала на рабочий электрод выполняется дополнительно вводимым в ячейку вспомогательным электродом. В таком варианте электродная система состоит из трех электродов, и ячейка называется трехэлектродной. Такая система обычно используется при определении элементов, пики которых определяются при достаточно низких потенциалах при протекании относительно большого тока: марганец, цинк, кадмий [9].

В качестве электрода сравнения часто применяется хлорсеребряный электрод (ХСЭ). Он представляет собой спираль из серебряной проволоки, покрытой хлоридом серебра, которая вставляется в корпус, заполненный раствором хлорида калия, с полупроницаемой пробкой. ХСЭ является электродом второго рода и его потенциал зависит от концентрации раствора хлорида калия, которым он заполнен. В качестве вспомогательного электрода применяют платиновый, стеклоуглеродный, графитовый и хлорсеребряный электроды. Разнообразие рабочих электродов велико, поэтому рассмотрим их ниже подробнее [18].

1.1.5 Рабочие электроды

Реализация различных способов ИВ анализа определяется в значительной степени применяемым типом электрода как первичного чувствительного элемента. Прежде всего важен выбор материала электрода и способ обработки его поверхности, поскольку аналитический сигнал формируется именно за счёт процессов, протекающих на поверхности электрода. Различными воздействиями (химическими, механическими или электрохимическими) можно повысить селективность и чувствительность электрода.

Требования к электродам для инверсионной вольтамперометрии можно сформулировать следующим образом [17]:

1. Электрохимическая инертность в широкой области потенциалов;
2. Высокое перенапряжение выделения водорода и кислорода;
3. Низкий ток емкости двойного слоя (отсутствие пор и сильно выраженной шероховатости поверхности);
4. Низкое омическое сопротивление;
5. Возможность достаточно легко воспроизводить поверхность.

Все это должно обеспечить необходимые метрологические характеристики анализа: высокую чувствительность и воспроизводимость результатов, низкий предел обнаружения. Остановимся на рассмотрении основных практически широко

используемых вариантах исполнения рабочих электродов для вольтамперометрического анализа.

Ртутные капельные электроды

Данный вид электродов универсален исходя из физических и химических свойств ртути: при комнатной температуре она является жидкостью, обладает высоким поверхностным натяжением и гидрофобной поверхностью, образует амальгамы со многими тяжелыми металлами, а также труднорастворимые соли с галогенидами, сульфидами, сульфатами и некоторыми другими аннонами. Также она является хорошим катодом для восстановления образующих амальгамы тяжелых металлов, таких как Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) и т. д. [16].

Ртутный электрод представляет собой каплю, которая периодически образуется при вытекании ртути из стеклянного капилляра, погруженного в раствор электролита – ртутный капающий электрод (РКЭ) (рисунок 1.3) [17].

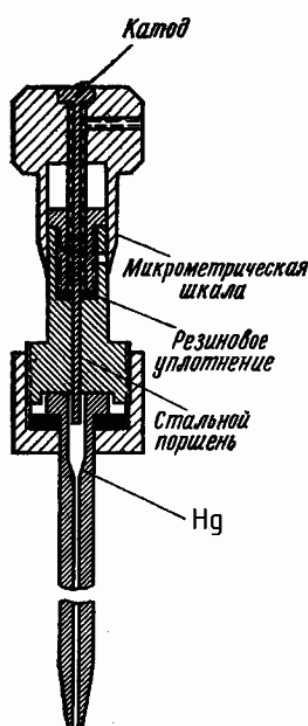


Рисунок 1.3 – Ртутный капающий электрод

Электрический потенциал (напряжение) растущей капли ртути в электролите, содержащем электроактивный вид, изменяется в зависимости от времени и измеряется результирующий ток, обусловленный электрохимической реакцией [7].

Ртутно-плёночные электроды

Другой тип ртутных электродов – ртутные плёночные электроды (РПЭ) [17]. Их изготовление производится путем катодного осаждения ртути на золотой или иридиевой подложке или на графитовых электродах. Обычно их применяют в анодной инверсионной вольтамперометрии для определения металлов, которые образуют амальгамы [19].

РПЭ имеют ряд преимуществ относительно ртутного капельного электрода: в плёнке концентрация осажденного металла при одинаковых условиях накопления будет выше, чем в капле; массоперенос атомов металла в пленке к границе раздела фаз ртуть/раствор происходит быстрее, чем в капле относительно большого размера; а также немаловажный фактор – содержание ртути, проявляющей токсические свойства, в плёнке намного меньше. Однако пленочный электрод более чувствителен к электроактивным поверхностно-активным соединениям, которые могут блокировать перенос заряда [17]. Схема ртутно-плёночного электрода представлена на рисунке 1.4.

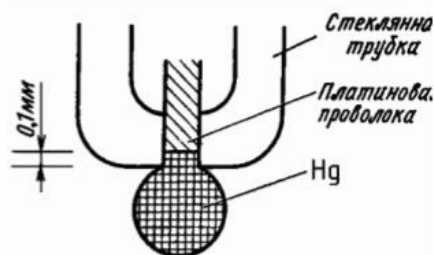


Рисунок 1.4 – Ртутный плёночный электрод

Традиционно используемые ртутные электроды имеют ряд недостатков при определении Mn^{2+} , таких как низкая растворимость марганца в ртути, близость восстановительных потенциалов ионов Mn^{2+} и водорода, образование интерметаллических соединений. Несмотря на это, существует достаточно большое количество исследований по определению Mn^{2+} на стационарных капельных ртутных и ртутных плёночных электродах [20]. Так, например, ртутный плёночный электрод используется для определения количества наномолярного $Mn(II)$ методом анодной инверсионной вольтамперометрии в природной и питьевой воде [21].

Твёрдые электроды

При анализе в области положительных потенциалов или работе с металлами не образующих амальгаму, а также когда растворимость элемента в ртути не велика, используют широко применяемые в аналитической практике твёрдые электроды. Однако использование данных электродов упирается в проблему получения воспроизводимых результатов, т.к. затруднено получение воспроизводимой поверхности [22].

В практике электрохимии часто используются твёрдые электроды на платине, золоте, электроды из углеродных материалов (графит, углеситалл, стеклоуглерод). Диапазон рабочих потенциалов для таких электродов обычно зависит от применяемого растворителя, рН раствора и других компонентов [22].

Каждый вид электродов имеет свои преимущества и недостатки, и для улучшения их работы производят модификацию. Существует огромное множество различных экспериментальных способов приготовления электродов с модифицированными поверхностями [15]. Наиболее часто применяют методы, основанные на

иммобилизации некоторых соединений или определенных химических групп на поверхности проводника. Эти соединения называются модификаторами, роль которых заключается в химическом взаимодействии с анализируемым элементом и, соответственно, изменении скорости электродной реакции. Иммунизация может быть осуществлена различными способами, например, с помощью адсорбции, химической реакции или при формировании пленки полимера (рисунок 1.5) [17].

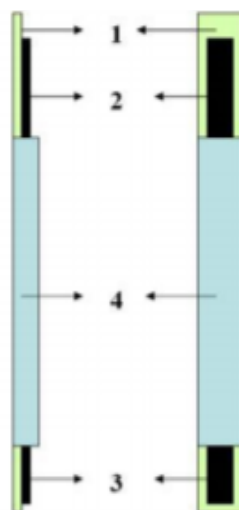


Рисунок 1.5 – Схема толстопленочного модифицированного графитового электрода: 1 – полимерная подложка из стеклотекстолита; 2 – токопроводящий слой (контактная область); 3 – рабочая область; 4 – изолирующий слой

В настоящее время в лабораторной практике всё более широкое применение находят толстопленочные модифицированные графитовые электроды ТМГЭ (см. рисунок 1.5). В зависимости от решаемой аналитической задачи, электроды предварительно модифицируют различными соединениями. Перед использованием ТМГЭ модифицирующий слой восстанавливают электрохимически. Электропревращение определяемого металла происходит на этой предварительно сформированной поверхности. Еще одним преимуществом является возможность утилизации применяемых твердых модифицированных электродов. После проведения анализа ТМГЭ следует выдержать в растворе пробы при потенциале +0,4 В не менее 3 мин. При этом потенциале происходит окисление ртути и перевод ее в нетоксичную труднорастворимую форму [22].

Так, в настоящее время в вольтамперометрии наблюдается тенденция вытеснения ртутных электродов другими, изготовленными из нетоксичных материалов, в основном из углерода. Хотя в некоторых случаях ртуть сохраняется для модификации электродного режима «in situ», в основном на основе стеклоуглеродных электродов, углеродной пасты, графита, в том числе полученных методом трафаретной печати, а также толстопленочных [21].

1.2 Определение марганца методом вольтамперометрии

Глобальный характер современных экологических проблем требует постоянного мониторинга токсичных веществ в окружающей среде. Марганец относится к элементам, которые должны находиться под экоаналитическим контролем, поскольку его величина ПДК (10^{-5} г/дм³ [3]) в природных и питьевых водах находится на низком уровне. Решение задач мониторинга требует применения высокочувствительных методов определения стандартизированных показателей качества природных объектов, а также создания быстрых методов оперативного контроля. Для контроля содержания марганца в окружающей среде и в биологических системах используются разнообразные методы. Вольтамперометрия занимает особое место в анализе сложных многокомпонентных систем. Метод относительно прост, характеризуется низкими пределами обнаружения и высокой селективностью определения.

Разработаны различные способы определения марганца в водах методами катодной и анодной инверсионной вольтамперометрии. Метод дифференциальной импульсной вольтамперометрии используется для оценки загрязнения почвы марганцем, метод дифференциальной импульсной полярографии – для анализа промышленных сточных вод [21].

Все вольтамперометрические методы делятся на прямые (полярографические) и инверсионные. Ниже рассмотрим их подробнее.

1.2.1 Полярографические методы определения марганца

Хотя марганец имеет три степени окисления, только Mn(II) растворим в воде, Mn(III) и Mn(IV) полностью гидролизуются и присутствуют в виде нестехиометрических оксидов. Одно из направлений электрохимических измерений основано на восстановлении Mn(II) до свободного металла, что показано на схеме 1.3:

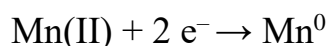


Схема 1.3

Реакция легко фиксируется с помощью полярографии постоянного тока или дифференциальной импульсной полярографии. Пиковый потенциал относительно насыщенного каломельного электрода возникает при $-1,5$ В в морской воде и между $-1,49$ и $-1,56$ В в различных пресных водах [21].

В некоторых пресных водах измерение максимума полярографическим методом возможно только вблизи начала диффузионного успокоения [23]. Для устранения возникающих проблем определения иногда прибегают к необходимости добавления поверхностно-активных веществ или повышению температуры [21].

Градуировка с использованием полярографии постоянного тока проста, поскольку кривая линейна во всех диапазонах концентраций. Для устранения каких-либо погрешностей лучше всего проводить внутреннюю калибровку непосредственно в исследуемой среде. Измерения, используемые в полярографии не подвержены влиянию электродной реакции, поэтому метод предпочтителен для определения концентраций выше предела обнаружения (2 мкМ). Измерения должны производиться в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-6}$ М, хотя градуировочные кривые имеют тенденцию быть незначительно выпуклыми на конце высокой концентрации. Также вполне может произойти изменение электродной реакции при более высоких концентрациях марганца. Необходимо следить за тем, чтобы исследуемая вода не содержала твёрдых частиц и растворённых органических соединений, способных адсорбировать и/или образовывать комплексы с добавляемым марганцем. Кроме того, адсорбция марганца на стенках полярографического сосуда может привести к вогнутым калибровочным кривым при низких концентрациях Mn [21].

Пределы обнаружения Mn(II), определенные дифференциальной импульсной полярографией, находятся в пределах 0,05 мкМ для пресной воды и 0,2 мкМ для морской воды. Чувствительность метода составляет 10 – 300 мкг/л. Однако, в связи с вышеупомянутыми адсорбционными потерями и комплексообразованием Mn(II), необходимо соблюдать осторожность при применении этих пределов обнаружения [23].

Также концентрацию марганца в природных водах можно измерять с помощью анодной вольтамперометрии с пределом обнаружения от 10^{-10} до 10^{-9} М в зависимости от типа рабочего электрода [24].

Определение микроколичеств марганца можно проводить методом осциллографической полярографии. Стандартное отклонение этого метода составляет 0,001 – 0,002 мг/л, относительное стандартное отклонение составляет 2,3 – 2,5%, а маркировка восстановления колеблется от 96,8 % до 105,8 %. Сущность метода заключается в том, что при разбавлении тетраборатом натрия марганца(II) на осциллографе полярографического отделения при $-1,64$ В появляются количественные производные пики, но чем ниже концентрация тетрабората, тем выше чувствительность. Например, в 0,005 М буферном растворе бората количественный предел обнаружения марганца(II) составляет 0,002 мкг/мл. Преимущества метода заключаются в использовании общего оборудования, легкодоступных реагентов, простоте эксплуатации, высокой чувствительности и хорошей точности [23, 25].

Определение марганца можно вести при его окислении с помощью диоксида свинца в комплекс марганца в присутствии большого избытка пирофосфата калия при рН между 2,0 и 4,0. Концентрация марганцевого комплекса определяется с помощью ртутного капаящего электрода. Ион марганца восстанавливается при контакте с ртутным электродом, образуя хорошо выраженный диффузионный ток в нейтральном растворе хлорида щелочного металла, который выступает в качестве поддерживающего электролита. Потенциал полуволны составляет -1.51 В относительно насыщенного каломельного электрода. Полярографическому определению

двухвалентного марганца мешает наличие избытка нескольких ионов металлов таких как железо, кобальт, никель, цинк и медь. Кроме того, водородная волна интерферирует в кислом растворе [26].

Было установлено, что в щелочном растворе тартрата хорошо выражена анодная волна (при $-0,4$ В относительно насыщенного каломельного электрода). Ион марганца, по-видимому, окисляется до трехвалентного состояния. Большое влияние в это определение приносит двухвалентное железо. 3-Дигидропирофосфатоманганиат имеет то преимущество, что марганец восстанавливается из трех- в двухвалентное состояние при положительном потенциале насыщенного каломельного электрода. При этом диффузионный ток может быть измерен от $+0,1$ до $+0,15$ В. Мешающими ионами являются хром, ванадий и церий, так как эти металлы окисляются до хромата, ванадата и церия соответственно, а также восстанавливаются при положительных потенциалах [24].

1.2.2 Инверсионно-вольтамперометрические методы определения марганца

Возможность нахождения марганца в нескольких степенях окисления обуславливает электрохимическое поведение марганца. Использование инверсионно-вольтамперометрических методов для определения марганца в общих случаях основано на двух следующих процессах [21, 22]:

1. Накопление в виде металла и последующее анодное растворение (схема 1.4):

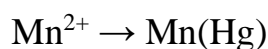


Схема 1.4

2. Накопление в виде гидратированного диоксида марганца и последующее катодное растворение (схема 1.5):

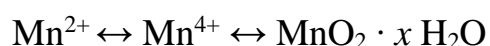


Схема 1.5

По схеме 1.4 электрохимическое восстановление иона марганца происходит с использованием стационарного ртутного электрода [21]. Рассмотрим несколько методов определения двухвалентного марганца с применением ртутно-пленочных электродов.

