

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

Методические указания

Определение массовой концентрации ртути в пробах воды

Методика выполнения измерений универсальным ртутетметрическим комплексом УКР-1МЦ

УДК 631.42.05:543.42.062:661.84/85
ОКСТУ 0017

Дата введения 2003-01-01

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Научно-производственным объединением «Тайфун» Росгидромета
Научно-производственной экологической фирмой «Экон» (г. Москва)

2 РАЗРАБОТЧИКИ М.А. Запечалов, А.А. Макаренко, А.Ф. Ковалев, С.Н. Харитонова, С.Ю. Гладков, Е.А. Гладкова, И.В. Шебелова

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Федеральной службой России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидрометом) от 01.01. 2003 г.

4 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ выдано НПО «Тайфун» № 1-2002 от 18.03.2002 г.

5 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП № РД 52.18.636-2002 20.06.2002 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

1 Область применения

1.1 Настоящие методические указания устанавливают методику выполнения измерений (МВИ) массовой концентрации ртути в пробах поверхностной и очищенной сточной воды (далее – проба) методом беспламенной атомной абсорбции с применением универсального ртутетметрического комплекса УКР-1МЦ.

1.2 МВИ позволяет определять массовую концентрацию ртути в пробе в диапазоне от 0,00001 до 0,01 мг/дм³.

Примечания

1 Верхний предел диапазона измерений массовой концентрации ртути в пробе может быть увеличен путём разбавления проб с массовыми концентрациями более 0,01 мг/дм³.

2 Предельно допустимая концентрация (ПДК) ртути в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования согласно /1/, приложение Б составляет 0,0005 мг/дм³.

3 ПДК ртути в водных объектах рыбохозяйственного назначения согласно /2/ составляет менее 0,00001 мг/дм³, причём ПДК ртути в воде менее 0,00001 мг/дм³ согласно /2/ считается отсутствием ртути.

1.3 Настоящие методические указания предназначены для использования в лабораториях, выполняющих измерения в области мониторинга загрязнения окружающей среды и количественного химического анализа.

2 Нормативные ссылки

2.1 В настоящих методических указаниях использованы ссылки на следующие стандарты:

- ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны;

- ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности;
- ГОСТ 27384-87 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.

Примечание – Ссылки на остальные стандарты приведены в разделе 5.

3 Определения

3.1 В настоящих методических указаниях применяют следующий термин с соответствующим определением:

- вода очищенная сточная – вода, отводимая после использования в бытовой и производственной деятельности человека, прошедшая очистку и предназначенная для сброса в естественные и искусственные водоёмы (реки, моря, озёра, водохранилища).

4 Характеристика погрешности измерений

4.1 Погрешность измерения массовой концентрации ртути в пробе соответствует характеристикам, приведённым в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измеряемых значений массовой концентрации, мг/дм ³	Характеристика, при $P=0,95$		
	части случайной составляющей погрешности (показатель сходимости) $\sigma_{сх.}$, мг/дм ³	случайной составляющей погрешности (показатель воспроизводимости) σ (Δ), мг/дм ³	погрешности МВИ (показатель точности) Δ , мг/дм ³
От 0,00001 до 0,0001	0,15 X*	0,21 X	0,42 X
От 0,0001 до 0,01	0,07 X	0,10 X	0,19 X

*X – измеренное значение массовой концентрации ртути в пробе

5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы и реактивы

5.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений:

