

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МЕДИ, СВИНЦА И КАДМИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ИНВЕРСИОННЫМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дата введения 2007-04 -01

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ "Гидрохимический институт"

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Л.И.Минина*, канд. хим. наук, Т.С.Морозова

* Соответствует оригиналу. - Примечание изготовителя базы данных.

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА и ГУ "НПО "Тайфун" Росгидромета

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 26.01.2007 г.

5 АТТЕСТОВАН ГУ "Гидрохимический институт", свидетельство об аттестации N 20.24-2005 от 15.11.2005 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ "НПО "Тайфун" за номером РД 52.24.371-2006 от 14.02.2007 г.

7 ВЗАМЕН РД 52.24.371-95 "Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации меди, свинца и кадмия в поверхностных водах суши инверсионным вольтамперометрическим методом"

Введение

Присутствие меди, свинца и кадмия в водной среде обусловлено их поступлением вследствие выщелачивания горных пород и почв, а также со сточными водами предприятий горнодобывающей, металлургической и химической промышленности. В незагрязненных речных и озерных водах содержание меди и свинца обычно меньше 10 мкг/дм^3 , кадмий, как правило, присутствует в низких концентрациях - доли и единицы микрограммов в кубическом дециметре.

В поверхностных водах суши соединения свинца и кадмия находятся в растворенном и взвешенном состоянии. В состав взвеси входят, как правило, сорбированные формы. В растворенном состоянии свинец и кадмий существуют в ионной форме, а также в виде неорганических и органических комплексов. В кислых водах преобладающей является наиболее токсичная ионная форма кадмия.

Соединения меди присутствуют в водах в растворенном, взвешенном и коллоидном состояниях. Растворенные формы меди представлены гидроксо-ионными формами и комплексными соединениями с неорганическими и органическими лигандами. В

окрашенных водах практически вся растворенная медь входит в состав комплексов с гумусовыми веществами.

Повышенные содержания меди, свинца и кадмия оказывают токсическое воздействие на гидробионты и человека. В связи с этим их содержание в поверхностных водах суши нормируется. Предельно-допустимая концентрация (ПДК) растворенных форм меди, свинца и кадмия в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения составляет соответственно 1, 0,03 и 0,001 мг/дм³, рыбохозяйственных водоемов - 0,001, 0,006 и 0,005 мг/дм³.

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее - методика) массовой концентрации растворенных форм меди, свинца и кадмия в пробах поверхностных вод суши в диапазонах от 0,5 до 30,0 мкг/дм³, от 2,0 до 25,0 мкг/дм³, от 0,1 до 10,0 мкг/дм³ соответственно при выполнении измерений на анализаторе типа ИВА-3, и в диапазонах от 2,0 до 30,0 мкг/дм³, от 2,0 до 20,0 мкг/дм³, от 0,1 до 3,0 мкг/дм³ соответственно при выполнении измерений на полярографе ПУ-1 инверсионным вольтамперометрическим методом.

При более высоких концентрациях определяемых металлов необходимо разбавление пробы тридистиллированной водой.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Примечание - Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4.

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих (Р = 0,95)

Металл	Диапазон измерений массовых концентраций X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности при вероятности $P = 0,95$) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности и при вероятности $P = 0,95$) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
Измерение с использованием анализатора ИВА-3 (из одной пробы)					
Медь	От 1,0 до 25,0 включ.	$0,2 + 0,045X$	$0,3 + 0,087X$	$0,2 + 0,056X$	$0,7 + 0,18X$
	Св. 25,0 до 30,0 включ.	14	2,4	1,8	5,3
Свинец	Св. 2,0 до 7,0 включ.	$0,1 + 0,07X$	$0,2 + 0,12X$	0,8	$0,6 + 0,22X$
	Св. 7,0 до 12,0 включ.	$0,1 + 0,07X$	$0,2 + 0,12X$	1,1	$0,6 + 0,22X$
	Св. 12,0 до 25,0 включ.	0,9	1,6	1,1	3,4
Кадмий	От 0,5 до 4,0 включ.	$0,1 + 0,1X$	$0,1 + 0,17X$	$0,10X$	$0,1 + 0,35X$
	св. 4,0 до 10,0 включ	0,4	0,7	0,6	1,5
Измерение с использованием анализатора ИВА-3 (в отдельной пробе)					