1) Процесс восстановления марганца в области потенциалов от -1600 до -1900 мВ и дальнейшее растворение с одновременной регистрацией вольтамперограммы марганца в растворе фонового электролита хлорида натрия в диапазоне потенциалов от -1300 до -1400 мВ. Так как растворимость марганца в ртути плоха, то условие линейности градуировочной зависимости выполняется лишь для малых

концентраций марганца. В менее кислых растворах (с $\text{pH} > 5$) в системе с применением хлорсеребряного электрода сравнения, 1 М раствора KCl или 0,1 М LiCl в качестве фонового электролита – градуировочная кривая имеет линейный вид в интервале концентраций 1 – 100 мкг/мл [27].

Данной методике эксперимента не мешает наличие таких металлов как (в скобках указано максимальное соотношение $\text{M} : \text{Mn}$) Ni , Pb , Cd , Zn , Al , Cu , Tl(III) ($>1000 : 1$), Cr(VI) ($100 : 1$), Mo(VI) ($50 : 1$), V(V) ($50 : 1$), Cr(III) , Co^{2+} ($1 : 1$) [27].

2) Определение марганца в диапазоне концентраций от 0,002 до 0,5 мг/дм³. Данная методика предусматривает использование трёхэлектродной системы с ртутно-плёночным электродом при постоянном токовом режиме с применением 0,1 М NaCl (pH 6 – 7) или 0,1 М NaCl с 0,02 М гидроокисью аммиака (pH 7 – 8) в качестве фонового раствора. Параметры измерений, применяемых в данной методике, представлены в таблице 1.1 [28].

Таблица 1.1 – Параметры измерения концентрации марганца в диапазоне от 0,002 до 0,5 мг/дм³

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

3) Определение марганца в диапазоне концентраций от 0,005 до 1 мг/л. Данная методика предусматривает выполнение измерений в три этапа:

1. Электрохимическая очистка электродов;
2. Проверка на чистоту;
3. Регистрация концентрации марганца в растворе ранее подготовленной пробы.

Применяя метод измерения постоянного тока с использованием двухэлектродной ячейки, регистрируют потенциал пика марганца при –1,4 В со скоростью развёртки 60 мВ/с в диапазоне потенциалов от –1,8 до –0,6 В с фоновым раствором сульфита натрия. Подготовка электродов к измерению ведётся в течении 20 секунд, после чего идёт этап растворения при потенциале 0,6 В в течение 5 секунд, накопление марганца при –2,1 В 30 с и дальнейшее успокоение раствора при потенциале –1,8 В занимает 5 секунд [29].

Ртутно-графитовые электроды применимы для накопления марганца в форме гидратированного диоксида марганца ($\text{MnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) [22]. Ниже рассмотрим несколько методик, основанные на данном процессе.

Методика с применением углесталлового электрода

Система, в которой производится определение, представляет собой трёхэлектродную ячейку с хлорсеребряным электродом сравнения, рабочим

углеситалловым электродом и стеклоуглеродной ячейкой в качестве вспомогательного электрода [30]. Механизм процесса определения металлов на углеситалловом электроде схож с процессом определения на ртутнопленочном электроде (РПЭ). Фоновый раствор содержит нитрат ртути(II). В процессе анализа ртуть восстанавливается на рабочей поверхности измерительного электрода, образуя каплю [27]. Так как восстановление Mn из кислых растворов затруднено, то необходимо в процессе пробоподготовки анализируемого образца провести нейтрализацию кислых растворов, поскольку даже нейтральная проба при добавлении фонового раствора (приготовленного с использованием соляной кислоты) может показать кислую среду. Для «гашения» кислотности можно использовать реагенты, представленные в таблице 1.2 [31].

Таблица 1.2 – Реагенты для нейтрализации пробы

Реагент	Концентрация, М	Потенциал накопления, мВ
Гидроксид аммония	0,02	–1500
Гидроксид аммония в смеси с 0,1 М хлоридом натрия	0,02	–1400
Гидрокарбонат натрия	0,1	–1500
Сульфит натрия	0,1	–1500
Аммиачная буферная смесь	0,5	–1540

Оптимальные показания результатов наблюдаются при рН 5 – 6. Растворы фона, пробы и пробы с добавкой должны располагаться в трех разных электрохимических ячейках, так как при несоблюдении этого условия результаты анализа существенно занижаются. Чтобы избежать окисления марганца и расширить предел обнаружения, рекомендуется ввести добавку сульфита натрия или аскорбиновой кислоты [31].

Методика с применением графитового электрода

Существует большое разнообразие применений данной методики для определения концентрации марганца в различных объектах. Рассмотрим некоторые из них.

а) Определение марганца в низколегированных сталях, где содержание элемента колеблется в пределах 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. Предварительное концентрирование марганца на графитовом электроде проводят при потенциале +1,4 В (относительно насыщенного каломельного электрода) в течение 1 – 10 мин, затем, после успокоения раствора в течение 10 с, регистрируют вольтамперную кривую при линейно изменяющемся во времени потенциале со скоростью 125 мВ/с. Максимум тока растворения периодата марганца наблюдается при +0,9 В. Концентрация марганца определяется методом сравнения [32].

б) Определение марганца в винах. Оптимальное значение $pH = 5$ (с использованием аммиачно-сульфатного буфера). Марганец концентрируют при потенциале накопления $1,1 \text{ В}$ в течение 120 с , затем регистрируют катодный пик при $E_{1/2} = 0,55 \text{ В}$. Трёхэлектродная система включает в себя платиновый или стеклоуглеродный рабочий электрод, платиновую проволоку в качестве вспомогательного электрода и электрод сравнения – насыщенный каломельный или хлорсеребряный, которые помещают в стеклянные трубки с пористым стеклянным фильтром. Мешающее влияние кислорода устраняют барботированием очищенным аргоном через раствор пробы вина в течение $15 - 30 \text{ мин}$. Предел обнаружения марганца(II) при данных условиях анализа составляет 50 мкг/л [30].

в) Определение марганца в природных водах методом дифференциальной импульсной катодной инверсионной вольтамперометрии. Раствор анализируемой пробы буферизируют при pH около $6,5$ раствором ацетата. При времени осаждения 6 мин предел обнаружения составляет 3 мкг/л . Для образцов, содержащих растворенные органические вещества для устранения погрешностей, рекомендуется подкисление и УФ-облучение [33].

Также имеются методы определения марганца в виде комплексных соединений методом инверсионной вольтамперометрии постоянного тока. Известна методика определения марганца в виде комплексного соединения с $2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ дифенилкарбазоном в качестве осадителя. При этом происходит анодное окисление ионов марганца в аммиачной среде при $pH 10,7 - 11,5$ и потенциале $0,35 - 0,50 \text{ В}$. Использование щелочного раствора позволяет увеличить чувствительность определения марганца до $5 \cdot 10^{-9} \text{ М}$. Пик восстановления марганца наблюдается в диапазоне $0,1 \pm 0,05 \text{ В}$. Катодную поляризационную кривую регистрируют в интервале $0,40 - (-0,2) \text{ В}$ со скоростью $0,05 \text{ В/с}$ [34].

Использование в качестве модифицирующего электрод реагента дифенилкарбазона описано и в другой методике, где оптимальными условиями концентрирования являются применение аммиачно-хлоридного буфера с $pH 9,2$ и $(2 - 5) \cdot 10^{-5} \text{ М}$ дифенилкарбазона. Продолжительность концентрирования варьируется от 1 до 5 минут с потенциалом $0,45 - 0,70 \text{ В}$ в зависимости от концентрации определяемых ионов. Минимальная определяемая концентрация марганца со средним относительным отклонением $S_r = 0,20$ составляет $5 \cdot 10^{-9} \text{ М}$ [5].

Концентрацию ионов марганца можно определять и на твёрдых электродах в присутствии дифенилкарбазона в кислой среде аммиачно-сульфатного, аммиачно-хлоридного и оксалатного буферов, а также и в щелочной среде с применением в качестве фоновых электролитов 1 М KOH , 2 М NaOH , $0,1 \text{ М KNO}_3$. Концентрация металла при этом происходит при потенциале накопления $1,1 \text{ В}$ в течение 120 с . Скорость измерения варьируется в пределах $0,01 - 0,50 \text{ В/с}$. Катодный пик восстановления марганца наблюдается при потенциале $0,55 \text{ В}$ [30].

Методика с применением графитового пастового электрода

При использовании графитового электрода в качестве фонового электролита рекомендуется использовать $0,5 \text{ М}$ аммиачный буферный раствор, в случае графитового пастового – $2 \text{ М (NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($pH = 5$). Электролиз проводится в диапазоне

потенциалов от +0,4 до +0,5 В. Потенциал и высота катодного пика существенно зависят от кислотности среды, причём самые высокие пики наблюдаются при рН 6,5 – 7,5. Чувствительность методики зависит от ионной силы раствора – при её уменьшении чувствительность определения возрастает. Вышеописанным образом определение можно осуществлять и на платиновых электродах [27].

Следы марганца(II) можно определять методом адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии с применением эффективного и селективного лиганда – оксина (8-гидроксихинолин). 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 глинами угольнопастовых электродов соответственно [18].

Методика с применением трёхэлектродной ячейки с использованием углеродного макроэлектрода «три в одном» в комплекте с автосамплером

Данный метод позволяет проводить определение концентрации марганца в воде, при этом смена растворов происходит без размыкания цепи. Интервал обнаруживаемых концентраций составляет 0,5 – 20 мкг/л, а предел обнаружения в анализируемом образце раствора пробы – 0,1 мкг/л [35].

Потенциальное значение пика Mn составляет –1500 мВ. При этом способе накопление марганца на поверхности рабочего электрода осуществляется в виде амальгамы, а определение проводят с использованием метода добавок стандартного раствора. 0,1 М гидрокарбонат натрия используется в качестве фонового раствора. Параметры измерений, применяемых в данной методике, представлены в таблице 1.3 [35].

Таблица 1.3 – Параметры измерения с использованием макроэлектрода

Параметр	Значение
Потенциал начала развертки, мВ	–1800
Потенциал конца развертки, мВ	–1200
Накопление, с	300
Амплитуда модуляции, мВ	30
Частоты, Гц	25

Определение ионов марганца затруднено наличием в образце взвешенных и органических веществ. Взвешенные частицы удаляются путём фильтрования, органические – фотохимическим окислением образца или минерализацией до влажных солей [27].

Каждый этап измерения представляет собой выдерживание электродной системы в растворе при перемешивании с определенным потенциалом. Каждый шаг измерения осуществляется в отдельной ячейке и подразумевает следующие действия: электрохимическую очистку электрода, регенерацию ртутной плёнки, постобработку ртутной плёнки, накопление определяемого иона и регистрацию вольтамперограммы. При окончании текущего этапа и до начала следующего к

электроду прикладывается потенциал удерживания, который предотвращает возникновение неконтролируемых процессов на рабочем электроде [35].

Методика с применением толстопленочного углеродсодержащего электрода или толстопленочного графитсодержащего электрода, модифицированного соединениями класса формазапов

Данный метод допускает определение содержания марганца в интервале от 0,002 до 0,5 мг/дм³. Измерения проводятся при рН 9,0 – 9,5, достигаемой 0,1 М аммиачной буферной смесью с 0,1 М NaCl в качестве фонового раствора. Марганец проявляется при потенциале 150 мВ в постоянно-токовом режиме развёртки потенциала. 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. Измерения проводятся в трёхэлектродной системе [33].

Методика с применением платинового или стеклоуглеродного электрода

Рассмотрим данный метод анализа на примере определения Mn(II) в винах с образованием комплексных соединений марганца. В качестве комплексообразующих веществ применяются 0,3 М и 5 %-ные растворы К-Na-тартрата или 0,1 М ЭДТА, которые на платиновом электроде дают аналитический сигнал при образовании электроактивных соединений. На стеклоуглеродном электроде проявляются сигналы только в присутствии 5 %-ного раствора К-Na-тартрата в смеси с 1 М КОН или смеси 0,1 М ЭДТА с 0,1 М нитратом калия. Фоновыми электролитами могут служить растворы 1 М КОН, 2 М NaOH, 0,1 М KNO₃, оксалатный, аммиачно-хлоридный и аммиачно-сульфатный буферные растворы. Предел обнаружения данной методики составляет 0,6 мг/л [30].

Существует и методика с применением безртутного толстопленочного графитсодержащего электрода, модифицированного формазапов. Определение марганца(II) производится методом катодной инверсионной вольтамперометрии. Предел обнаружения марганца(II) в данной системе 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 [36].

Марганец можно определять в широком спектре анализируемых образцов. Возможность его накопления на электроде в виде амальгамы, оксида или комплексного соединения с органическими соединениями обеспечивает большой выбор методов его определения. Использование адсорбционного концентрирования в присутствии органических реагентов более перспективно, так как обеспечивает снижение минимальной определяемой концентрации, а также повышает избирательность метода. Из всех рассмотренных выше инверсионных вольтамперометрических методик, определение марганца с дифенилкарбазоном обеспечивает наибольший диапазон определяемых концентраций в сравнительно лёгком исполнении метода, а модифицируя и варьируя параметры процесса, можно улучшать аналитический сигнал, пределы обнаружения, селективность метода и его точность.

1.2.3 Другие методы определения марганца

В зависимости от изучаемого объекта и концентрации в нём марганца существует большое разнообразие и других методов определения данного элемента. Из-за развития промышленной деятельности, расширения объектов исследования и возрастающие требования к чистоте материалов за последние два десятилетия разработка новых, быстрых и высокочувствительных методов анализа для определения марганца в различных природных и промышленных материалах достигло наибольших успехов.

Гравиметрическими методами марганец определяют в виде окиси, сульфида, сульфата, фосфата марганца и других соединений, а также в виде соединений с органическими реагентами. Наиболее точным является осаждение его в виде фосфата и последующее взвешивание в виде пирофосфата. Применяют эти методы довольно редко из-за недостаточной точности, непостоянства состава осадка и частичной адсорбции им других элементов (Fe, Co и т.д.) [37, 38].

Известен ряд вариантов объёмного определения марганца, основанных на окислении двухвалентного элемента до семивалентного: персульфатный и висмутатный методы. Оба варианта осуществления методики дают хорошую точность при массовой доле марганца от 6 до 8,5 % [39].

Весовые и объёмные методы пригодны для широкого диапазона содержаний марганца, кроме очень малых (менее 0,2 %) [38].

Для анализа марганца часто применяются титриметрические методы, такие как потенциометрическое титрование, основанное на реакции окисления Mn(II) до Mn(III) используется для обнаружения как следовых (~ 0,1 %), так и больших содержаний (до 90 – 95 %) марганца [37], амперометрическое титрование (при содержании (Mn 0,1 – 2 %) и кулонометрическое титрование (при содержании следовых количеств марганца) [40].