- весы общего назначения 1-го класса с наибольшим пределом взвешивания 200г ГОСТ 24104-88;
- универсальный ртутетрический комплекс исполнения УКР-1МЦ ТУ-4317-001-41987679-00 (далее – комплекс УКР-1МЦ);
- колбы мерные исполнения 2, вместимостью 1000 см³, 2-го класса точности ГОСТ 1770-74 - 2 шт.;
- колбы мерные исполнения 2, вместимостью 500 см³, 2-го класса точности ГОСТ 1770-74 - 2 шт.;
- колбы мерные исполнения 2, вместимостью 200 см³, 2-го класса точности ГОСТ 1770-74 - 2 шт.;
- колбы мерные исполнения 2, вместимостью 100 см³, 2-го класса точности ГОСТ 1770-74 – 5 шт.;
- колбы мерные исполнения 2, вместимостью 50 см³, 2-го класса точности ГОСТ 1770-74 – 5 шт.;
- пипетки, градуированные типа 1, исполнения 1, 2-го класса вместимостью 1 см³ ГОСТ 29227-91-2шт;
- пипетки, градуированные типа 1, исполнения 1, 2-го класса вместимостью 2 см³ ГОСТ 29227-91-2шт;
- пипетки, градуированные типа 1, исполнения 1, 2-го класса вместимостью 5 см³ ГОСТ 29227-91-2шт;
- пипетки, градуированные типа 1, исполнения 1, 2-го класса вместимостью 10 см³ ГОСТ 29227-91-2шт;
- цилиндр мерный исполнения 2, вместимостью 50 см³ ГОСТ 1770-74 – 2 шт.;
- цилиндр мерный исполнения 2, вместимостью 25 см³ ГОСТ 1770-74 – 2 шт.

Примечание – Допускается применение других средств измерений (кроме комплекса УКР-1МЦ), погрешность измерения которых не превышает указанных в 5.1.

5.2 При выполнении измерений применяют следующее вспомогательное оборудование и материалы:

- колбы конические исполнения 1, вместимостью 100 см^3 , с взаимозаменяемым конусом 29/32 ГОСТ 25336-85 – 2 шт.;
- колбы конические исполнения 1, вместимостью 500 см^3 , с взаимозаменяемым конусом 29/32 ГОСТ 25336-85 – 2 шт.;
- шкаф сушильный с диаметром рабочей камеры 350 ± 5 мм, длиной 300 ± 5 мм, максимальной температурой на $200\text{ }^\circ\text{C}$ – 1 шт.;
- аквадистиллятор ДЭ-4-2 ТУ 16-1-721- 79 – 1 шт.;
- воронки лабораторные типа В, диаметром 75 мм, высотой 110 мм ГОСТ 25336-82- 2 шт.;
- фильтры обеззоленные «синяя лента» ТУ 6-09-1678-83 или мембранные с размером пор $0,45\text{ мкм}$ – 100 шт.

Примечание – Допускается применение другого вспомогательного оборудования, имеющего характеристики, указанные в 5.2.

5.3 При выполнении измерений применяют следующие реактивы:

- кислота азотная, квалификации о.с.ч. ГОСТ 11125-84;
- натрия боргидрид марки А ТУ 1-92-162-90;
- натрия гидроокись ГОСТ 4328-77;
- калий марганцовокислый, х.ч. ГОСТ 20490-75;
- калий двухромовокислый ГОСТ 4220-75;
- калий бромистый, ч ГОСТ 4160-74;
- калий бромноватокислый, х.ч. ГОСТ 4457-74;
- вода, дистиллированная ГОСТ 6709-72;
- государственный стандартный образец состава раствора ионов ртути, с массовой концентрацией ртути $1,00\text{ мг/см}^3$ ГСО 3497-86 (далее – ГСО).

6 Метод измерений

6.1 Определение массовой концентрации ртути в пробе выполняют методом беспламенной атомной абсорбции, который предусматривает следующие этапы:

- перевод всех форм ртути в неорганические соединения путём минерализации проб бромазотным раствором;
- восстановление неорганических форм ртути, содержащихся в пробах, до элементарного состояния под действием боргидрида натрия;
- перевод паров ртути в газообразное состояние;
- определение массы ртути в анализируемом объёме пробы;
- расчёт массовой концентрации ртути в пробе.

7 Требования безопасности и охраны окружающей среды

7.1 При проведении работ по подготовке и выполнению измерений необходимо соблюдать требования безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007 и /3/.