Медь	От 0,5 до 30,0 включ.	$0,1 + 0,035X$	$0,1 + 0,059X$	$0,03X$	$0,21 + 0,12X$
Свинец	От 2,0 до 4,0 включ.	0,11	0,1	0,2	$0,2 + 0,09X$
	Св. 4,0 до 12,0 включ.	$0,03X$	$0,056X$	0,5	$0,2 + 0,09X$
Кадмий	От 0,10 до 3,00 включ.	$0,04X$	$0,068X$	$0,033X$	$0,14X$
	Св. 3,00 до 5,00 включ.	$0,04X$	$0,068X$	0,48	$0,48 + 0,13X$
Измерение с использованием полярографа ПУ-1					
Медь	От 2,0 до 30,0 включ.	$0,2 + 0,035X$	$0,4 + 0,058X$	$0,24 + 0,041X$	$0,8 + 0,12X$
Свинец	От 2,0 до 10,0 включ.	$0,2 + 0,051X$	$0,3 + 0,092X$	$0,2 + 0,059X$	$0,7 + 0,19X$
	Св. 10,0 до 14,0 включ.	0,6	1,0	0,8	2,6
	Св. 14,0 до 20,0 включ.	0,6	1,0	$0,16X$	3,0
Кадмий	От 0,10 до 0,30 включ.	$0,01 + 0,03X$	$0,01 + 0,048X$	0,02	0,04
	Св. 0,30 до 1,00 включ.	$0,01 + 0,03X$	$0,01 + 0,048X$	$-0,02 + 0,16X$	$0,04 + 0,12X$
	Св. 1,00 до 3,00 включ.	$0,01 + 0,03X$	$0,01 + 0,048X$	0,13	$0,04 + 0,12X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией металлов свыше указанных в таблице 1 после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ - погрешность измерения концентрации металла в

разбавленной пробе; η - степень разбавления

Предел обнаружения для меди, свинца - 1 мкг/дм³, кадмия - 0,05 мкг/дм³.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

4.1.1 Инверсионный вольтамперометрический анализатор типа ИВА-3 или полярограф ПУ-1 5М2.840.016 ТО.

4.1.2 Миллиамперметр М-54 по ГОСТ 8711-93.

4.1.3 Цифровой вольтметр с диапазоном измерения до 2 В типа Ф-203.

4.1.4 Регистрирующий потенциометр ЛКД-4 64.115.00.003.016 ПС.

4.1.5 Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов меди ГСО 7255-96

1 шт.

4.1.6 Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов свинца (II) ГСО 7252-96

- 1 шт.

4.1.7 Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов кадмия ГСО 6690-93 ÷ 6692-93

- 1 шт.

4.1.8 Насыщенный хлорсеребряный электрод (электрод сравнения) типа ЭВЛ-1МЗ

- 2 шт.

4.1.9 Электрод платиновый проволоочный (диаметр 0,3 мм, длина 5 мм), впаянный в стеклянную трубку

- 1 шт.

4.1.10 Электрод платиновый сетчатый по ГОСТ 6563-75

- 1 шт.

4.1.11 Электрод графитовый (рабочий электрод) ТМГЭ - тип 5, производства НПВП "Ива"

- 1 шт.

4.1.12 Источник постоянного тока, обеспечивающий напряжение до 4 В при силе тока до 0,1 А

- 1 шт.

4.1.13 Секундомер по ГОСТ 8.423-81.

4.1.14 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

4.1.15 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

4.1.16 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью:

50 см³ - 1 шт.

100 см³ - 8 шт.

200 см³ - 1 шт.

250 см³ - 1 шт.

1000 см³ - 2 шт.

4.1.17 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью:

0,1 см³ - 7 шт.

0,2 см³ - 5 шт.

1 см³ - 12 шт.

2 см³ - 4 шт.

5 см³ - 5 шт.

10 см³ - 7 шт.

4.1.18 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью:

10 см³ - 4 шт.

4.1.19 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью:

25 см³ - 3 шт.

50 см³ - 2 шт.

100 см³ - 1 шт.

250 см³ - 1 шт.

4.1.20 Стаканы В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью:

50 см³ - 2 шт.

100 см³ - 1 шт.