Фотометрические методы, основанные на окислении марганца до окрашенной в малиновый цвет марганцовой кислоты и измерении оптической плотности окрашенного раствора, позволяют определять концентрацию в диапазоне 0,01 – 0,05 мг/л [39] с удовлетворительной точностью от следов до 1 – 1,5 % [41].

Люминесцентные методы определения марганца с применением органических реагентов малочувствительны и малочисленны. К одним из методик относится определение марганца с помощью 8-оксихинолина и койевой кислоты. Чувствительность определения в УФ 0,03 мкг Mn [42].

Существует ещё множество методик определения марганца в водах (рентгенофлуоресцентный, атомной адсорбционный, кинетический и другие методы), однако наиболее точными, чувствительными и удобными для анализа являются электрохимические методы.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Средства измерений и вспомогательные устройства

Вольтамперометрический анализатор «Экотест-ВА» в комплекте с IBM совместимым компьютером, программное обеспечение для «Экотест-ВА». Анализатор комплектуется электродами и электрохимическим датчиком «Модуль ЕМ-04».

Электрохимическая ячейка – электрохимический датчик с вращающимся дисковым электродом из углесталлового материала (ВДЭ); электрод сравнения – лабораторный хлорсеребряный типа ЭВЛ-1М3.1, заполненный 3,5 М раствором КСl; вспомогательный – в виде стеклоуглеродного стаканчика.

Весы аналитические «Pioneer» (1-го класса) с погрешностью взвешивания не более $\pm 0,0002$ г.

Дистиллятор или аппарат для перегонки воды.

pH-метр типа «Эксперт pH».

Микродозаторы с дискретностью установки доз 10 – 100 мкл, 100 – 1000 мкл, 1000 – 5000 мкл и пределом допускаемой погрешности измерения не более ± 2 %.

Мерная посуда не менее 2-го класса точности

2.2 Реактивы

ГСО 7762-2000 водного раствора ионов марганца с погрешностью нормированной массовой концентрации 1,0 % при Р = 95. Массовая концентрация по элементу составляет 1 г/л.

Дифенилкарбазид, х.ч. по ГОСТ 5859-78.

Дифенилкарбазон, ч.д.а. по ГОСТ 17551-72.

Натрия гидроокись, х.ч. по ГОСТ 4328-77.

Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300-87.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Кислота соляная ос.ч. по ГОСТ 14261-77.

Аммоний серноокислый, х.ч. по ГОСТ 10873-73.

Аммоний хлористый, х.ч. по ГОСТ 3773-72.

Калий хлористый, х.ч. по ГОСТ 4234-77.

Кислота азотная ос.ч. по ГОСТ 11125-84.

2.3 Приготовление растворов

Дистиллированную воду получают путем дистилляции воды, соответствующей ГОСТ 6709-72, в лабораторной установке для перегонки воды, выполненной из кварца или стекла.

Спирт этиловый ректифицированный технический получают в соответствии с ГОСТ 18300-87 путём перегонки спирта из непищевого растительного сырья в лабораторной ректификационной колонне.

Раствор марганца, 0,1 мг/мл

5,0 мл ГСО 7762-2000 с массовой концентрацией ионов марганца 1,0 г/л количественно переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор марганца, 0,01 мг/мл

1,0 мл раствора марганца массовой концентрации 0,1 мг/мл доводят до 10 мл дистиллированной водой в мерной пробирке.

Дифенилкарбазид, 0,02 М

Навеску дифенилкарбазида массой 0,0485 г помещают в мерную пробирку и растворяют её в 10,0 мл этилового спирта. Используют свежеприготовленным.

Дифенилкарбазон, 0,02 М

Навеску дифенилкарбазона массой 0,0481 г растворяют в 10,0 мл этилового спирта. Используют свежеприготовленным.

Гидроксид натрия, 1 М

Навеску едкого натра массой 8 г предварительно растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, затем количественно переносят в мерную колбу вместимостью 200 мл и доводят объём раствора до метки дистиллированной водой.

Кислота соляная, 1 М

Готовят разведением 82,6 мл концентрированной соляной кислоты (ос.ч. по ГОСТ 14261-77) бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1000 мл, при этом соблюдая правила техники безопасности, приливая кислоту в воду. Срок хранения 1 год.

Кислота азотная, (1 : 1)

Для приготовления раствора разбавленной азотной кислоты (1 : 1) в колбе на 100 мл смешиваются 50,0 мл дистиллированной воды и 50,0 мл кислоты азотной.

Аммиачно-хлоридный буфер с рН 9,5, 1 М

Навеску хлорида аммония массой 5,349 г и гидроксида натрия массой 2,000 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

Аммиачно-сульфатный буфер с рН 9,4, 0,5 М

Навеску сульфата аммония массой 3,304 г и гидроксида натрия массой 1,000 г помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

Аммиачно-сульфатный буфер с переменной кислотностью, 0,5 М

Навеску аммония сернокислого массой 1,652 г предварительно растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, затем количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, подщелачивают раствором 1 М гидроксида натрия до нужного значения кислотности, которое регистрируется с использованием рН-метра типа «Эксперт рН» и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор хлорида калия, 3,5 М

Готовят из навески 130,5 г КСl (х.ч), которую растворяют в 500,0 мл горячей бидистиллированной воде. Горячий раствор фильтруют и хранят с небольшим количеством кристаллов на дне колбы в течение 6 месяцев.

2.4 Техника безопасности

Техника безопасности при нахождении и работе в лаборатории должна соблюдаться в соответствии с правилами и инструкциями по охране и безопасности труда. Организация обучения работающих безопасности труда осуществляется по ГОСТ 12.0.004, который рассматривает правила пожарной и электробезопасности, правила хранения и безопасной работы с химическими реактивами, а также способы оказания первой помощи при несчастных случаях.

Требования электробезопасности при работе с электроустановками должны соответствовать ГОСТу 12.1.019, при этом важным дополнением является инструкция по эксплуатации используемого в работе вольтамперометрического анализатора «Экотест-ВА», которая изложена в технической документации к прибору.

Работа с химическими реактивами и их хранение осуществляется по ГОСТ 12.1.007, а содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005. Лабораторное помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

2.5 Инверсионно-вольтамперометрическая методика определения марганца с дифенилкарбазидом

Сущность методики заключается в определении марганца с помощью инверсионной вольтамперометрии постоянного тока с использованием адсорбционного концентрирования в присутствии дифенилкарбазида на углесталловом электроде.

Перед началом выполнения измерений проводят следующие этапы работы: подготовку лабораторной посуды (новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают раствором разбавленной (1 : 1) азотной кислоты, затем многократно омывают дистиллированной водой), приготовление растворов, подготовку анализатора и электродов.

Приготовление фонового раствора. Для приготовления фонового раствора в мерную колбу вместимостью 25 мл вносят 2,0 мл аммиачно-сульфатного буфера с $\text{pH} = 10,0$, 1,0 мл 0,02 М дифенилкарбазида и доводят объём до метки дистиллированной водой.


Приготовление раствора пробы. В мерную колбу вместимостью 25 мл вносят 2,0 мл аммиачно-сульфатного буфера с $\text{pH} = 10,0$, 1,0 мл 0,02 М дифенилкарбазида и 22,0 мл подготовленной для анализа пробы воды.

Подготовка анализатора и электродов. Перед началом измерений промывают электроды в 1 М HCl. Для этого наливают в стеклоуглеродный стакан 25 – 30 мл соляной кислоты, опускают электроды в раствор и выдерживают 10 – 15 минут при вращении дискового электрода. Далее торец рабочего углесталлового электрода протирают фильтровальной бумагой, смоченной этиловым спиртом, затем тщательно промывают из промывалки все электроды электрохимической ячейки, осушают электроды бумажной салфеткой.

Выполнение измерений. Задают электрохимические пользовательские параметры согласно таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Параметры записи вольтамперограммы

Наименование параметра	Единицы измерения	Величина параметра
Число повторов	–	2
Схема соединения	–	Трехэлектродная
Потенциал очистки электрода	мВ	–400
Время очистки электрода	с	120
Потенциал накопления	мВ	500
Продолжительность накопления	с	120
Начало развертки потенциала	мВ	500
Конец развертки потенциала	мВ	–200
Скорость развертки потенциала	мВ/с	50
Мешалка	–	вкл
Продолжительность успокоения раствора в ячейке	с	10
Мешалка (при использовании вращающегося дискового электрода)	–	Управляемый электрод, число оборотов 1000
Диапазон измерения тока	мкА	2mA/200 µA
Амплитуда модуляции	мВ	30
Частота модуляции	Гц	25
Фильтр	–	3
Тип измерения	–	Фоновый электролит

25,0 мл фонового раствора помещают в сухую измерительную ячейку и опускают в нее электроды. Запускают процесс измерения кнопкой  **Старт**. Измерения вольтамперограмм и их обработку выполняют не менее чем в двойной повторности, до сходимости результатов. Результаты считаются сходимыми, если высоты двух последних пиков различаются не более чем на 5 %. Вольтамперограммы сходных результатов группируют в один узел и переименовывают обобщенный узел как «Фон».

Из колбы с пробой в сухую измерительную ячейку помещают 25,0 мл раствора. Запись и обработку регистрограмм проводят в двойной повторности или до сходимости результатов аналогично фоновому раствору, выбирая **Тип измерения «Проба»**. Вольтамперограммы сходимых результатов группируют в один узел и переименовывают обобщенный узел как «Проба».

В электрохимическую ячейку вносят добавку стандартного раствора марганца, концентрацией 0,01 мг/мл. Объем добавки должен быть таким, чтобы высота пика элемента увеличилась бы в 1,5 – 2 раза. При этом объем добавки не должен превышать 10 % от исходного объема анализируемой пробы. Записывают регистрограмму раствора с добавкой, выбирая **Тип измерения «Добавка»**. Запись и обработку регистрограмм проводят в двойной повторности или до сходимости результатов аналогично анализируемому раствору пробы воды. Вольтамперограммы сходимых результатов группируют в один узел и переименовывают обобщенный узел как «Проба + добавка».

Записанные сходимые регистрограммы для каждого обобщенного узла (фон, проба, добавка) усредняют, используя в меню **Правка** подменю **Тип узла «Усреднение»**. И обрабатывают, измеряя площади аналитического сигнала ионов марганца, активировав в меню **Сервис** команду **Задать границы пиков** в соответствии с «Руководством оператора» программы «Экотест-ВА», которая расположена в «Контекстной справке» окна управляющей программы.

Обработка результатов измерений. Расчет массовой концентрации ионов марганца в анализируемом растворе пробы (раствор в электрохимической ячейке), проводят, используя расчетную формулу (2.1):

$$C_{Mn} = \frac{(S_x - S_\phi) \cdot C_d \cdot V_d}{(S_d - S_x) \cdot V + S_d \cdot V_d}, \text{ мкг/мл} \quad (2.1)$$

где C_{Mn} – концентрация ионов марганца в растворе пробы (в электрохимической ячейке), мкг/мл;

S_x – площадь пика ионов марганца в растворе пробы, мкА · мВ;

S_ϕ – площадь пика ионов марганца в растворе фона, мкА · мВ;

S_d – площадь пика ионов марганца в растворе пробы с добавкой стандартного раствора ионов марганца, мкА · мВ;

V – объем раствора в ячейке до внесения добавки (25,00 мл), мл;

V_d – объем добавки стандартного раствора марганца, мл;

C_d – концентрация добавленного стандартного раствора ионов марганца (10 мкг/мл).


Расчет массовой концентрации ионов марганца в пробе воды проводят по формуле (2.2):

$$C_x = C_{Mn} \cdot \frac{V_K}{V_{H_2O}} \cdot 10^{-3}, \text{ мг/л} \quad (2.2)$$

где C_{Mn} – концентрация ионов марганца в растворе пробы (в электрохимической ячейке), мкг/мл;

V_K – объем мерной колбы, мл;

V_{H_2O} – объем пробы воды, мл.

Вычисление концентрации металлов в пробе воды можно провести и по методу одной добавки, встроенного в программу «Экотест-ВА», выбрав в меню **Сервис** команду  **Вычисления**, и заполнив необходимые ячейки таблицы «Вычисления» в соответствии с «Руководством оператора» программы «Экотест-ВА».

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Существует большое разнообразие методов определения марганца, наиболее чувствительными и точными из которых являются инверсионные вольтамперометрические методы на твёрдых электродах. Инверсионная вольтамперометрия характеризуется низкими пределами обнаружения (в диапазоне $10^{-9} - 10^{-11}$ М) за счёт возможности концентрирования определяемого вещества в виде металла, малорастворимого или комплексного соединения. Из большого выбора органических соединений, которые могут адсорбироваться на поверхности углеситаллового электрода, методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии могут быть определены лишь те, которые имеют функциональные группы, способные к электрохимическому восстановлению или окислению [4]. В рассмотренной литературе для определения марганца в виде малорастворимого соединения по выбранной методике часто применяются такие реагенты как 0,3 М и 5 % растворы К-Na-тартрата, 0,1 М ЭДТА, оксалаты, периодаты, ацетаты, оксин, фармазоны, дифенилкарбазон [5, 18, 30, 32, 33] и лишь косвенно затрагивалось описание применения дифенилкарбазида [34]. Поэтому актуальной аналитической задачей является разработка и оптимизация методики инверсионно-вольтамперометрического определения марганца на углеситалловом электроде с дифенилкарбазидом.

Использование адсорбционного концентрирования в присутствии дифенилкарбазида обеспечивает снижение минимальной определяемой концентрации, повышает избирательность метода, позволяет с высокой чувствительностью определять марганец в сложных объектах с малым его содержанием без предварительного концентрирования и отделения от основы, а модифицируя и варьируя параметры процесса, можно улучшать аналитический сигнал, пределы обнаружения, селективность метода и его точность.

Рассмотрим оптимальные условия концентрирования и выявления аналитических возможностей метода.

3.1 Выбор фонового электролита

В существующих методиках описано применение аммиачно-хлоридного буфера при рН 9,2 [5, 30] и аммиачно-сульфатного буфера при рН 5,0 [30].

Первым этапом для оптимизации процесса анализа стал выбор природы фонового раствора. Фоновый электролит, вводимый в электрохимическую ячейку, выполняет ряд функций, таких как поддержание нужной удельной электропроводности исследуемого раствора, создание буфера для постоянства кислотности, предотвращение гидролиза многовалентных ионов, а также возможность образования комплексов с определяемыми или мешающими ионами [6]. При этом стоит учитывать, что концентрация фонового электролита должна быть как минимум на два порядка выше, чем концентрация самого полярографически активного вещества.

В качестве фоновых электролитов были опробованы аммиачно-сульфатный буфер с $pH = 5,0$ и аммиачно-хлоридный буфер с $pH = 9,5$. Анализ был осуществлён без модифицирующей добавки.

Нами было установлено, что аммиачно-сульфатный буфер, подкисленный раствором 3 М серной кислоты до $pH = 5,0$, сигнала о наличии марганца в пробе не показал. Таким образом, в кислой среде сигнал не проявляется, поэтому было принято решение попробовать в качестве фона буферные растворы различного состава в щелочной среде. Предложено использовать аммиачно-хлоридный буфер ($pH = 9,5$) и аммиачно-сульфатный буфер ($pH = 9,4$), приготовленные в соответствии с п. 2.3.