7.2 К выполнению работ допускают лиц, прошедших инструктаж по технике безопасности при работе в химической лаборатории и изучивших руководство по эксплуатации /4/.

7.3 Помещение, в котором проводятся работы, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, обеспечивающей не менее, чем 15- кратный обмен воздуха в 1 ч.

7.4 Отработанные растворы кислот и оснований категорически запрещается сливать в канализацию.

7.5 Отработанные растворы переливают в отдельные стеклянные бутылки или пластмассовые канистры и хранят в соответствии с требованиями к хранению кислот /3/.

7.6 Заполненные емкости транспортируют на городскую свалку бытовых отходов в специально отведенное место или переливают их содержимое в специальные бочки, находящиеся на территории организации и предназначенные для дальнейшей переработки и утилизации данных веществ.

7.7 Использованные растворы ртути перед утилизацией обезвреживают следующим образом:

- сливают раствор ртути в специальный сосуд вместимостью 3 дм³, содержащий 250 см³ подкисленного 5%-ного раствора перманганата калия;
- затем в этот сосуд, после его наполнения, добавляют 10%-ный раствор серноватистокислого натрия в 20%-ом растворе гидроксида натрия до исчезновения малиновой окраски и прекращения выпадения осадка;
- осадок отделяют методом декантации и собирают в стеклянную банку, которую после заполнения подвергают захоронению в специально отведённом месте для токсичных отходов или сдают на специализированное предприятие по переработке ртутьсодержащих отходов.

8 Требования к квалификации операторов

8.1 К выполнению измерений допускают лиц (инженер, техник или лаборант со средним специальным образованием), прошедших соответствующую подготовку и имеющих навыки работы в химической лаборатории и ознакомленных с руководством по эксплуатации комплекса /4/.

9 Условия выполнения измерений

9.1 При выполнении измерений должны соблюдаться следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С.....20±10;
- относительная влажность окружающего воздуха, %.....от 30 до 85;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.).....от 84 до 106 (от 630 до 795);
- напряжение переменного тока в сети питания, В.....220±22;
- частота переменного тока, Гц.....50±1;
- напряжение тока автономного источника питания, В.....12±0,5.

9.2 Допускаемые значения мешающих и агрессивных компонентов, в том числе ртути в воздухе химической лаборатории должны быть не более установленных в ГОСТ 12.1.005.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Требования к используемой в анализе посуде

10.1.1 Для отбора проб и их хранения в течение времени, составляющем не более 3 ч применяется стеклянная или полиэтиленовая посуда.

10.1.2 Для хранения (более 3 ч) законсервированных проб рекомендуется использовать посуду из тефлона, кварца или пирекса.

10.1.3 Посуду, используемую для отбора, хранения и анализа проб следует:

- вымыть хромовой смесью;
- промыть водопроводной водой;
- ополоснуть дистиллированной водой;
- высушить и закрыть крышками (пробками);
- упаковать в полиэтиленовые мешки для хранения до дальнейшего использования.

10.2 Отбор, консервация и предварительная подготовка проб

10.2.1 Отбор проб следует производить в соответствии с /5-8/.

10.2.2 Перед отбором проб не менее трех раз ополоснуть отбираемой водой используемую посуду.

10.2.3 Объем пробы для анализа ртути должен составлять не менее 100 см³.

10.2.4 После отбора пробы подвергают предварительной подготовке, которая зависит от целей дальнейшего их использования:

-при необходимости раздельного определения массовой концентрации ртути, находящейся в растворенном и во взвешенном состояниях, пробу фильтруют через воронку с использованием обеззоленных «синяя лента» или мембранных фильтров;

-при определении суммарного содержания растворенных и взвешенных форм ртути анализируют нефильтрованные пробы.

10.2.5 Нефилтрованные и филтрованные пробы соответственно маркируют.

10.2.6 Дальнейшая обработка нефилтрованных и филтрованных проб идентична.

10.2.7 При хранении или транспортировании в течение не менее 3 ч пробы консервируют.