250 см³ - 2 шт.

500 см³ - 4 шт.

4.1.21 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82

- 3 шт.

4.1.22 Мешалка магнитная ММ-3М

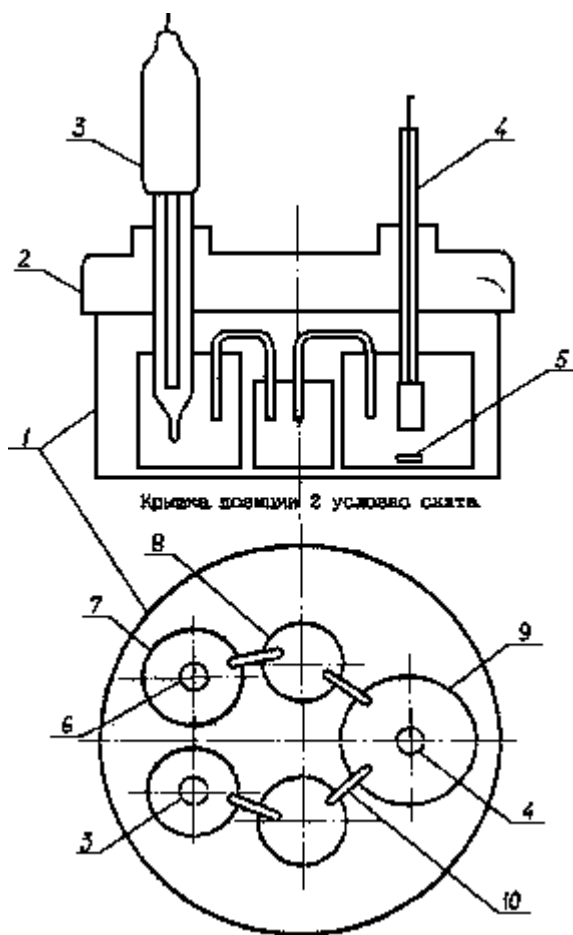
- 1 шт.

4.1.23 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

4.1.24 Устройство для обработки проб воды УФ-облучением типа УФР с комплектом кварцевых пробирок вместимостью не менее 30 см³.

4.1.25 Аппарат для бидистилляции воды стеклянный с пришлифованными соединениями.

4.1.26 Электрохимическая ячейка закрытого типа, включающая четыре вспомогательных стаканчика, электролитические мостики и кварцевый электролизер вместимостью 20 см³ (рисунок 1).



- 1 - стакан $\varnothing 85$ мм; 2 - крышка; 3 - электрод сравнения ЭВЛ-1МЗ; 4 - электрод рабочий ЭГИ-01;
 5 - мешалка магнитная стеклянная; 6 - электрод вспомогательный платиновый;
 7 - стакан $\varnothing 22$ мм (2 шт.); 8 - стакан $\varnothing 18$ мм (2 шт.); 9 - стакан $\varnothing 30$ мм; 10 - мостик (4 шт.).

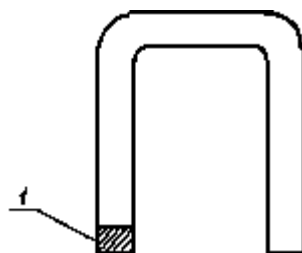
Рисунок 1 - Электрохимическая ячейка

4.1.27 Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

4.1.28 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.29 Тигель из стеклоуглерода вместимостью около 50 см³, диаметром 30-40 мм, высотой 40-70 мм.

4.1.30 Электролитический мостик с пористым стеклянным фильтром (рисунок 2).



- 1 - пористый фильтр (высота 5-6 мм, диаметр - 10 мм)

Рисунок 2 - Электролитический мостик с пористым фильтром

4.1.31 Мешалка магнитная в стеклянной оболочке (длина 5-7 мм, диаметр 2-3 мм).

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

4.2.1 Медь металлическая марки М-ООк по ГОСТ 859-2001.

4.2.2 Свинец (II) азотнокислый (нитрат свинца) по ГОСТ 4236-77, х.ч.

4.2.3 Кадмий сернокислый (сульфат кадмия) по ГОСТ 4456-75, х.ч.

4.2.4 Кислота азотная по ГОСТ 11125-84, ос.ч. или по ГОСТ 4461-77, х.ч.