Зависимость величины аналитического сигнала от природы фонового электролита оценили, изменяя концентрацию марганца в электрохимической ячейке от $4,52 \cdot 10^{-5}$ до $2,22 \cdot 10^{-4}$ мг/мл. Для этого в ячейку с фоновым раствором (20,0 мл дистиллированной воды и 2,0 мл одного из предложенных буферов) ввели порциями стандартный раствор марганца с концентрацией 0,01 мг/мл, начиная с объема 0,1 мл и заканчивая 0,5 мл. График зависимости величины сигнала с вычитанием фона от концентрации марганца в двух буферах приведён на рисунке 3.1. Результаты измерений приведены в приложении А.

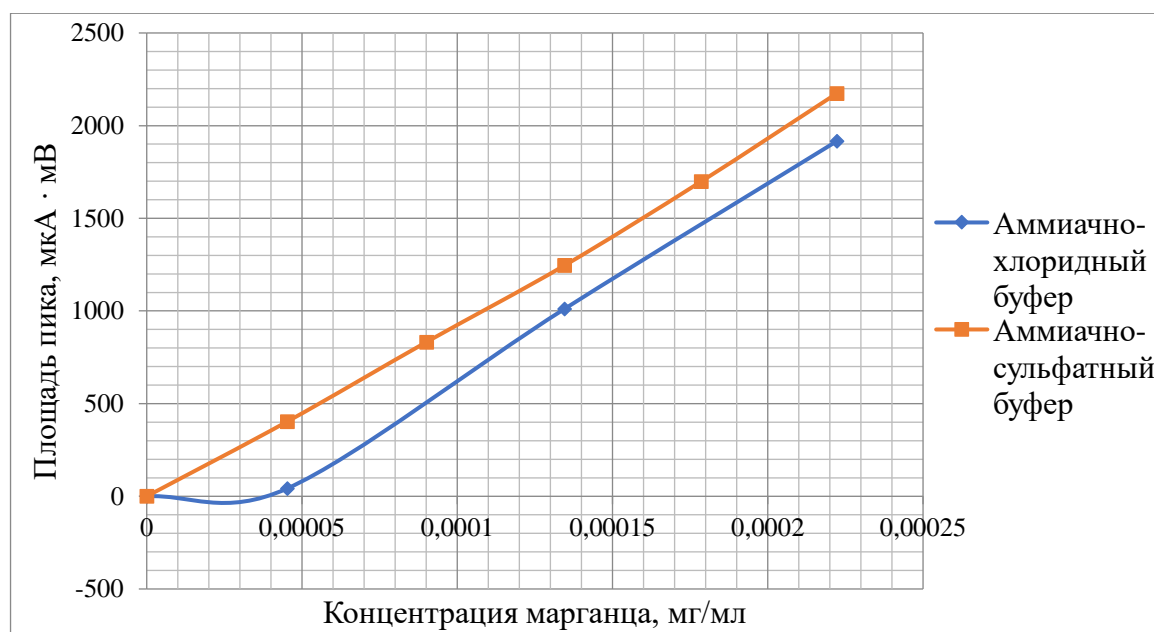


Рисунок 3.1 – График зависимости величины аналитического сигнала от концентрации марганца в диапазоне $4,52 \cdot 10^{-5} - 2,22 \cdot 10^{-4}$ мг/мл в различных буферных растворах

Как видно из рисунка 3.1, в аммиачно-сульфатном буфере, в отличие от аммиачно-хлоридного, зависимость величины аналитического сигнала более линейна, а также уходит в начало координат, что немаловажно при построении градуировочного графика. В дальнейшем нами был использован аммиачно-сульфатный буфер.

Далее была изучена зависимость влияния концентрации фонового электролита на величину аналитического сигнала при постоянной концентрации марганца в электрохимической ячейке равной $8,00 \cdot 10^{-5}$ мг/мл. Для этого в мерную колбу вместимостью 25 мл добавили последовательно от 1,0 до 15,0 мл аммиачно-сульфатного буфера и 0,2 мл стандартного раствора марганца концентрацией 0,01 мг/мл, задавая значение $pH = 9,4$ раствором 1 М гидроксида натрия, проводя контроль на pH-метре. Затем довели до метки дистиллированной водой и поместили весь раствор в электрохимическую ячейку, снимая вольтамперограмму.

Было установлено, что максимальный аналитический сигнал наблюдается с использованием 2,0 мл аммиачно-сульфатного буфера, что соответствует концентрации фонового раствора 0,04 М. При увеличении концентрации фонового электролита величина сигнал уменьшается, а пик становится менее чётким. Зависимость влияния концентрации фонового раствора на величину аналитического сигнала представлена на рисунке 3.2, а результаты измерений приведены в приложении А. На основании вышеописанного эксперимента было решено проводить дальнейшую работу с раствором буферной смеси с концентрацией 0,04 М.

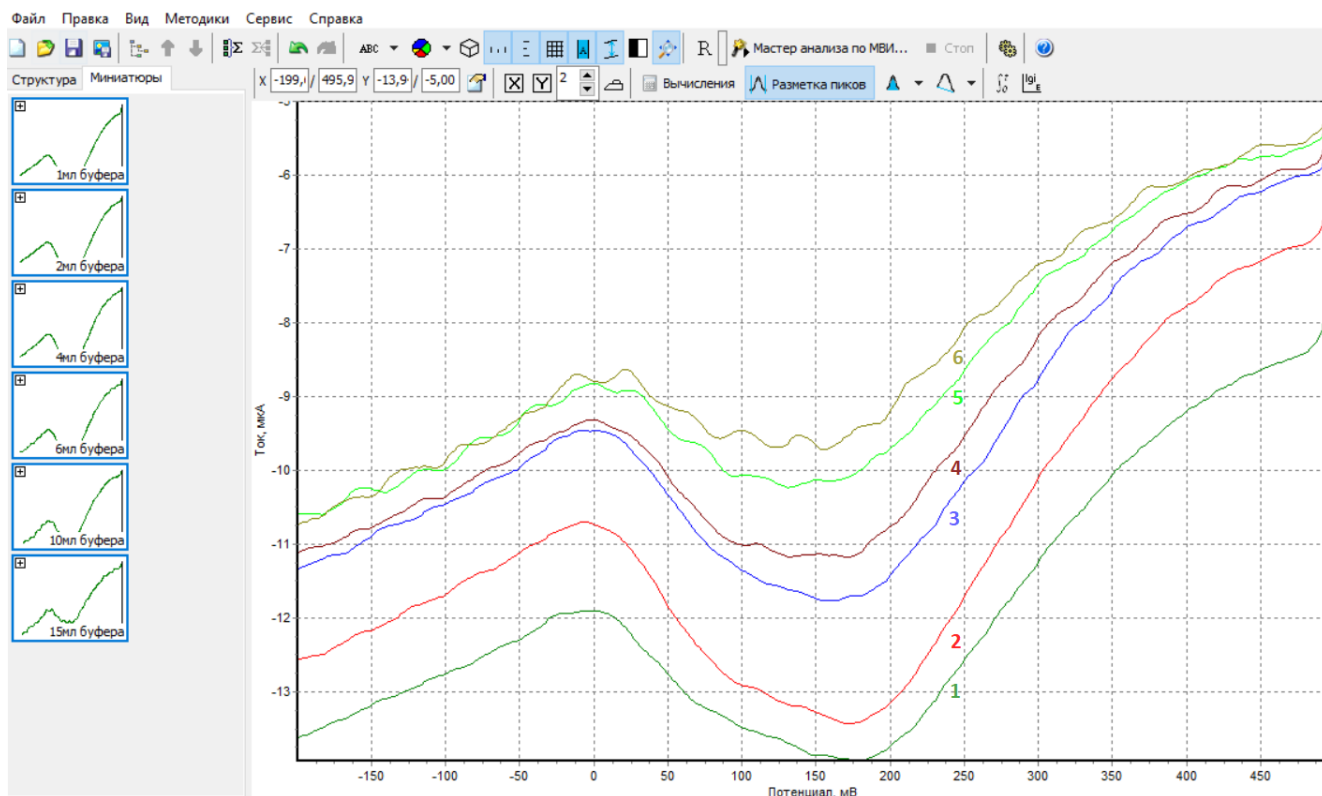


Рисунок 3.2 – Зависимость величины аналитического сигнала от концентрации фонового раствора. Концентрация фона: 1 – 0,02 М; 2 – 0,04 М; 3 – 0,08 М; 4 – 0,12 М; 5 – 0,2 М; 6 – 0,3 М

3.2 Выбор модифицирующего комплексообразующего реагента

В качестве комплексообразующих реагентов в данной работе было решено рассмотреть дифенилкарбазон и дифенилкарбазид, которые структуроподобны рабочему электроду, что позволяет легко адсорбироваться на углесталловом электроде, создавая такую поверхность, на которой возможно изменение величины энергии активации с помощью принудительной поляризации [34].

В электрохимическую ячейку внесли 20,0 мл воды, 2,0 мл аммиачно-сульфатного буфера с $\text{pH} = 9,4$ и 0,1 мл 0,02 М комплексообразующего соединения. Концентрация марганца была задана в интервале от $4,50 \cdot 10^{-5}$ до $1,71 \cdot 10^{-4}$ мг/мл. Для этого в ячейку с фоновым раствором ввели порциями стандартный раствор марганца с концентрацией 0,01 мг/мл, начиная с объема 0,1 мл и заканчивая 0,4 мл. График зависимости величины сигнала от концентрации марганца с использованием дифенилкарбазона и дифенилкарбазида показан на рисунке 3.3. Результаты измерений приведены в приложении Б.

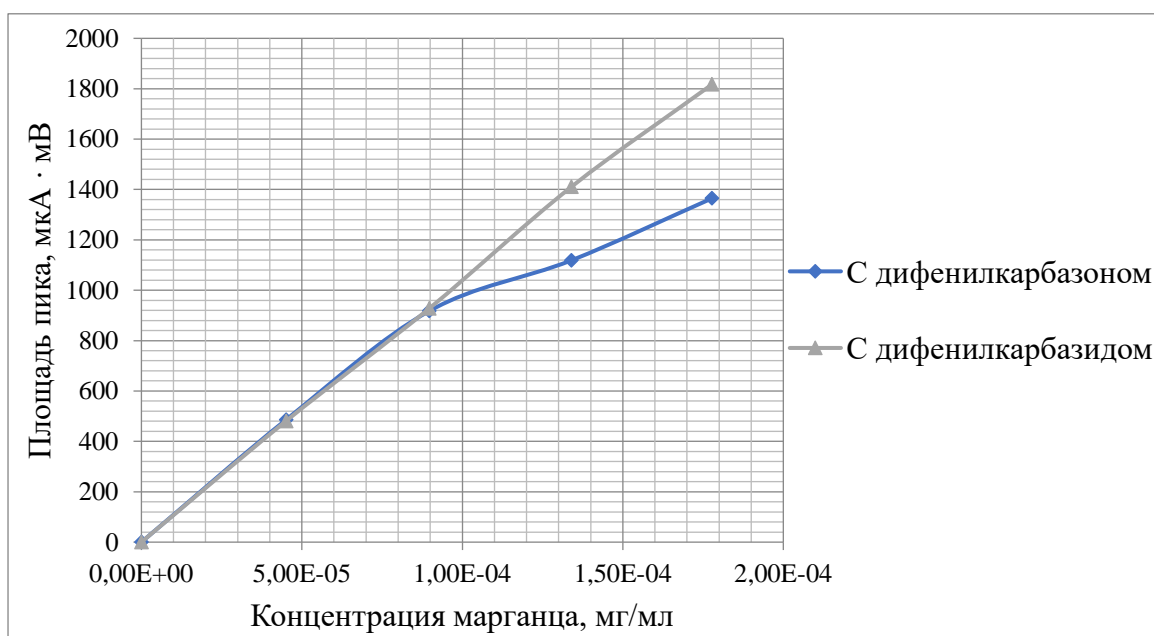


Рисунок 3.3 – График зависимости величины аналитического сигнала от концентрации марганца в диапазоне $4,50 \cdot 10^{-5}$ до $1,71 \cdot 10^{-4}$ мг/мл с применением различных комплексообразующих соединений

Нами было показано, что использование дифенилкарбазида в качестве модифицирующего комплексообразующего реагента даёт линейную зависимость на более широком интервале концентраций (от $4,50 \cdot 10^{-5}$ до $1,71 \cdot 10^{-4}$ мг/мл), с применением дифенилкарбазона линейность нарушается уже при концентрации $8,97 \cdot 10^{-5}$ мг/мл. Таким образом, в качестве комплексообразующего реагента был выбран дифенилкарбазид, который позволяет расширить диапазон определяемых концентраций разработанной методики.

3.3 Выбор оптимального диапазона рН

При выборе природы фонового электролита мы установили, что рН фона влияет на величину аналитического сигнала. При $\text{pH} = 5,0$ пик восстановления марганца не наблюдался, а уже в щелочной среде сигнал появляется. Учитывая, что марганец(II) в аммиачно-сульфатном буфере в щелочной среде существует в виде аниона $\text{Mn}(\text{OH})_4^{-2}$, и принимая во внимание возможность ступенчатого присоединения или потери OH^- -группы при различных значениях рН среды, то уменьшение или увеличение аналитического сигнала можно связать с изменением кислотности среды [5]. Поэтому для оптимизации методики было решено изучить влияние величины водородного показателя.

Нами было проведено исследование зависимости величины сигнала от кислотности в диапазоне рН от 7,0 до 11,6 при концентрации марганца $8,97 \cdot 10^{-5}$ мг/мл. Для этого в электрохимическую ячейку внесли 20,0 мл дистиллированной воды, 2,0 мл аммиачно-сульфатного буфера с различной кислотностью, приготовленного в соответствии с п. 2.3, 0,1 мл 0,02 М дифенилкарбазида и 0,2 мл стандартного раствора марганца с концентрацией 0,01 мг/мл, контролируя рН раствора на рН-метре. Сняли вольтамперограмму с последующим вычитанием сигнала фона. График зависимости интенсивности аналитического сигнала от кислотности среды показан на рисунке 3.4. Численные значения результатов измерений приведены в приложении В.