10.2.8 Для консервации используют бромозотный раствор с концентрацией брома 15 г/дм³ (10.3.1). Бромозотный раствор добавляют из расчета 2 см³ на 100 см³ пробы.

Примечания

1 Следует иметь ввиду, что консервация нефилтрованных проб приводит к изменению соотношения растворенных и взвешенных форм ртути.

2 При раздельном определении ртути, находящейся в пробе в растворенном и во взвешенном состояниях, консервацию проводят после фильтрования.

10.3 Приготовление растворов

10.3.1. Приготовление бромазотного раствора

10.3.1.1 Бромазотный раствор готовят следующим образом:

- сначала готовят бромид-броматный раствор путём растворения в 100 см³ дистиллированной воды навески бромида калия массой 3,72 г и навески бромата калия массой 0,52 г. Раствор устойчив для хранения.

- готовят раствор азотной кислоты с концентрацией 10 моль/дм³ путём разбавления 67 см³ концентрированной азотной кислоты дистиллированной водой и доведения объёма раствора до 100 см³.

- смешивают равные объёмы бромид-броматного раствора и раствора азотной кислоты с концентрацией 10 моль/дм³. Полученный раствор должен иметь бурую окраску. Раствор используют в течение 1 суток.

10.3.2. Приготовление раствора восстановительного реагента

10.3.2.1 Раствор восстановительного реагента готовят следующим образом:

- помещают навеску гидроксида натрия массой 1,0 г в мерную колбу вместимостью 200 см³;
- заполняют колбу до 2/3 объёма дистиллированной водой и растворяют навеску;
- помещают в колбу таблетку боргидрида натрия массой 1,0 г, растворяют ее и доводят объём раствора дистиллированной водой до метки;
- полученный раствор содержит 0,5% гидроксида натрия и 0,5% боргидрида натрия;
- раствор переливают в склянку с притертой крышкой и хранят в холодильнике до использования. Срок хранения раствора 1 мес.

10.3.3 Приготовление раствора азотной кислоты (раствора разбавления)

10.3.3.1 Раствор разбавления готовят следующим образом:

- отмеривают мерным цилиндром 25 см³ концентрированной азотной кислоты, плотностью 1,37 г/см³;

- наливают в мерную колбу вместимостью 500 см³ от 200 до 250 см³ дистиллированной воды и осторожно переливают в неё из мерного цилиндра азотную кислоту;

- содержимое мерной колбы перемешивают и доводят объём полученного раствора дистиллированной водой до метки;

- полученный раствор содержит 3% азотной кислоты. Раствор используют для приготовления градуировочных растворов. Срок хранения не ограничен.

10.3.4 Приготовление градуировочных растворов

10.3.4.1 Градуировочные растворы готовят следующим образом:

- рабочий раствор с массовой концентрацией ртути 10 мкг/см³ (далее – раствор С₁) готовят из ГСО, находящегося в ампуле вместимостью 6 см³ с массовой концентрацией ртути 1 мг/см³. Вскрывают ампулу, отбирают сухой пипеткой 5 см³ раствора в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают. В 1 см³ раствора С₁ содержится 10 мкг ртути. Раствор С₁ используется для приготовления градуировочных растворов и может храниться в холодильнике в течение 3 мес.;

- градуировочный раствор с массовой концентрацией ртути 0,1 мкг/см³ (далее – раствор С₂) готовят из раствора С₁. Отбирают сухой пипеткой 1 см³ раствора С₁, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают. В 1 см³ полученного градуировочного раствора содержится 0,1 мкг ртути. Раствор может храниться в холодильнике в течение 1 мес.;

- градуировочный раствор с массовой концентрацией ртути 0,005 мкг/см³ (далее – раствор С₃) готовят из раствора С₂. Отбирают сухой пипеткой 5 см³ раствора С₂, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают. В 1 см³ раствора С₃ содержится 0,005 мкг ртути. Раствор С₃ должен быть использован в течение 1 суток;