4.2.5 Кислота соляная по ГОСТ 14261-77, ос.ч. или по ГОСТ 3118-77, х.ч.

4.2.6 Кислота серная по ГОСТ 14262-78, ос.ч. или по ГОСТ 4204-77, х.ч.

4.2.7 Ртуть (II) азотнокислая 1-водная (нитрат ртути) по ГОСТ 4520-78, х.ч. или ч.д.а.

4.2.8 Водорода пероксид по ГОСТ 10929-76, х.ч.

4.2.9 Калий марганцовокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, ч.д.а.

4.2.10 Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234-77, х.ч.

4.2.11 Натрия гидроксид (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

4.2.12 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.13 Вода бидистиллированная.

4.2.14 Вода тридистиллированная.

4.2.15 Фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

4.2.16 Фильтры мембранные "Владипор МФАС-ОС-2", 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Определение основано на электрохимическом концентрировании меди, свинца и кадмия путем восстановления ионов Cu(II) , Pb(II) и Cd(II) на рабочем электроде при потенциале предельного диффузионного тока с последующей регистрацией величины максимального анодного тока при электрорастворении осадка. Рабочий электрод формируется путем электроосаждения ртути из разбавленных растворов ее соли на поверхности графитового диска. Величина аналитического сигнала (АС), регистрируемого

при электрорастворении осадка, функционально зависит от концентрации ионов меди, свинца и кадмия в анализируемом растворе.

В зависимости от используемого оборудования (инверсионный вольтамперометрический анализатор или полярограф) в методике предусмотрено два варианта определения.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации меди, свинца и кадмия в пробах природных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных ПДК в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Вреднодействующие вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами.

6.5 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее года, освоившие методику.

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22 ± 5) °С;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт.ст.);
- влажность воздуха не более 80% при 25 °С;
- напряжение в сети (220 ± 10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50 ± 1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы. Пробы фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45

мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1%-ном растворе соляной кислоты и двукратным кипячением в бидистиллированной воде. Допустимо использование бумажных фильтров "синяя лента". При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата отбрасывают. Фильтрат подкисляют концентрированной соляной кислотой из расчета 5 см³ на 1 дм³ воды и хранят до анализа в полиэтиленовой посуде.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор нитрата ртути с концентрацией ионов ртути 1 г/дм³

В мерную колбу вместимостью 250 см³, содержащую 50 см³ тридистиллированной воды количественно переносят 0,4270 г нитрата ртути ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и 0,5 см³ концентрированной азотной кислоты, и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят не более 6 мес.

10.1.2 Раствор соляной кислоты, 1:1

К 200 см³ тридистиллированной воды добавляют при перемешивании 200 см³ концентрированной соляной кислоты. Хранят в плотно закрытой посуде.

10.1.3 Раствор соляной кислоты, 0,3%-ный

К 250 см³ тридистиллированной воды добавляют 2,5 см³ концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Хранят в плотно закрытой посуде.

10.1.4 Раствор серной кислоты, 1:5

К 50 см³ тридистиллированной воды добавляют при перемешивании 10 см³ концентрированной серной кислоты. Хранят в плотно закрытой посуде.

10.1.5 Раствор пероксида водорода, 3%-ный

К 10 см³ тридистиллированной воды добавляют 1 см³ пероксида водорода. Раствор готовят в день использования.

10.1.6 Раствор гидроксида натрия, 25%-ный

В 150 см³ тридистиллированной воды растворяют 50 г гидроксида натрия. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

10.1.7 Раствор гидроксида натрия, 4%-ный

В 200 см³ дистиллированной воды растворяют 8 г гидроксида натрия. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

10.1.8 Раствор перманганата калия, 10%-ный

В 90 см³ 4% раствора гидроксида натрия растворяют 10 г перманганата калия. Хранят в склянке из темного стекла не более 1 мес.

10.1.9 Бидистиллированная вода

В стеклянную колбу аппарата для получения бидистиллята наливают дистиллированную воду, добавляют 2-3 см³ щелочного раствора перманганата калия и осуществляют перегонку. Хранят не более 10 дней в полиэтиленовой посуде.

10.1.10 Тридистиллированная вода

Бидистиллированную воду помещают в перегонную колбу аппарата для получения бидистиллированной воды и перегоняют. Хранят не более 5 дней в полиэтиленовой посуде.