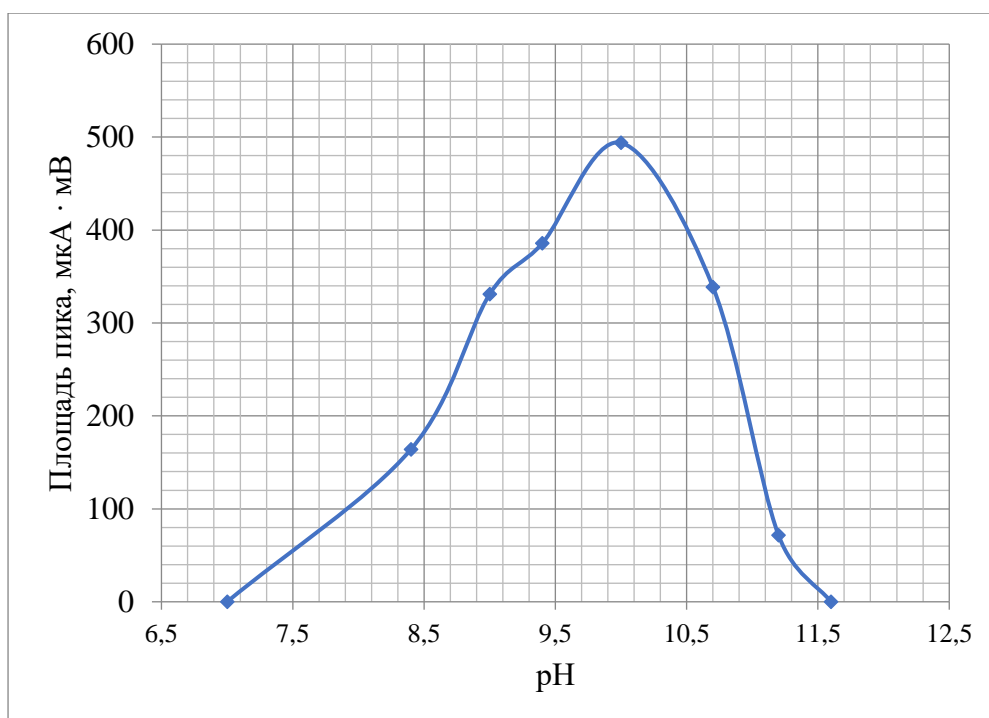


Рисунок 3.4 – Зависимость величины аналитического сигнала от кислотности среды в диапазоне рН от 7,0 до 11,6

В кислой области при рН меньше 7,0 и в сильнощелочной при рН больше 11,6 сигнал не проявился. Максимальное значение аналитического сигнала наблюдалось при рН = 10,0. Полученное экспериментальное значение кислотности использовалось в дальнейших измерениях.

3.4 Оценка зависимости величины аналитического сигнала от соотношения дифенилкарбазида и марганца

Величина аналитического сигнала в большой степени зависит от соотношения комплексообразующего реагента – дифенилкарбазида и определяемого вещества – марганца. Зависимость интенсивности аналитического сигнала от данного соотношения при постоянной концентрации марганца $8,00 \cdot 10^{-5}$ мг/мл показана на рисунке 3.5.

Растворы с различным соотношением компонентов готовили в мерных колбах вместимостью 25 мл, внося в них 2,0 мл аммиачно-сульфатного буфера, 0,2 мл стандартного раствора марганца с концентрацией 0,01 мг/мл и 0, 0,1, 1,0, 3,0 и 5,0 мл 0,02 М дифенилкарбазида, подщелочив 1 М гидроксидом натрия до рН = 10,0 и доведя до метки дистиллированной водой. При этом молярные соотношения дифенилкарбазида к марганцу составили 0, 100 : 1, 1000 : 1, 3000 : 1, 5000 : 1 соответственно.

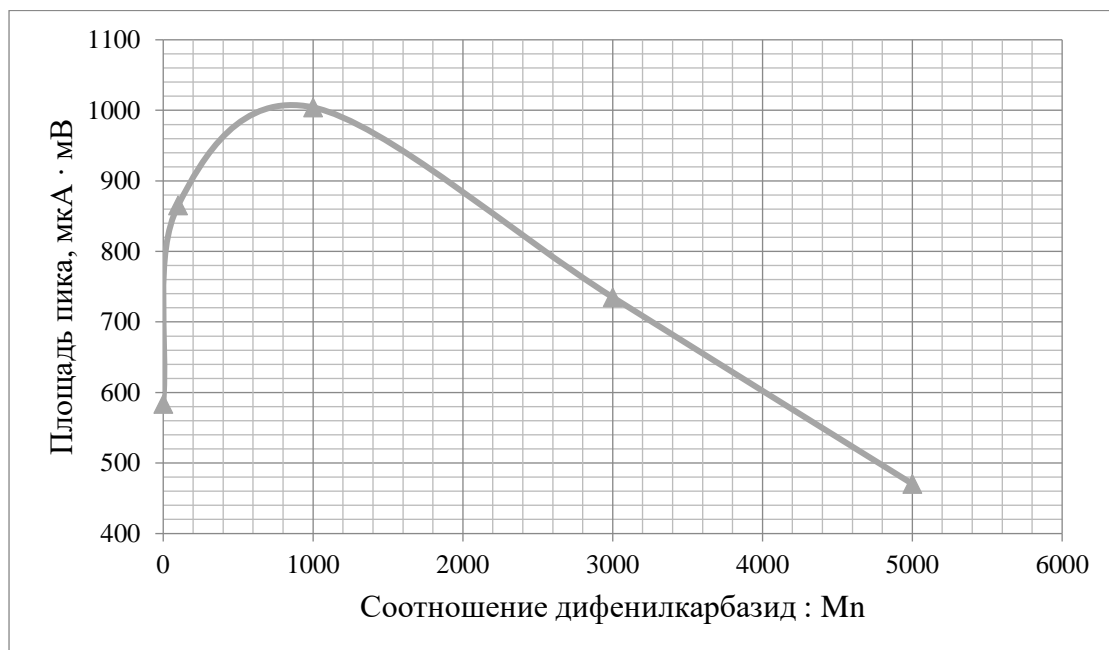


Рисунок 3.5 – Зависимость величины аналитического сигнала от молярного соотношения дифенилкарбазида и марганца

Наибольшую величину аналитического сигнала мы наблюдаем при соотношении дифенилкарбазида к марганцу 1000 : 1. При меньшем соотношении сигнал уменьшается, что связано с недостаточной концентрацией органического

реагента (менее 0,0005 М), большее соотношение также ведёт к снижению величины сигнала из-за избытка (более 0,001 М) комплексообразующего реагента, что приводит к искажению аналитического сигнала за счёт увеличения тока восстановления адсорбата.

Аналогичные результаты были получены и в опытах, где концентрация металла и добавки была увеличена в 5 раз. Это доказывает, что на величину аналитического сигнала влияет не концентрация избытка дифенилкарбазида, а соотношение реагент : металл.

Все полученные результаты экспериментов приведены в приложении Г. Наиболее интенсивный аналитический сигнал наблюдается при соотношении дифенилкарбазида к марганцу 1000 : 1, что будет использовано в дальнейшей работе.

3.5 Проверка влияния времени выдержки пробы после добавления реагентов и порядка прибавления реагентов на величину аналитического сигнала

Время выдержки подготовленной пробы непосредственно перед анализом может оказать существенное влияние на аналитический сигнал за счёт возможности протекания побочных реакций, мешающих определению ионов. Исследование данной зависимости провели с одним раствором пробы (20,0 мл дистиллированной воды, 2,0 мл аммиачно-сульфатного буфера с pH = 10,0, 1,0 мл 0,02 М дифенилкарбазида, 0,2 мл раствора марганца с концентрацией 0,01 мг/мл), регистрируя вольт-амперограммы через каждые 30 минут. Полученные экспериментальные значения представлены в таблице 3.1

Таблица 3.1 – Зависимость времени выдержки пробы после добавления реагентов на величину аналитического сигнала

Время, мин	Площадь пика, мкА · мВ			Среднее значение серии, мкА · мВ	Стандартное отклонение
	1	2	3		
0	756,9	741,2	751,4	749,8	8,0
30	742,8	721,4	732,6	732,3	10,7
60	710,5	664,4	730,1	700,6	33,7
90	742,6	692,0	660,5	698,4	41,4

Как показало исследование, время выдержки раствора пробы перед анализом влияет не существенно, наблюдается лишь небольшое снижение интенсивности сигнала в течение часа, в дальнейшем величина сигнала выходит на постоянные значения. Однако стоит отметить, что с увеличением времени выдержки, увеличивается погрешность измерений. Выдерживать растворы больше 30 минут не целесообразно ввиду значительного увеличения времени, которое необходимо выделить на анализ, что характеризует уменьшение экспрессности.

Во многих случаях порядок добавления реагентов оказывает существенное влияние на характер протекания электрохимической реакции и выход продуктов окислительно-восстановительной реакции. Для установления данной зависимости в мерную колбу вместимостью 25 мл последовательно внесли 2,0 мл аммиачно-сульфатного буфера (рН = 10,0), 1,0 мл 0,02 М дифенилкарбазида, затем 0,2 мл раствора марганца с концентрацией 0,01 мг/мл, доведя до метки дистиллированной водой, перенесли готовый раствор и сняли вольтамперограмму. Далее был проведён аналогичный опыт с обратной последовательностью добавления реагентов. Экспериментальные значения двух опытов представлены в приложении Д. Для исключения систематической погрешности, каждый опыт проведён в 3-х параллелях. Обе полученные вольтамперограммы идентичны друг другу, площадь пика при прямом добавлении реагентов составляет (562 ± 9) мкА · мВ, а при обратном – (559 ± 6) мкА · мВ. Оба доверительных интервала перекрываются, следовательно, сигнал имеет незначимую разницу в значениях, что показывает отсутствие систематической погрешности.

Вольтамперограммы зависимости порядка добавления реагентов на величину аналитического сигнала изображены на рисунке 3.6.

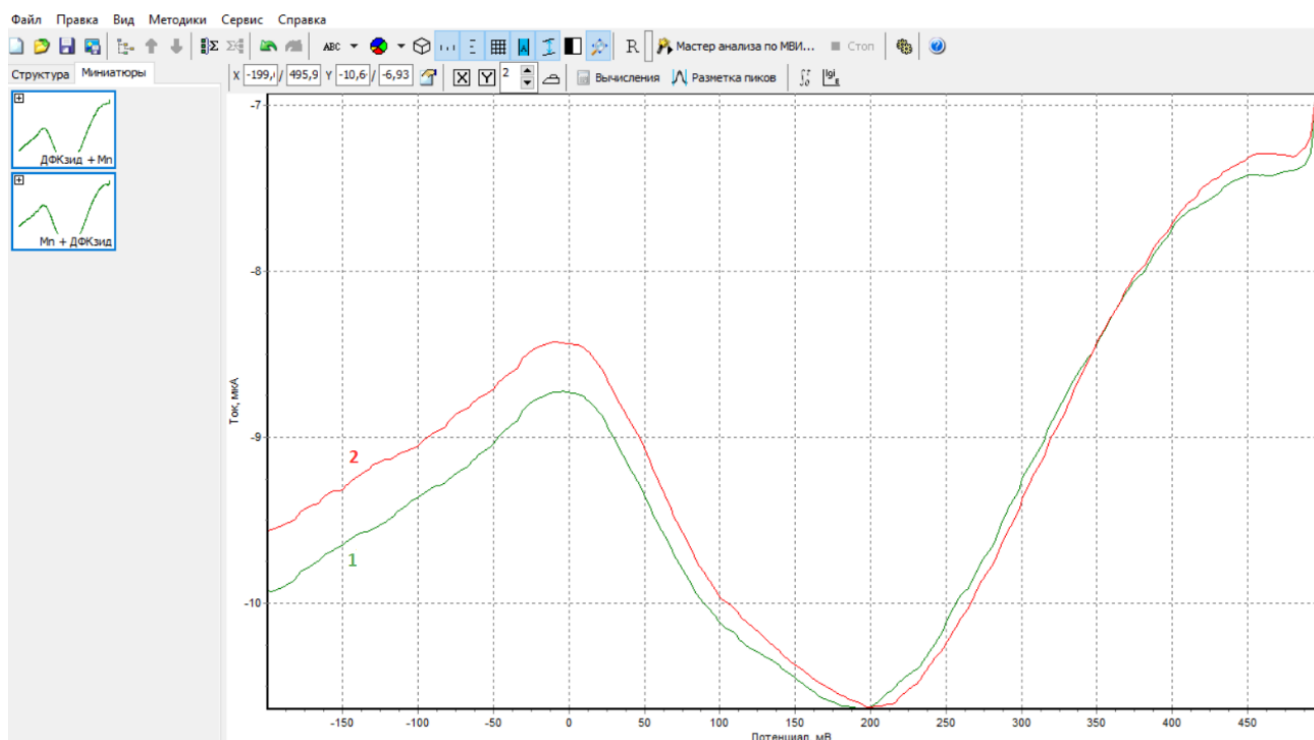


Рисунок 3.6 – Влияние порядка прибавления реагентов на величину аналитического сигнала: 1 – первым добавляется дифенилкарбазид, затем марганец; 2 – первым добавляется марганец, затем дифенилкарбазид

Таким образом, было установлено, что порядок прибавления реагентов не влияет на процесс протекания электрохимической реакции и реакции образования малорастворимого соединения с марганцем.

3.6 Выбор потенциала накопления

Величина потенциала зависит от состава фонового электролита и материала электрода. В литературных данных встречаются разные значения потенциалов накопления с использованием адсорбционной инверсионной вольтамперометрической методики, например 400 [34], 450 – 700 [5] и даже 1100 мВ [30].

Исследована зависимость площади пика восстановления марганца от потенциала накопления в диапазоне от 200 до 1000 мВ при концентрации марганца в электрохимической ячейке $8,00 \cdot 10^{-5}$ мг/мл с соблюдением условий выше доказанных исследований. С увеличением потенциала накопления величина пика увеличивается до критического значения при 500 мВ, далее наблюдается снижение интенсивности сигнала и уже при 1000 мВ пика восстановления марганца не наблюдается. Экспериментальные значения приведены в приложении Е.

Таким образом, в качестве рабочего потенциала накопления выбран потенциал 500 мВ. Полученная зависимость представлена на рисунке 3.7.