- градуировочный раствор с массовой концентрацией ртути 0,0025 мкг/см³ (далее – раствор С₄) готовят из раствора С₂. Отбирают сухой пипеткой 2,5 см³ раствора С₂, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают. В 1 см³ раствора С₄ содержится 0,0025 мкг ртути. Раствор С₄ должен быть использован в течение 1 суток;

- градуировочный раствор с массовой концентрацией ртути 0,001 мкг/см³ (далее - раствор С₅) готовят из раствора С₃. Отбирают сухой пипеткой 10 см³ раствора С₃ помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают. В 1 см³ раствора С₅ содержится 0,001 мкг ртути. Раствор С₅ должен быть использован в течение 1 суток;

- градуировочный раствор с массовой концентрацией ртути 0,0005 мкг/см³ (далее - раствор С₆) готовят из раствора С₃. Отбирают сухой пипеткой 5 см³ раствора С₃ помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают. В 1 см³ раствора С₆ содержится 0,0005 мкг ртути. Раствор С₆ должен быть использован в течение 1 суток;

- градуировочный раствор с массовой концентрацией ртути 0,0001 мкг/см³ (далее - раствор С₇) готовят из раствора С₃. Отбирают сухой пипеткой 1 см³ раствора С₃, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают. В 1 см³ раствора С₇ содержится 0,0001 мкг ртути. Раствор С₇ должен быть использован в течение 1 суток.

Примечание - Если в наличии имеются ампулы с ГСО другого объема, то используют мерную колбу вместимостью, пропорциональной отбираемой аликвоте (1:100).

10.4 Подготовка комплекса УКР-1МЦ к работе

10.4.1 Комплекс УКР-1МЦ готовят к работе в соответствии с руководством по эксплуатации /4/.

10.4.2 Перед выполнением измерений проверяют начальные показания комплекса УКР-1МЦ в соответствии с разделом 2 руководства по эксплуатации /4/ и проводят его градуировку.

Примечание - В соответствии с руководством по эксплуатации /4/ градуировку проводят перед введением в эксплуатацию или после перерыва в работе, составляющего более 1 мес. При проведении градуировки следует учитывать показания комплекса УКР-1МЦ при измерении раствора разбавления.

10.4.3 Для проведения градуировки выбирают не менее трех градуировочных растворов с таким расчетом, чтобы диапазон массовых концентраций ртути в них охватывал ожидаемый диапазон массовых концентраций в анализируемых пробах и выполняют их 2-кратный анализ.

10.4.4 Объем градуировочного раствора в реакционной ячейке комплекса УКР-1МЦ при проведении градуировки должен быть равен объему анализируемой пробы и составлять от 1 до 20 см³.

10.4.5 Градуировку начинают с анализа градуировочного раствора с низкой концентрацией ртути (например, раствора С₇) и заканчивают градуировочным раствором с более высокой концентрацией (например, раствором С₅).

10.4.6 Измерение массы ртути, содержащейся в анализируемом объеме растворов С₂ – С₇ произвести, как указано в разделе 11.

10.4.7 В процессе выполнения градуировки проводят оперативный контроль сходимости результатов измерений как указано в разделе 13.

$$K_o = \frac{\sum_i [(N_{i,cp} - N_{0,cp}) \cdot M_i]}{\sum_i (N_{i,cp} - N_{0,cp})^2} \quad (1)$$

10.4.8 Коэффициент градуировочной характеристики K_o представляют в виде:

где $N_{i,cp}$ - среднее арифметическое значение 2-кратного измерения массы ртути в i -ом градуировочном растворе, нг;

$N_{0,cp}$ - среднее арифметическое значение 2-кратного измерения массы ртути в растворе разбавления, нг;

M_i - масса ртути в аликвоте градуировочного раствора, нг.