10.1.11 Насыщенный раствор хлорида калия

В 200 см³ тридистиллированной воды, нагретой до 50-60 °С растворяют 60 г хлорида калия. Раствор охлаждают и отделяют от осадка декантацией.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Общие указания

10.2.1.1 Градуировочные растворы Cu(II) готовят из стандартного образца ионов меди или из металлической меди.

При использовании стандартного образца производят разбавление исходного раствора в соответствии с инструкцией по его применению. Массовая концентрация ионов меди в рабочих градуировочных растворах должна составлять 0,02 мг/дм³, 0,1 мг/дм³ и 0,2 мг/дм³.

Приготовление градуировочных растворов из металлической меди выполняют в соответствии с 10.2.2.

10.2.1.2 Градуировочные растворы Pb(II) готовят из стандартного образца ионов свинца или из нитрата свинца.

При использовании стандартного образца производят разбавление исходного раствора в соответствии с инструкцией по его применению. Массовая концентрация ионов свинца в рабочих градуировочных растворах должна составлять 0,05 мг/дм³ и 0,1 мг/дм³.

Приготовление градуировочных растворов из нитрата свинца выполняют в соответствии с 10.2.3.

Градуировочные растворы Cd(II) готовят из стандартного образца ионов кадмия или из сульфата кадмия.

При использовании стандартного образца производят разбавление исходного раствора в соответствии с инструкцией по его применению. Массовая концентрация ионов кадмия в рабочих градуировочных растворах должна составлять 0,02 мг/дм³ и 0,1 мг/дм³.

Приготовление градуировочных растворов из сульфата кадмия выполняют в соответствии с 10.2.4.

Для всех градуировочных растворов погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 2% относительно приписанного значения массовой концентрации металла.

10.2.2 Приготовление градуировочных растворов меди

10.2.2.1 Основной раствор сульфата меди с массовой концентрацией ионов меди 1000 мг/дм³

В 12 см³ раствора серной кислоты (см. 10.1.4) растворяют при нагревании 1,000 г металлической меди, добавляя по каплям 3%-ный раствор пероксида водорода. Затем добавляют к раствору около 50 см³ тридистиллированной воды и кипятят 10 мин для разрушения избытка пероксида водорода.

После охлаждения раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят его объем до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в плотно закрытой склянке не более 6 мес.

10.2.2.2 Промежуточный раствор сульфата меди с массовой концентрацией ионов меди 10 мг/дм³

Пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 1,0 см³ основного раствора сульфата меди (см. 10.2.2.1), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят не более 1 мес.

10.2.2.3 Рабочий раствор сульфата меди с массовой концентрацией ионов меди 0,2 мг/дм³ (0,2 мкг/см³)

Пипеткой вместимостью 2 см³ отбирают 2,0 см³ промежуточного раствора сульфата меди (10.2.2.2), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

10.2.2.4 Рабочий раствор сульфата меди с массовой концентрацией ионов меди 0,1 мг/дм³ (0,1 мкг/см³)

Пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 1,0 см³ промежуточного раствора сульфата меди (см. 10.2.2.3), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

10.2.2.5 Рабочий раствор сульфата меди с массовой концентрацией ионов меди 0,02 мг/дм³ (0,02 мкг/см³)

Пипеткой вместимостью $10,0 \text{ см}^3$ отбирают 10 см^3 рабочего раствора сульфата меди с концентрацией $0,2 \text{ мкг/см}^3$ (см. 10.2.2.4), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

10.2.3 Приготовление градуировочных растворов свинца

10.2.3.1 Основной раствор нитрата свинца с массовой концентрацией ионов свинца 1000 мг/дм^3

В 30 см^3 тридистиллированной воды, содержащей 2 см^3 концентрированной азотной кислоты растворяют $1,600 \text{ г}$ нитрата свинца, предварительно высушенного в сушильном шкафу до постоянного веса при $100-105 \text{ }^\circ\text{C}$, и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 .

Объем раствора доводят до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в плотно закрытой склянке не более 6 мес.

10.2.3.2 Промежуточный раствор нитрата свинца с массовой концентрацией ионов свинца 10 мг/дм^3

Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают $1,0 \text{ см}^3$ основного раствора нитрата свинца (см. 10.2.3.1), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , содержащую $0,5 \text{ см}^3$ концентрированной азотной кислоты, и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в плотно закрытой склянке не более 1 мес.