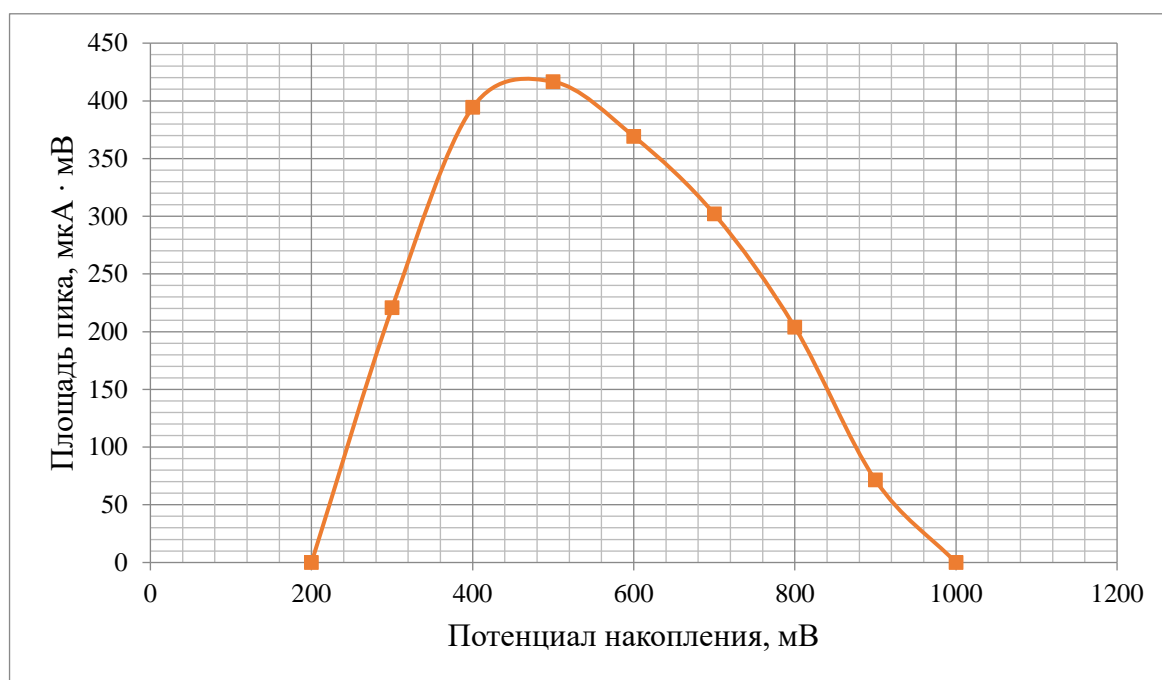


Рисунок 3.7 – Зависимость площади пика восстановления марганца от потенциала накопления

3.7 Выбор потенциала очистки

Состояние поверхности электрода оказывает влияние на величину аналитического сигнала, а подготовка электрода в виде его очистки влияет на воспроизводимость полученных результатов. Одна из главных проблем аналитиков, которые используют в своих работах твёрдые электроды – это процесс возобновления

поверхности, который не происходит самостоятельно в отличие от использования ртутно-капающих электродов. Поэтому было принято решение исследовать влияние электрохимической очистки с точки зрения не только увеличения сигнала, но и воспроизводимости.

Также как и потенциал накопления, так и потенциал очистки варьируется в зависимости от наличия тех или иных реагентов в составе анализируемой пробы, материала электродов, входящих в электрохимическую ячейку. Поэтому следующим шагом к оптимизации параметров методики определения марганца стало изучение зависимости влияния потенциала очистки на величину аналитического сигнала. Для проверки данного влияния в электрохимическую ячейку внесли 20,0 мл дистиллированной воды, 2,0 мл аммиачно-сульфатного буфера с $\text{pH} = 10,0$, 1,0 мл 0,02 М дифенилкарбазида и 0,2 мл раствора марганца с концентрацией 0,01 мг/мл, что соответствует концентрации марганца в ячейке $8,62 \cdot 10^{-5}$ мг/мл, затем регистрировали вольтамперограммы в диапазоне потенциалов очистки от -600 до 0 мВ. Полученная зависимость показана на рисунке 3.8. Результаты проведения опыта приведены в приложении Е.

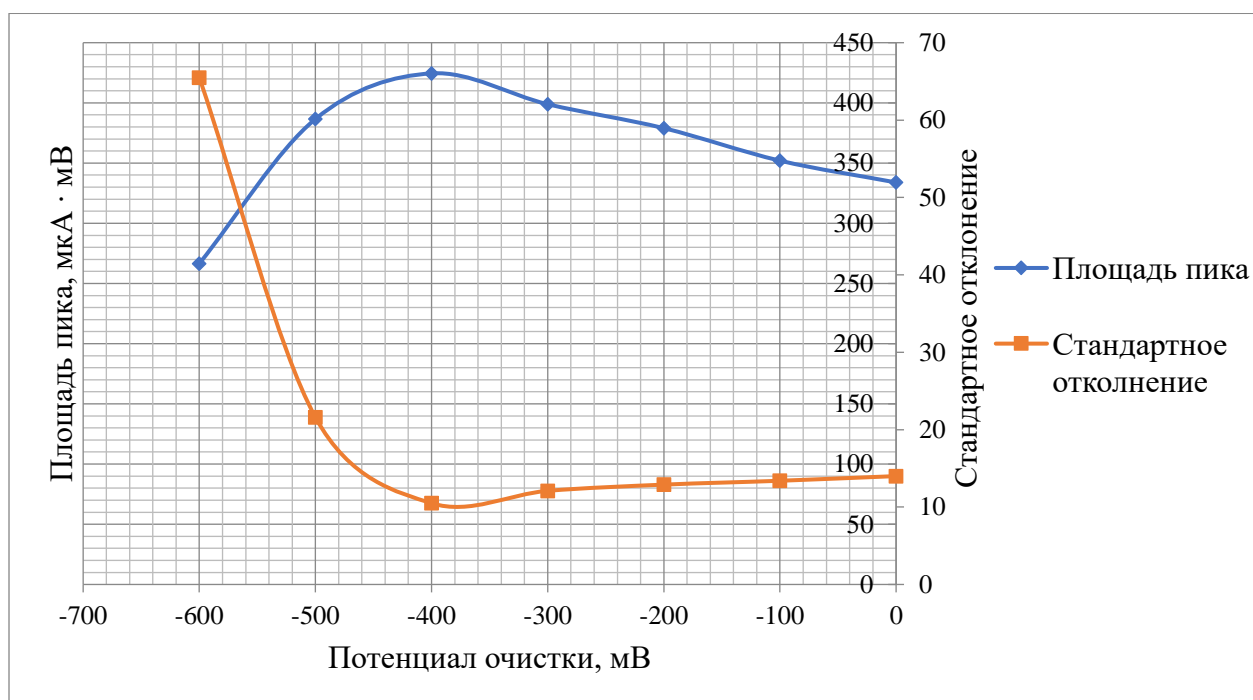


Рисунок 3.8 – Зависимость площади пика восстановления марганца от потенциала очистки в диапазоне от -600 до 0 мВ при концентрации марганца $8,62 \cdot 10^{-5}$ мг/мл

Наиболее интенсивный сигнал при регистрации пика восстановления марганца и наиболее оптимальная воспроизводимость результатов, определяемая стандартным отклонением, проявляются при потенциале очистки -400 мВ, который далее будет использоваться в параметрах анализа.

3.8 Выбор скорости развёртки потенциала восстановления

Если скорость развёртки, которая характеризует изменение потенциала, в вольтамперометрии начинает превышать предельно допустимые значения данного метода, то из-за недостатка времени в приэлектродном пространстве не успевает устанавливаться устойчивое квазиравновесное распределение концентрации между электродом и объемом раствора, тем самым приводя к большим погрешностям измерений. Так и маленькая скорость развёртки приводит к не воспроизводимости результатов.

Изучение зависимости влияния скорости развёртки на величину аналитического сигнала провели в диапазоне скоростей от 25 до 125 мВ/с. В электрохимическую ячейку внесли 20,0 мл дистиллированной воды, 2,0 мл аммиачно-сульфатного буфера с рН = 10,0, 1,0 мл 0,02 М дифенилкарбазида и 0,2 мл стандартного раствора марганца с концентрацией 0,01 мг/мл, что соответствует концентрации марганца в ячейке $8,62 \cdot 10^{-5}$ мг/мл, затем провели регистрацию вольтамперограмм. Влияние скорости развёртки на аналитический сигнал показано на рисунке 3.9, а экспериментально полученные значения приведены в приложении Ж.

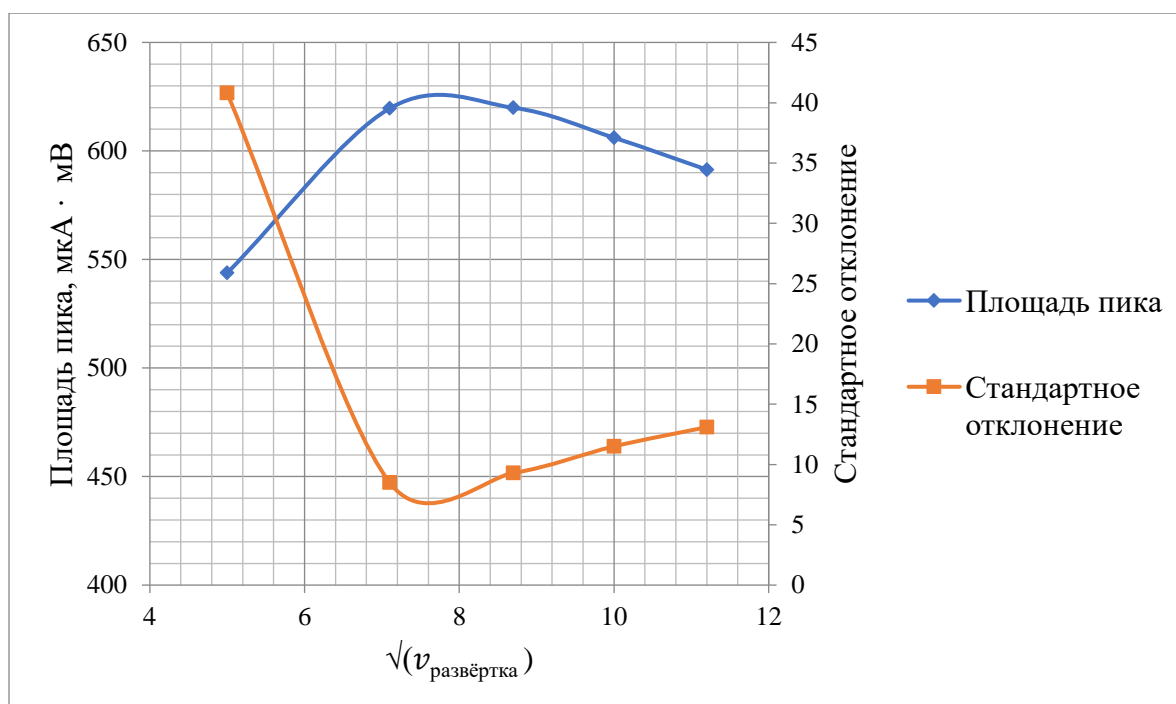


Рисунок 3.9 – Зависимость площади пика восстановления марганца от скорости развёртки в интервале от 25 до 125 мВ/с при концентрации марганца $8,62 \cdot 10^{-5}$ мг/мл

Максимальную интенсивность аналитический сигнал имеет при скорости развёртки 50 мВ/с, при этом полученные значения обладают минимальным

стандартным отклонением и хорошей воспроизводимостью. Рабочим параметром скорости развёртки потенциала было выбрано значение 50 мВ/с.

3.9 Оценка диапазона линейности зависимости величины аналитического сигнала от концентрации марганца

Согласно теории электролиза, величина аналитического сигнала должна быть прямо пропорциональна времени электролиза, тем самым зависимость площади пика от времени накопления будет иметь линейный вид. Линейность зависимости аналитического сигнала от времени накопления позволяет расширить диапазон рабочих концентраций марганца. Для определения малых концентраций, где интенсивность аналитического сигнала мала, целесообразно применять большее время накопления для улучшения метрологических характеристик. Для анализа содержания марганца вблизи верхней границы предела определяемых концентраций лучше применять небольшое время накопления для исключения погрешностей. Для применения метода добавок необходимо чтобы зависимость величины аналитического сигнала была прямо пропорциональна концентрации, что обеспечит линейность градуировочного графика.

Для определения рабочих концентраций методики был найден диапазон линейности зависимости площади пика восстановления марганца от его концентрации в растворе при 3-х величинах времени накопления – 60, 120 и 180 с. Концентрацию марганца в электрохимической ячейке измеряли от $3,98 \cdot 10^{-5}$ мг/мл до момента нарушения линейной зависимости. Для этого в мерную колбу вместимостью 25 мл ввели 2,0 мл аммиачно-сульфатного буфера с $\text{pH} = 10,0$, 1,0 мл 0,02 М дифенилкарбазида и довели до метки дистиллированной водой. Полученный раствор внесли в электрохимическую ячейку и сняли вольтамперограмму фона. Затем вводя порциями по 0,1 мл раствор марганца с концентрацией 0,01 мг/мл, регистрировали полученные аналитические сигналы при разном времени накопления. Полученная зависимость представлена на рисунке 3.10.

Как показано на рисунке 3.10, зависимость аналитического сигнала от концентрации марганца линейна в диапазоне от $3,98 \cdot 10^{-5}$ до $2,70 \cdot 10^{-4}$ мг/мл при времени накопления 60 с, от $3,98 \cdot 10^{-5}$ до $1,60 \cdot 10^{-4}$ мг/мл при времени накопления 120 с и от $3,98 \cdot 10^{-5}$ до $7,94 \cdot 10^{-5}$ мг/мл при времени накопления 180 с. Экспериментальные данные представлены в приложении 3. Было доказано, что при одной и той же концентрации с увеличением времени накопления, аналитический сигнал возрастает. Линейные диапазоны концентрации были выбраны в качестве рабочего интервала концентраций.

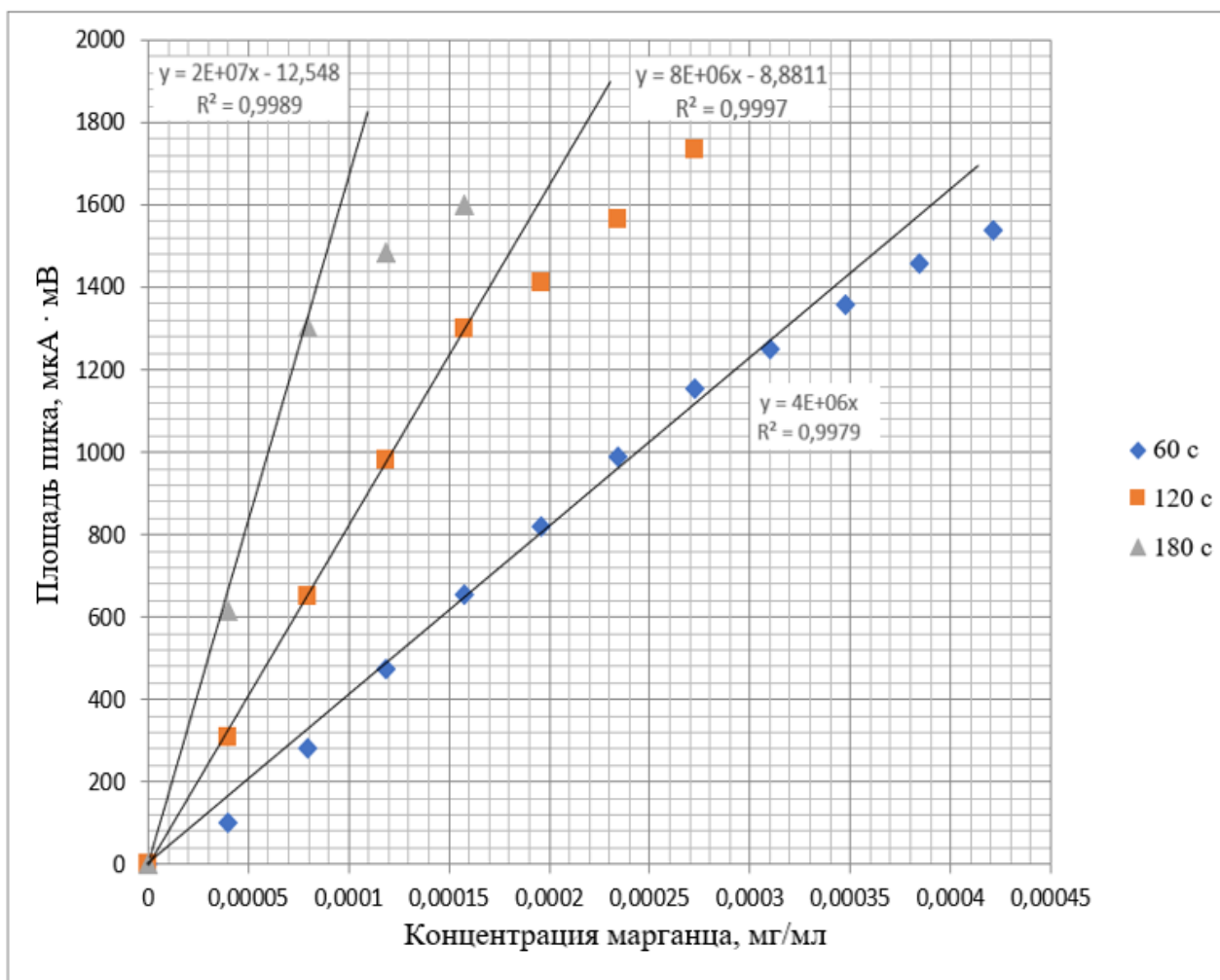


Рисунок 3.10 – Зависимость величины АС от концентрации марганца при трёх величинах времени накопления: 60, 120 и 180 с

3.10 Оценка метрологических характеристик

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

Концентрации марганца для проведения оценки выбирали таким образом, чтобы его содержание в анализируемом образце позволило охватить диапазон измерений, предусмотренный предложенной методикой. Диапазон линейности концентраций по оптимизированной нами методике определен в пункте 3.9, поэтому были проанализированы растворы со следующими концентрациями: 0,00797, 0,0794 и 0,234 мг/л, что соответствует нижней границе, промежуточному значению

и верхней границе определяемых концентраций. Это позволяет выявить взаимосвязь между показателями повторяемости и воспроизводимости и концентрацией аналита.