10.5 Минерализация проб

10.5.1 Пробы, поступившие в лабораторию после отбора и предварительной подготовки по 10.2, подвергают минерализации. Для этого пипеткой вместимостью 10 см³ отбирают от 10 до 40 см³ пробы (в зависимости от концентрации ртути), помещают ее в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют аликвоту бромозотного раствора из расчета 2 см³ на каждые 10 см³ пробы.

10.5.2 Мерную колбу закрывают пробкой, помещают в термостат и выдерживают при температуре (45±5)°C в течение 3 ч.

10.5.3 Затем мерную колбу с ее содержимым охлаждают при комнатной температуре и доводят до метки дистиллированной водой.

10.5.4 Параллельно готовят холостую пробу. Для этого пипеткой отбирают от 10 до 40 см³ дистиллированной воды и выполняют все последующие операции по 10.5.1-10.5.3.

10.5.5 Анализ подвергают аликвоту минерализованной пробы объемом от 1 до 2 см³.

11 Выполнение измерений

11.1. Снять реакционную ячейку комплекса УКР-1МЦ и ввести в нее 2 см³ раствора восстановительного реагента.

11.2 Отобрать пипеткой от 1 до 20 см³ анализируемой минерализованной пробы (холостой пробы или один из растворов С₂ – С₇).

11.3 Нажать кнопку «ПУСК». После звукового сигнала (через 30 с после нажатия кнопки «ПУСК») с помощью пипетки ввести в реакционную ячейку через воронку барботера анализируемую пробу (холостую пробу или один из растворов С₂ – С₇).

11.4 Произвести измерения массы ртути в соответствии с разделом 2 руководства по эксплуатации /4/.

Примечания

1 Цикл измерения составляет (30+72+12) с, в том числе, измерение массы ртути в пробе происходит в течение 72 с.

2 Первые 30 сек (до введения пробы) и последние 12 сек идет измерение фонового содержания ртути, которое затем автоматически вычитается из результата.

3 Время, предназначенное для ввода пробы, ограничено интервалом в 24 сек. По окончании этого интервала звуковой сигнал прекращается. Если проба введена после окончания звукового сигнала, то полученный результат не следует учитывать при расчете массовой концентрации ртути, а цикл измерения следует повторить.

4 Рекомендуемый диапазон показаний составляет от 1 до 20 нг. Если показания находятся вне рекомендуемого диапазона, то следует соответственно увеличить или уменьшить объем пробы (или разбавить ее).

11.5. Снять реакционную ячейку и слить анализируемую пробу (холостую пробу или один из растворов С₂ – С₇) из реакционной ячейки в сосуд для сливов.

11.6 Промыть реакционную ячейку водопроводной и ополоснуть дистиллированной водой.

11.7 Измерения массы ртути в пробе (холостой пробе, растворе С₂ – С₇) повторить 2 раза.

11.8 В каждой партии параллельно с рабочими анализируется одна холостая проба.

Примечание – Если измеряемая масса ртути составляет не более 1 нг, то следует учитывать массу ртути в холостой пробе.

12 Вычисление результатов измерений

12.1 Массу ртути в анализируемом объеме N_{cp} , в нг, рассчитывают как среднее арифметическое 2-кратного измерения по формуле:

$$N_{cp} = \frac{N_1 + N_2}{2} \quad (2)$$

где N_1 , N_2 – масса ртути (результат одного измерения), нг;

12.2 Массовую концентрацию ртути в анализируемой пробе X , в мг/дм³ рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{K_o \cdot (N_{cp} - N_o) \cdot V_k}{V \cdot V_a} \cdot 10^{-3} \quad (3)$$

где K_o – коэффициент градуировочной характеристики;

N_{cp} – масса ртути в анализируемом объеме пробы, нг;

N_o – масса ртути в аналогичном объеме холостой пробы, нг;

V_k – объем мерной колбы, используемой для разбавления пробы после минерализации (10.5.5), см³;

V – объем анализируемой пробы, см³;

V_a – объем аликвоты пробы, взятый для анализа (10.5.1), см³.