10.2.3.3 Рабочий раствор нитрата свинца с массовой концентрацией ионов свинца $0,1 \text{ мг/дм}^3$ ($0,1 \text{ мкг/см}^3$)

Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают $1,0 \text{ см}^3$ промежуточного раствора нитрата свинца (см. 10.2.3.2), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

10.2.3.4 Рабочий раствор нитрата свинца с массовой концентрацией ионов свинца $0,05 \text{ мг/дм}^3$ ($0,05 \text{ мкг/см}^3$)

Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают $1,0 \text{ см}^3$ промежуточного раствора нитрата свинца (см. 10.2.3.3), помещают в мерную колбу вместимостью 200 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

10.2.4 Приготовление градуировочных растворов кадмия

10.2.4.1 Основной раствор сульфата кадмия с массовой концентрацией ионов кадмия 1000 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 , содержащую 50 см^3

тридистиллированной воды и 0,5 см³ концентрированной серной кислоты, количественно переносят 2,2810 г сульфата кадмия и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в плотно закрытой склянке не более 6 мес.

10.2.4.2 Промежуточный раствор сульфата кадмия с массовой концентрацией ионов кадмия 100 мг/дм³

Пипеткой вместимостью 10 см³ отбирают 10,0 см³ основного раствора сульфата кадмия (см. 10.2.4.1), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят не более 1 мес.

10.2.4.3 Промежуточный раствор сульфата кадмия с массовой концентрацией ионов кадмия 1 мг/дм³

Пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 1,0 см³ промежуточного раствора сульфата кадмия (см. 10.2.4.2), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят не более 7 дней.

10.2.4.4 Рабочий раствор сульфата кадмия с массовой концентрацией ионов кадмия 0,1 мг/дм (0,1 мкг/см³)

Пипеткой вместимостью 10 см³ отбирают 10,0 см³ промежуточного раствора сульфата кадмия (см. 10.2.4.3), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

10.2.4.5 Рабочий раствор сульфата кадмия с массовой концентрацией ионов кадмия 0,02 мг/дм³ (0,02 мкг/см³)

Пипеткой вместимостью 10 см³ отбирают 10,0 см³ рабочего раствора сульфата кадмия (см. 10.2.4.4), помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

10.3 Требования к проведению измерений

10.3.1 Программой работы полуавтоматического анализатора ИВА-3 предусмотрена электрохимическая регенерация поверхности рабочего электрода в цикле измерения для одной пробы.

10.3.2 Включение рабочего электрода в работу и введение пробы и добавок производят при работе анализатора ИВА-3 в режиме регенерации с целью устранения помех в результате неконтролируемого выдерживания электрода при постоянном потенциале.

10.3.3 Чистоту применяемой посуды и реактивов контролируют проведением измерения АС фоновое электролита (холостой опыт). Величина АС холостого опыта должна быть не более половины АС анализируемой пробы. Оптимальными являются такое

качество реактивов и чистота посуды, когда обеспечивается АС фонового электролита, близкий к нулю. В противном случае устанавливают причину загрязнения и устраняют ее.

10.3.4 При работе на полярографе ПУ-1 регенерацию поверхности рабочего электрода после измерения АС проводят следующим образом. Устанавливают на полярографе время задержки потенциала 0,1 с, включают магнитную мешалку для перемешивания исследуемого раствора в электролизере, выдерживают электрод в таком режиме 2 мин и повторяют измерение АС.

Непосредственно перед измерением АС необходима выдержка электролита без перемешивания в течение 30 с.

Независимо от используемого прибора при переходе к анализу новой пробы необходимо торец электрода механически отполировать на бумажном фильтре до устранения видимых царапин и тщательно обмыть его тридистиллированной водой. Качество зачистки электрода существенно влияет на величину АС и точность измерений.

10.3.5 При регистрации АС электрохимического растворения меди, свинца и кадмия необходимо загрублять чувствительность регистрирующего потенциометра по оси ординат всякий раз, когда величина АС пробы превысит 45-50 мм. Все измерения для одной пробы проводят при одинаковой чувствительности потенциометра.