Перед началом измерений на анализаторе установили пользовательские параметры, в том числе и определённые в п. 3.6, 3.7, 3.8. Все параметры остаются неизменными на протяжении всего анализа, кроме времени накопления и очистки электрода, которые меняются в зависимости от диапазона определяемой концентрации (см. п. 3.9). Параметры приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Пользовательские параметры записи вольтамперограммы по оптимизированной методике определения марганца

Наименование параметра	Величина параметра
Число повторов	3
Схема соединения	Трехэлектродная
Потенциал очистки электрода, мВ	-400
Время очистки электрода, с	60/120/180
Потенциал накопления, мВ	500
Время накопления, с	60/120/180
Начало развертки потенциала, мВ	500
Конец развертки потенциала, мВ	-200
Скорость развертки, мВ/с	50
Мешалка	вкл
Продолжительность успокоения раствора в ячейке, с	10
Мешалка (при использовании вращающегося дискового электрода)	Управляемый электрод, число оборотов 1000
Диапазон измерения тока	2mA/200 μ A
Модуляция	25 мВ 10 Гц
Фильтр	3

Для анализа раствора марганца вблизи нижней границы определяемых концентраций (0,00797 мг/л), в мерную колбу вместимостью 25 мл внесли 2,0 мл аммиачно-сульфатного буфера с рН = 10,0, 1,0 мл 0,02 М дифенилкарбазида, довели до метки дистиллированной водой. После помещения в электрохимическую ячейку получившийся раствор, сняли вольтамперограмму фона в трех параллелях с временем накопления и очистки электрода 180 с. Затем в ту же ячейку поместили 0,1 мл раствора марганца с концентрацией 0,002 мг/мл и сняли вольтамперограмму модельного раствора в трех параллелях. Далее в модельный раствор внесли 0,1 мл раствора марганца с той же концентрацией и регистрировали вольтамперограмму пробы с добавкой в трех параллелях. Провели пять измерений по три параллели.

Вычисление концентрации ионов марганца в пробе воды проводилось по методу одной добавки, встроенного в программу «Экотест-ВА».

Стандартные растворы с концентрацией марганца 0,0794 и 0,234 мг/л проанализировали аналогично вышеприведённой методике. Однако для концентрации 0,0794 мг/л время накопления и очистки электродов составило 120 с, объём вносимой пробы марганца и добавки – 0,2 мл с концентрацией 0,01 мг/л. Для 0,234 мг/л время накопления и очистки – 60 с, объём пробы марганца 0,6 мл, добавки – 0,2 мл (концентрация раствора марганца 0,01 мг/мл).

Метрологические характеристики определялись в соответствии с нормативным документом МИ 2336-2002 [43]. Результаты были сведены в таблицу, общий вид которой показан в таблице 3.3.

Результаты измерений представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.3 – Общий вид таблицы с результатами единичного анализа

Номер ОО ($m = 1, \bar{M}$)	Содержание определяемого компонента в ОО (аттестованное значение ОО), C_m	Погрешность аттестованного значения ОО, Δ_{om}	Номер лаборатории, ($l = 1, \bar{L}$)	Номер результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости, ($i = 1, \bar{N}$)				
				1	...	i	...	N
1	C_1	Δ_{o1}	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}	1	X_{M11}	...	X_{M1i}	...	X_{M1N}
		
		
			L	X_{ML1}	...	X_{MLi}	...	X_{MLN}

В условиях внутрилабораторной прецизионности получают L (l – текущий индекс) независимых результатов анализа с числом N (n – текущий индекс) единичных измерений, рекомендуемым нормативным документом на исследуемую методику выполнения измерений. Обычно N равно 2, редко более, но не превышает 4. Значение L выбирают в зависимости от количества проб (M_k) в каждой подгруппе, учитывая, что число степеней свободы для дисперсии внутрилабораторной прецизионности результатов анализа $f = M_k \cdot (L - 1)$ должно быть не менее 30. Единичные измерения (x_{mnl}) содержания аналита располагают, как показано в таблице 3.3.

Таблица 3.4 – Результаты анализа модельных растворов марганца

C(Mn), мг/л	Погрешность аттестованного значения ОО, Δ _{ом}	№ серии	Найденная концентрация марганца в растворе, мг/л			Среднее значение серии	Дисперсия	Общее среднее значение концентрации марганца, мг/л
			1	2	3			
0,00797	0,0000797	1	0,00750	0,00777	0,00767	0,00765	1,86E-08	0,00763
		2	0,00851	0,00786	0,00703	0,00780	5,50E-07	
		3	0,00795	0,00772	0,00611	0,00726	1,01E-06	
		4	0,00714	0,00721	0,00951	0,00795	1,82E-06	
		5	0,00689	0,00798	0,00757	0,00748	3,03E-07	
0,0794	0,000794	1	0,0797	0,0801	0,0792	0,0797	2,03E-07	0,0780
		2	0,0723	0,0779	0,0812	0,0771	2,02E-05	
		3	0,0742	0,0786	0,0796	0,0775	8,25E-06	
		4	0,0729	0,0774	0,0814	0,0772	1,81E-05	
		5	0,0756	0,0814	0,0779	0,0783	8,53E-06	
0,234	0,00234	1	0,160	0,201	0,261	0,207	2,58E-03	0,215
		2	0,148	0,202	0,244	0,198	2,32E-03	
		3	0,200	0,157	0,173	0,177	4,72E-04	
		4	0,171	0,254	0,317	0,247	5,36E-03	
		5	0,242	0,180	0,310	0,244	4,23E-03	

Для оценки **показателя повторяемости (сходимости)** методики анализа осуществили следующие действия.

1. Рассчитали среднее арифметическое X_{ml} и выборочную дисперсию S_{ml}^2 результатов единичного анализа формуле (3.1):

$$X_{ml} = \frac{\sum_{i=1}^N X_{mli}}{N}, S_{ml}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{mli} - X_{ml})^2}{N-1}, \quad (3.1)$$

$m = 1, \dots, M, l = 1, \dots, L.$

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

Величину $G_{m(\max)}$ рассчитали по формуле (3.2) и сравнили её с $G_{\text{табл}}$:

$$G_{m(\max)} = \frac{(S_{ml}^2)_{\max}}{\sum_{l=1}^L S_{ml}^2}, \quad (3.2)$$

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. Оценили среднее квадратическое отклонение по формуле (3.3):

$$S_{r,m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L S_{ml}^2}{L}}, \quad (3.3)$$

где в числе слагаемых нет отброшенных значений.

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

Для оценки **показателя воспроизводимости** воспользовались формулой (3.4):

$$S_{R,m} = \sqrt{S_{ml}^2 + S_{r,m}^2}. \quad (3.4)$$

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

Показатель правильности методики анализа оценили, 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 (3.5):

$$\Theta_m = X_m - C_m. \quad (3.5)$$

Проверили значимость вычисленных значений Θ_m по критерию Стьюдента. Для этого рассчитали значение t_m по формуле (3.6):

$$t_m = \frac{|\Theta_m|}{\sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{om}^2}{3}}}, \quad (3.6)$$

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 (3.7):

$$\Delta_{св,м} = |\Delta_{сн,м}| = \Delta_{с,м} = 1,96 \sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{ом}^2}{3}} = 1,96 \sigma_{с,м}. \quad (3.7)$$

Оценили **показатель точности** методики анализа применительно к результатам анализа по формуле (3.8):

$$\Delta_{сх,м} = |\Delta_{нх,м}| = \Delta_{х,м} = 1,96 \sqrt{\sigma_{RX,м}^2 + \sigma_{с,м}^2} = 1,96 \sigma_{х,м} (\Delta). \quad (3.8)$$

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

Рассчитанные абсолютные значения метрологических характеристик были сведены в таблицу 3.5, все промежуточные результаты вычислений приведены в приложении И.

Таблица 3.5 – Метрологические характеристики предложенной методики

№	С (Mn), мг/л	Показатель повторяемости	Показатель внутрилабораторной прецизионности	Показатель воспроизводимости	Показатель правильности	Показатель точности
1	0,00797	0,000860	0,000270	0,000900	0,000254	0,000531
2	0,0794	0,00333	0,00106	0,00349	0,00129	0,00207
3	0,234	0,0547	0,0304	0,0626	0,0268	0,0596

Как видно из таблицы 3.5, при увеличении определяемой концентрации, метрологические характеристики ухудшаются, погрешность увеличивается. Это может быть связано с тем, что при высоких концентрациях графики зависимости величины аналитического сигнала от концентрации марганца отклоняются от линейности. Рабочий диапазон концентраций с оцененными метрологическими показателями, в котором систематическая погрешность незначима, составляет 0,008 – 0,2 мг/л. В дальнейшем рекомендуем использовать данный диапазон.

Полученные метрологические характеристики метода инверсионной вольтамперометрии с дифенилкарбазидом можно сравнить с аналогичными показателями применяемой в аналитической практике инверсионной вольтамперометрической методики определения марганца в воде по ГОСТ 31866-2012. Результаты сравнения приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Сравнение метрологических характеристик в относительных единицах для двух методик

Методика	Диапазон концентраций марганца, мг/л	Предел повторяемости, %	Предел воспроизводимости, %
Инверсионно-вольтамперометрическое определение марганца по ГОСТ 31866-2012	0,002 – 0,5	20 – 35	30 – 50
Инверсионно-вольтамперометрическое определение марганца с дифенилкарбазидом	0,008 – 0,2	4 – 23	4 – 27

Метрологические характеристики, такие как повторяемость и воспроизводимость в относительных единицах, инверсионной вольтамперометрической методики определения марганца в воде по ГОСТ 31866-2012 для диапазона концентрации марганца от 0,002 до 0,5 мг/л составляют 20 – 35 % и 30 – 50 % соответственно. В диапазоне концентраций 0,008 – 0,2 мг/л в методике с дифенилкарбазидом повторяемость составляет 4 – 23 %, воспроизводимость – от 4 до 27 %. На основании полученных данных можно сделать вывод, что метрологические характеристики разработанного и оптимизированного нами метода ничуть не уступают показателям методики ГОСТ, что подтверждает значимость проделанной работы.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность определения марганца с помощью инверсионной вольтамперометрии постоянного тока с использованием адсорбционного концентрирования в присутствии дифенилкарбазида на углеситалловом электроде.

2. Оптимизированы следующие параметры методики:

- природа фоновго электролита – аммиачно-сульфатный буфер (раствор сульфата аммония и гидроксида натрия с заданным значением pH);
- концентрация фоновго электролита – 0,04 М;
- pH фоновго электролита – 10,0;
- модифицирующий комплексообразующий реагент – дифенилкарбазид;
- молярное соотношение дифенилкарбазид : марганец – 1000 : 1;
- потенциал накопления и очистки электрода – 500 и –400 мВ соответственно;
- скорость развёртки потенциала восстановления – 50 мВ/с.

3. Доказано, что время выдержки пробы после добавления реагентов и порядок прибавления реагентов не влияют на величину аналитического сигнала.

4. Установлено, что градуировочная зависимость линейна в диапазоне концентраций $3,98 \cdot 10^{-5}$ – $2,70 \cdot 10^{-4}$ мг/мл при времени накопления 60 с, $3,98 \cdot 10^{-5}$ – $1,60 \cdot 10^{-4}$ мг/мл при времени накопления 120 с и от $3,98 \cdot 10^{-5}$ до $7,94 \cdot 10^{-5}$ мг/мл при времени накопления 180 с.

5. Оценены метрологические показатели разработанной методики (внутрилабораторная прецизионность, воспроизводимость, повторяемость, правильность и точность).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 Вишневецкий, В.Ю. Оценка влияния марганца в природной и питьевой воде на здоровье человека в районах водозаборов города Таганрога / В.Ю. Вишневецкий, В.М. Попружный // Инженерный вестник Дона. Серия «Экология и охрана природы». – 2015. – №4. – С. 1–15.

2 ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы. М.: Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2003. – 25 с.

3 СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения. – М.: Министерство здравоохранения Российской Федерации, 2018. – 46 с.

4 Henze, G. Polarographie und Voltammetrie / G. Henze. – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. – 284 с.

5 Брайнина, Х.З. Инверсионная вольтамперометрия марганца с дифенилкарбазоном / Х.З. Брайнина, А.В. Чернышева, Н.А. Никитина // Заводская лаборатория. – 1990. – Т.56 – № 7. – С. 17–21.

6 Козицина, А.Н. Электрохимические методы анализа: учебное пособие / А.Н. Козицина, А.В. Иванова, Ю.А. Глазырина. – Екатеринбург: Урал, 2017. – 128 с.

7 Lakshminarayanan, V. Polarography / V. Lakshminarayanan // Resonance. – 2004. – V. 9, N 9, P. 51–61.

8 Миомандр, Ф. Мир химии. Электрохимия / Ф. Миомандр, С. Садки, П. Одебер, Р. Меалле-Ренно. – М.: Техносфера, 2008. – 360 с.

9 Cummings, W.G. Polarography / W.G. Cummings, I. Verhappen. – New York: ScinceDirect, 2010. – 38 p.

10 Алимарин, И.П. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа / И.П. Алимарин, В.М. Иванов. – М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1987. – 208 с.