12.3 Результаты измерений и вычислений заносят в журнал, форма которого представлена в приложении А.

12.4 Результаты вычислений представляют в виде:

$$X \pm D, \text{ при } P=0,95, \quad (4)$$

где X – результат измерений массовой концентрации в пробе, мг/дм³;
 D – характеристика погрешности, мг/дм³.

13 Контроль качества результатов измерений

13.1 Внутренний оперативный контроль

13.1.1 Внутренний оперативный контроль качества результатов измерений проводят в процессе измерений по установленным нормативам оперативного контроля, рассчитанным на основе характеристик погрешности и их составляющих для диапазона действия МВИ в соответствии с /9,10/ и таблицей 2.

Таблица 2

Диапазон значений массовой концентрации ртути, мг/дм ³	Норматив оперативного контроля, при $P = 0,95$		
	Сходимости, d , нг	Воспроизводимости D , мг/дм ³	точности K_d , мг/дм ³
От 0,00001 до 0,0001	$0,42 \times N_{\text{ср}}^*$	$0,58 \cdot X^{**}$	$0,42 \times \sqrt{X^2 + X_d^2}^{***}$
От 0,0001 до 0,01	$0,19 \times N_{\text{ср}}$	$0,28 \cdot X$	$0,19 \times \sqrt{X^2 + X_d^2}$

* $N_{\text{ср}}$ – масса ртути в анализируемом объеме;
** X – измеренное значение массовой концентрации;
*** X_d – измеренное значение массовой концентрации в пробе с добавкой;

13.2 Оперативный контроль сходимости

13.2.1 Оперативный контроль сходимости результатов измерений проводят при получении *каждого* результата измерения путем сравнения расхождения двух параллельных определений d_k , в нг, при измерении массы ртути в анализируемой пробе с нормативом оперативного контроля сходимости.

13.2.2 Сходимость результатов параллельных определений признают удовлетворительной, если:

$$d_k = |N_1 - N_2| \leq d \quad (5)$$

где N_1 ; N_2 – значения первого и второго результатов параллельных определений массы ртути в пробе, нг;

d – норматив оперативного контроля сходимости, нг.

13.3 Оперативный контроль воспроизводимости

13.3.1 Для проведения оперативного контроля воспроизводимости в каждой партии проб проводят повторный анализ одной из проб (каждая десятая проба).

13.3.2 Выполняют измерение массовой концентрации ртути и получают результаты анализа X_1 и X_2 .

13.3.3 Воспроизводимость результатов измерений D_k , в мг/дм³, признают удовлетворительной, если:

$$D_k = |X_1 - X_2| \leq D \quad (6)$$

где X_1 и X_2 – массовая концентрация ртути, полученная в результате первого и второго измерений, мг/дм³;

D – норматив оперативного контроля воспроизводимости, мг/дм³

13.4 Оперативный контроль точности

13.4.1 Для проведения оперативного контроля точности отбирают две одинаковые (дубликаты) пробы, помещают их в разные колбы и готовят к анализу по 10.5.

13.4.2 Выполняют измерение массовой концентрации ртути в одной из них и получают результат X .

13.4.3 Из второй готовят пробу с добавкой. Для этого в мерную колбу вносят пипеткой вместимостью 1 см³ добавку раствора C_2 (0,1 мкг/дм³), объемом от 0,1 до 1,0 см³ приготовленного по 10.3.4 и доводят до метки анализируемой пробой воды. Выполняют измерение концентрации ртути в пробе с добавкой и получают результат X_d . При этом, рекомендуемая величина добавки (C_d) должна составлять от 50 до 150% от X .

13.4.4 При отсутствии ртути в анализируемой пробе добавка должна составлять 0,1 см³ раствора C_2 (0,1 мкг/см³), что соответствует массовой концентрации ртути в пробе с добавкой 1 мкг/дм³.

13.4.5 Анализ проб без добавки и с добавкой выполняют в одно время и в одинаковых условиях.