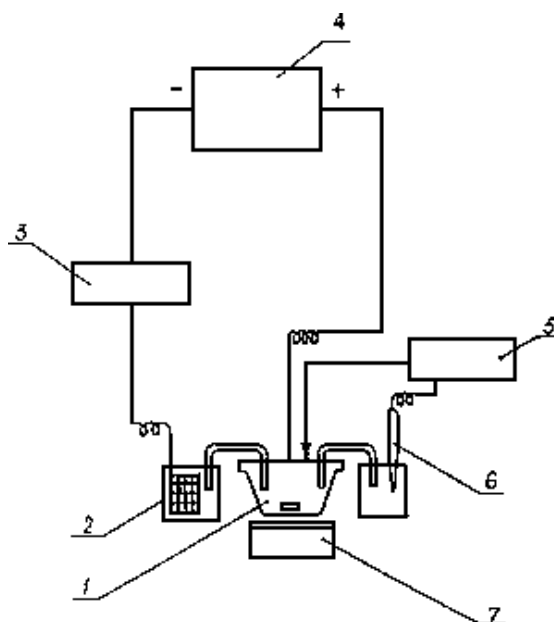
10.3.6 Для получения достоверного результата регистрируют не менее 3 измерений АС электрохимического растворения меди, свинца и кадмия и для одной точки графика берут среднее значение АС.

10.4 Устранение мешающего влияния органических веществ

10.4.1 Определению мешают находящиеся в поверхностных водах органические соединения природного и антропогенного происхождения, которые связывают Cu(II) , Pb(II) и Cd(II) в комплексы различной прочности. Для устранения этих мешающих влияний разрушают органическую матрицу пробы электрохимически или УФ-облучением.

10.4.2 Для разрушения органической матрицы пробы УФ-облучением берут 20 см³ анализируемой воды, подготовленной в соответствии с разделом 9, помещают в кварцевую пробирку устройства для УФ-облучения и включают лампу. Время облучения проб для каждого водного объекта устанавливают индивидуально. Для этого пробу облучают в течение 0,5; 1; 2; 3 ч, определяют в серии проб содержание меди, свинца и кадмия и останавливаются на минимальном времени, при котором их содержание не увеличивается.

10.4.3 Для электрохимического разрушения органической матрицы пробы собирают установку для проведения электролиза в соответствии с рисунком 3.



- 1 - рабочий электрод (тигель из стеклоглерода); 2 - вспомогательный электрод (платиновая сетка); 3 - миллиамперметр; 4 - источник постоянного тока;
5 - вольтметр; 6 - электрод сравнения; 7 - магнитная мешалка.

Рисунок 3 - Схема установки для проведения электрохимической обработки проб поверхностных вод

В стакан вместимостью 50 см³ вносят 2,5 см³ раствора соляной кислоты 1:1, 2,0 см³ 25%-ного раствора гидроксида натрия и 15,5 см³ анализируемой пробы воды. Измеряют pH полученного раствора (pH должен составлять 2-3) и в случае необходимости корректируют его. Раствор помещают в стеклоглеродный тигель установки, включают магнитную мешалку и проводят электролиз раствора в течение 15-20 мин при потенциале от плюс 1,4 до плюс 1,5 В включительно и токе в цепи 10-40 мА.

11 Выполнение измерений

11.1 Выполнение измерений массовых концентраций меди, свинца и кадмия с использованием анализатора типа ИВА-3 из одной пробы

11.1.1 Измерение АС меди и свинца в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 8,8 см³ 0,3%-ного раствора соляной кислоты и 0,2 см³ раствора нитрата ртути.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики ячейки заполняют 0,3%-ным раствором соляной кислоты. Графитовый электрод, механически очищенный на фильтровальной бумаге, опускают в электролизер. Платиновый и насыщенный хлорсеребряный электроды, служащие вспомогательным и электродом сравнения, опускают во вспомогательные емкости. Электролизер и вспомогательные емкости соединяют электролитическими мостиками. Проводят электролиз при потенциале -1,0 В и перемешивании в течение 1 мин. АС фонового электролита регистрируют в стадии электрорастворения полученного на рабочем электроде осадка при скорости изменения потенциала 0,4 В/с и конечном потенциале 0,1 В. Для расчетов используют среднее значение 3-х измерений АС.