11 Ляликов, Ю.С. Переменно-токовая полярография органических соединений / Ю.С. Ляликов, И.В. Козлова, Ю.Д. Систер. – М.: Наука, 2000. – 344 с.

12 Koryta, J. Advances in polarography and related methods / J. Koryta // Electrochimica Acta. – 1963. – V. 8, N 6, P. 471–480.

13 Методы исследования электрохимических реакций: руководство к лабораторным работам / сост. Х.Б. Кушхов, Н.М. Адобокова, Ф.Ю. Кучмезова. – М.: Академия Есествознания, 2014. – 87 с.

14 Галюс, З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс. – М.: Мир, 1974. – 552 с.

15 Инверсионная вольтамперометрия: методические указания / сост. Э.А. Захарова, Н.П. Пикула, Н.М. Мордвинова. – Томск: Изд. ТПУ, 2000. – 66 с.

16 Инверсионная вольтамперометрия: методические указания к выполнению лабораторной работы по электрохимии / сост. В.В. Кондратьев, Т.Г. Никифорова. – СПб.: СПбГУ, 2009. – 42 с.

17 Кочеров, В.И. Инверсионная вольтамперометрия / В.И. Кочеров, А.Н. Козицина, А.В. Иванова, Т.С. Митрофанова. – Екатеринбург: УрФУ, 2010. – 110 с.

18 El-Desoky, H.S. 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, N 12, P. 3153–3167.

19 Economou, A. Mercury film electrodes: developments, trends and potentialities for electroanalysis / A. Economou, P.R. Fielden // The Analyst. – 2003. – V. 128, N 1. – P. 205–212.

20 Stripping voltammetric determination of manganese in bioethanol / F.F. Lima, T.F. Tormin, E.M. Richter et. al. // Microchemical Journal. – 2014. – V. 116, N 1. – P. 178–182.

21 Voltammetric Determination of Manganese on Organo – Modified Electrodes / G.B. Slepchenko, T.M. Gindullina, V.I. Deryabina et. al. // Procedia Chemistry. – 2014. – V. 1876, N 10. – P. 383–390.

22 Kharton, V.V. Reference Electrodes for Solid-Electrolyte Devices / V.V. Kharton, E.V. Tsipis // Handbook of Reference Electrodes. – 2013. – V. 342, N 8. – P. 243–278.

23 Determination of Manganese by a Combination of Anodic Stripping Voltammetry and Differential Pulse Polarography / K. Igarashi, K. Matsunaga, K. ABE et. al. // Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers: HUSCAP. – 1983. – V. 34, N 1. – P. 30–34.

24 Davison, W. Direct polarographic determination of O₂, Fe(II), Mn(II), S(-II) and related species in anoxic waters / W. Davison, J. Buffle, R. Vitre // Pure & appl Chem. – 1988. – V. 60, N 10. – P. 35–48.

25 Zhou, J. H. Determination of Trace Manganese in the Source Water by Oscillographic Polarography / J.H. Zhou, Y.J. Lian // Key Engineering Materials. – 2010. – V. 440, N 3. – P. 109–112.

26 Kolthoff, I. Polarographic determination of manganese as tridihydrogen pyrophosphatomanganate / I. Kolthoff, J. Watters // Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition. – 1943. – V. 15, N 1. – P. 8–13.

27 Выдра, Ф. Инверсионная вольтамперометрия / Ф. Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова. – М.: Мир, 1980. – 278 с.

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

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

30 Determination of manganese(II) in wines by stripping voltammetry on solid electrodes / G.V. Burmakina, N.S. Mokh, N.G. Maksimov et. al. // Journal of Analytical Chemistry. – 2015. – V. 6, N 1. – P. 71–76.

31 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: ВятГУ, 2011. – 8 с.

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

33 Labuda, J. Determination of dissolved manganese in natural waters by differential pulse cathodic stripping voltammetry/ J. Labuda, M. Vanickova, E. Beinrorh // *Microchimica Acta*. – 1989. – V. 97, N 3–4. – P. 113–120.

34 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. – 5 с.

35 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.

36 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 et. al. // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2005. – V. 60, N 2, – P. 163–168.

37 Васильев, В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2: Физико-химические методы анализа: учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. / В.П. Васильев. – 5-е изд. – М.: Дрофа, 2005. – 383 с.

38 Ридион, Е.В. Классические методы анализа: практическое применение / Е.В. Радион. – Минск: БГТУ, 2013. – 76 с.

39 ГОСТ 11930.5-79. Материалы наплавочные. Методы определения марганца (с Изменениями N 1, 2). – М.: Стандартиформ, 2011. – 10 с.

40 СТ СЭВ 3366-81. Удобрения с микроэлементами. Методы определения содержания марганца. – М.: Гавана, 1981. – 8 с.

41 ГОСТ 4974-2014. Вода питьевая. Определение содержания марганца фотометрическими методами. – М.: Стандартиформ, 2015. – 15 с.

42 Лаврухина, А.К. Аналитическая химия элементов. Марганец / А.К. Лаврухина, Л.В. Юкина. – М.: Наука, 1974. – 221 с.

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

ABSTRACT

Startseva A.A. Determination of manganese by stripping voltammetry on carbosital electrode with diphenylcarbazide – Chelyabinsk: SUSU, ET-431, 2020. – 68 p., 15 fig., 10 tables, 43 references, 9 app.

Stripping voltammetry, carbosital electrode, manganese, diphenylcarbazide.

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 with diphenylcarbazide.

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 and potential of electrode cleaning, potential sweep rate, composition of the background solution, its pH and concentration, concentration of diphenylcarbazide.
- to investigate the range of determined concentrations of manganese;
- to evaluate metrological characteristics of the method.

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 состава и рабочей концентрации фонового электролита

Таблица А.1 – Зависимость величины аналитического сигнала марганца от выбранной буферной смеси

Буфер	Объем добавленного раствора Mn с концентрацией 0,01 мг/мл, мл	Концентрация Mn в ячейке, мг/мл	Площадь пика, мкА · мВ
Аммиачно-хлоридный буфер (рН = 9,5)	0	0	0
	0,1	4,52E-05	42,4
	0,3	1,35E-04	1011,1
	0,5	2,22E-04	1916,1
Аммиачно-сульфатный буфер (рН = 9,4)	0	0	0
	0,1	4,52E-05	403,2
	0,2	9,01E-05	832,4
	0,3	1,35E-04	1245,6
	0,4	1,79E-04	1698,8
	0,5	2,22E-04	2174,0

Таблица А.2 – Зависимость величины аналитического сигнала марганца от концентрации буферной смеси

Объем добавленного буфера, мл	Концентрация буфера в ячейке, М	Площадь пика, мкА · мВ
1,0	0,02	610,7
2,0	0,04	857,7
4,0	0,08	751,7
6,0	0,12	637,8
10,0	0,20	459,4
15,0	0,30	331,5

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Определение модифицирующего комплексообразующего реагента

Таблица Б.1 – Зависимость величины аналитического сигнала от концентрации марганца с применением различных комплексообразующих соединений

Комплексообразующий реагент	Объем добавленного раствора Mn с концентрацией 0,01 мг/мл, мл	Концентрация Mn в ячейке, мг/мл	Площадь пика, мкА · мВ
2 М Дифенилкарбазид (V = 0,1 мл)	0	0	0
	0,1	4,50E-05	480,6
	0,2	8,97E-05	927,8
	0,3	1,34E-04	1410,1
	0,4	1,78E-04	1817,1
2 М Дифенилкарбазон (V = 0,1 мл)	0	0	0
	0,1	4,50E-05	485,6
	0,2	8,97E-05	917,6
	0,3	1,34E-04	1118,5
	0,4	1,78E-04	1364,7

ПРИЛОЖЕНИЕ В
Определение оптимального диапазона кислотности

Таблица В.1 – Зависимость интенсивности аналитического сигнала от кислотности среды

рН	Площадь пика, мкА · мВ
7,0	0
8,4	164,0
9,0	331,0
9,4	385,6
10,0	493,8
10,7	338,7
11,2	71,5
11,6	0

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Определение соотношения дифенилкарбазида к марганцу

Таблица Г.1 – Зависимость аналитического сигнала от соотношения дифенилкарбазида и марганца

Объём Mn с концентрацией 0,01 мг/мл, прилитого в ячейку, мл	Объём добавляемого 0,02 М дифенилкарбазида, мл	Концентрация дифенилкарбазида в ячейке, М	Соотношение Дифенилкарбазид : Mn	Площадь пика, мкА · мВ
0,2	0	0	0 : 1	584,1
	0,01	0,000008	100 : 1	865,6
	0,10	0,00008	1000 : 1	1004,2
	1,00	0,0008	3000 : 1	735,0
	10,00	0,008	5000 : 1	470,5
1,0	0	0	0 : 1	1364,0
	0,05	0,00004	100 : 1	1450,0
	0,50	0,0004	1000 : 1	1543,8
	5,00	0,004	3000 : 1	923,0

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Проверка влияния порядка прибавления реагентов на величину аналитического сигнала

Таблица Д.1 – Экспериментальные результаты опыта при последовательном введении дифенилкарбазида, затем марганца

Серия	Параллель	Площадь пика, мкА · мВ	Среднее значение площади пика, мкА · мВ	Стандартное отклонение
1	1	550,0	560,3	16,2
	2	551,8		
	3	579,0		
2	1	539,4	553,6	12,5
	2	563,2		
	3	558,1		
3	1	579,4	579,7	1,4
	2	578,5		
	3	581,2		

Таблица Д.2 – Экспериментальные результаты опыта при последовательном введении марганца, затем дифенилкарбазида

Серия	Параллель	Площадь пика, мкА · мВ	Среднее значение площади пика, мкА · мВ	Стандартное отклонение
1	1	589,8	595,2	9,5
	2	597,3		
	3	598,5		
2	1	571,1	559,1	11,3
	2	542,1		
	3	558,1		
3	1	565,7	553,3	8,2
	2	548,2		
	3	546,0		

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Определение потенциалов накопления и очистки электродов

Таблица Е.1 – Зависимость величины аналитического сигнала от потенциала накопления

Потенциал накопления, мВ	Площадь пика, мкА · мВ
1000	0
900	71,4
800	203,8
700	301,9
600	369,2
500	416,6
400	394,3
300	220,6
200	0

Таблица Е.2 – Зависимость величины аналитического сигнала от потенциала очистки электродов

Потенциал очистки, мВ	Параллель	Площадь пика, мкА · мВ	Среднее значение площади пика, мкА · мВ	Стандартное отклонение
-600	1	197,4	266,5	65,5
	2	274,2		
	3	327,8		
-500	1	363,1	386,6	21,6
	2	391,1		
	3	405,5		
-400	1	435,4	424,5	10,5
	2	414,4		
	3	423,8		
-300	1	386,1	398,3	12,1
	2	410,2		
	3	398,7		
-200	1	397,3	389,0	9,6
	2	391,1		
	3	378,5		
-100	1	366,2	352,2	13,4
	2	350,9		
	3	339,5		
0	1	349,4	333,9	14,0
	2	330,4		
	3	322,0		

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж
Определение скорости развёртки

Таблица Ж.1 – Зависимость величины аналитического сигнала от скорости развёртки

Скорость развёртки, мВ/с	$\sqrt{v_{\text{развёртка}}}$	Параллель	Площадь пика, мкА · мВ	Среднее значение площади пика, мкА · мВ	Стандартное отклонение
25	5	1	498,3	543,8	40,8
		2	556,0		
		3	577,2		
50	7,1	1	620,3	610,6	8,5
		2	604,2		
		3	607,3		
75	8,7	1	630,2	619,9	9,3
		2	617,3		
		3	612,1		
100	10	1	610,2	606,1	11,5
		2	615,4		
		3	592,7		
125	11,2	1	606,2	591,4	13,1
		2	586,9		
		3	581,2		

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Проверка линейности зависимости площади пика восстановления марганца от его концентрации

Таблица 3.1 – Зависимость величины АС от концентрации марганца при раз-
личном времени накопления и очистки электродов

Время накопления и очистки электродов, с	Объём добавляемого раствора марганца с концентрацией 0,01 мг/мл, мл	Концентрация марганца в ячейке, мг/мл	Площадь пика, мкА · мВ
60	0	0	0
	0,1	3,98E-05	100,4
	0,2	7,94E-05	280,0
	0,3	1,19E-04	474,7
	0,4	1,57E-04	656,1
	0,5	1,96E-04	818,7
	0,6	2,34E-04	988,0
	0,7	2,72E-04	1156,1
	0,8	3,10E-04	1250,2
	0,9	3,47E-04	1356,7
	1	3,85E-04	1456,3
	1,1	4,21E-04	1536,8
120	0	0	0
	0,1	3,98E-05	308,2
	0,2	7,94E-05	651,6
	0,3	1,19E-04	979,8
	0,4	1,57E-04	1299,5
	0,5	1,96E-04	1410,8
	0,6	2,34E-04	1563,7
	0,7	2,72E-04	1734,0
180	0	0	0
	0,1	3,98E-05	616,4
	0,2	7,94E-05	1303,2
	0,3	1,19E-04	1483,4
	0,4	1,57E-04	1600,1

ПРИЛОЖЕНИЕ И
Оценка метрологических показателей

Таблица И.1 – Расчет метрологических характеристик для раствора марганца с концентрацией 0,00797 мг/л

Критерий Кохрена	0,492
Дисперсия повторяемости	7,39E-07
Показатель повторяемости	0,000860
Общее среднее	0,00763
Дисперсия внутрिलाбораторной прецизионности	7,33E-08
Показатель внутрिलाбораторной прецизионности	0,000270
Дисперсия воспроизводимости	8,12E-07
Показатель воспроизводимости	0,000900
Оценка систематической погрешности	-0,000340
Критерий Стьюдента	2,64
Показатель правильности	2,54E-04
Показатель точности	5,31E-04

Таблица И.2 – Расчет метрологических характеристик для раствора марганца с концентрацией 0,0797 мг/л

Критерий Кохрена	0,366
Дисперсия повторяемости	1,11E-05
Показатель повторяемости	0,00333
Общее среднее	0,0780
Дисперсия внутрिलाбораторной прецизионности	1,12E-06
Показатель внутрिलाбораторной прецизионности	0,00106
Дисперсия воспроизводимости	1,22E-05
Показатель воспроизводимости	0,00349
Оценка систематической погрешности	-0,00144
Критерий Стьюдента	2,19
Показатель правильности	1,29E-03
Показатель точности	2,07E-03

Таблица И.3 – Расчет метрологических характеристик для раствора марганца с концентрацией 0,234 мг/л

Критерий Кохрена	0,358
Дисперсия повторяемости	2,99E-03
Показатель повторяемости	0,0547
Общее среднее	0,215
Дисперсия внутрилабораторной прецизионности	9,26E-04
Показатель внутрилабораторной прецизионности	0,0304
Дисперсия воспроизводимости	3,29E-03
Показатель воспроизводимости	0,0626
Оценка систематической погрешности	-0,0193
Критерий Стьюдента	1,41
Показатель правильности	2,68E-02
Показатель точности	5,96E-02