13.4.6 Результат оперативного контроля точности K_k признают удовлетворительным, если выполняются условие:

$$K_k = |X - X_0 - C_0| \leq K_0 \quad (7)$$

где K_0 – норматив оперативного контроля точности, мкг/дм³

13.4.7 Оперативный контроль точности проводят в каждой партии анализируемых проб с частотой не реже одного раза на каждые 20 проб.

13.4.8 Результаты измерений оперативного контроля сходимости, воспроизводимости, точности заносят в рабочий журнал, форма которого представлена в приложении А.

Приложение А (рекомендуемое)

Таблица

Форма рабочего журнала регистрации результатов измерений массовой концентрации ртути в пробах воды и оперативного контроля качества результатов измерений

Дата	Шифр пробы, градуировочного раствора	Массовая концентрация ртути в градуировочном растворе, C_0 , мкг/дм ³	Объем аликвоты пробы, V_a , см ³	Масса ртути в пробе, нг			Массовая концентрация ртути в пробе, X , мкг/дм ³	Результат оперативного контроля					
				N_1	N_2	N_{cp}		Сходимости, нг		Воспроизводимости, мкг/дм ³		Точности, мкг/дм ³	
								d_k	d	D_k	D	K_k	K_0
	Холостая	-*								-	-	-	-
	Раствор C_2	0,1					-			-	-	-	-
	Раствор C_3	0,005					-			-	-	-	-
...	...	...	...	...	...	...	...	...		...		...	
	Раствор C_7	0,0001					-			-	-	-	-
	Проба №1	-								-	-	-	-
	Проба №2	-								-	-	-	-
	Проба №3	-								-	-	-	-
...	...	...	...	...	...	...	...	...		...		...	
	Проба №10	-										-	-
	Проба №10 (повторное измерение)	-										-	-
	Проба №11	-								-	-	-	-
	Проба №12	-								-	-	-	-
	Проба №13	-								-	-	-	-
...	...	...	...	...	...	...	...	...		...		...	
	Проба №20	-											
	Проба №20 (повторное измерение)	-											
	Проба №20 (дубликат) с добавкой C_d	-											

* - графа не заполняется

Библиография

- 1 Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
- 2 Обобщенный перечень предельно-допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ в воде водных объектов, используемых для рыбохозяйственных целей.
- 3 Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ по сети Росгидромета – М.: Гидрометеиздат, 1983. – с.161-189.
- 4 Универсальный комплекс ртутеметрический УКР-1 (вариант исполнения УКР-1МЦ). Руководство по эксплуатации – М.: НПЭФ «ЭКОН», 35с.
- 5 Р 52.24.353-94. Рекомендации. Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод
- 6 ИСО 5667-1. Качество воды. Отбор проб. Часть 1. Руководство по составлению программы отбора проб.
- 7 ИСО 5667-3. Качество воды. Часть 3. Руководство по хранению и обращению с пробами.
- 8 ИСО 5667-4. Качество воды. Часть 4. Руководство по отбору проб из естественных и искусственных озер.
- 9 МИ 1317-86 МУ.ГСИ Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы приготовления. Способы использования при испытаниях контрольных образцов продукции и контроля их параметров.
- 10 МИ 2335-95 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

Ключевые слова: ртуть, вода, методика выполнения измерений, атомно-абсорбционный анализ

СОДЕРЖАНИЕ

- 1 Область применения
- 2 Нормативные ссылки
- 3 Определения
- 4 Характеристика погрешности измерений
- 5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы и реактивы
- 6 Метод измерений
- 7 Требования безопасности и охраны окружающей среды
- 8 Требования к квалификации операторов
- 9 Условия выполнения измерений
- 10 Подготовка к выполнению измерений
- 11 Выполнение измерений
- 12 Вычисление результатов измерений
- 13 Контроль качества результатов измерений
- Приложение А Форма рабочего журнала регистрации результатов измерений массовой концентрации ртути в пробах воды и оперативного контроля качества результатов измерений
- Приложение Б Библиография