11.1.2 Измерение АС меди и свинца в пробе

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят последовательно 1,0 см³ анализируемой пробы, обработанной в соответствии с 10.4.2 или 10.4.3, и две добавки градуировочных растворов Cu(II) и Pb(II) в соответствии с рекомендациями таблицы 2. Последовательно регистрируют величину АС каждого анализируемого раствора 3 раза в условиях, аналогичных 11.1.1.

Таблица 2 - Рекомендуемые объемы градуировочных растворов меди, свинца и кадмия (при определении кадмия в отдельной пробе)

Металл	Диапазон измеряемых концентраций, мкг/дм ³	Объем добавки градуировочных растворов, см ³		Концентрация градуировочных растворов, мкг/см ³
		1 добавка	2 добавка	
Медь	От 0,5 до 2,0 включ	0,1	0,1	0,02
	Св. 2,0 до 5,0 включ.	0,2	0,2	0,02
	Св. 5,0 до 10,0 включ.	0,1	0,1	0,1
	Св. 10,0 до 30,0 включ.	0,1	0,1	0,2
Свинец	От 2,0 до 7,0 включ.	0,1	0,1	0,05
	Св. 7,0 до 15,0 включ.	0,1	0,1	0,1
	Св. 15,0 до 30,0 включ.	0,1	0,2	0,1
Кадмий	От 0,1 до 1,0 включ.	0,1	0,2	0,02
	Св. 1,0 до 3,0 включ.	0,1	0,1	0,1
	Св. 3,0 до 5,0 включ.	0,1	0,2	0,1

11.1.3 Измерение АС кадмия в фоновом электролите

За величину АС кадмия в фоновом электролите принимают его значение, измеренное в соответствии с 11.1.2 (одновременно с измерением АС меди и свинца со второй добавкой).

11.1.4 Измерение АС кадмия в пробе

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят последовательно 4,0 см³ анализируемой пробы, обработанной в соответствии с 10.4.2 или 10.4.3, и две добавки градуировочного раствора Cd(II) в соответствии с рекомендациями таблицы 3.

Таблица 3 - Объемы градуировочных растворов кадмия (при определении кадмия совместно с медью и свинцом)

Диапазон измеряемых концентраций кадмия, мкг/дм ³	Объем добавки градуировочных растворов, см ³		Концентрация градуировочных растворов, мкг/см ³	Концентрация кадмия в анализируемом растворе, мкг/дм ³	
	1 добавка	2 добавка		1 добавка	2 добавка
От 0,1 до 1,0 включ.	0,1	0,2	0,02	0,14	0,43
Св. 1,0 до 5,0 включ.	0,1	0,2	0,1	0,71	2,14
Св. 5,0 до 10,0 включ.	0,2	0,2	0,1	1,43	2,86

Последовательно регистрируют величину АС каждого анализируемого раствора (пробы, пробы с первой и со второй добавками) 3 раза в условиях, аналогичных 11.1.1. Для расчетов используют среднее значение трех измерений АС.

11.2 Выполнение измерений массовой концентрации меди, свинца и кадмия с использованием анализатора ИВА-3 в отдельных пробах

11.2.1 Измерение АС в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 7,3 см³ (при определении меди), 8,8 см³ (при определении свинца) или 5,8 см³ (при определении кадмия) 0,3%-ного раствора соляной кислоты и 0,2 см³ раствора нитрата ртути.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики ячейки заполняют 0,3%-ным раствором соляной кислоты. Графитовый электрод, механически очищенный на фильтровальной бумаге, опускают в электролизер. Платиновый и насыщенный хлорсеребряный электроды, служащие вспомогательным и электродом сравнения, опускают во вспомогательные емкости. Электролизер и вспомогательные емкости соединяют электролитическими мостиками. Проводят электролиз при потенциале минус 0,9 В, минус 1,0 В или минус 1,1 В при определении меди, свинца и кадмия соответственно и перемешивании в течение 1 мин. АС фонового электролита регистрируют в стадии электрорастворения полученного на рабочем электроде осадка при скорости изменения потенциала 0,4 В/с и конечном потенциале 0,1 В. Для расчетов используют среднее значение трех измерений АС.

11.2.2 Измерение АС меди, свинца или кадмия в пробах

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят последовательно 2,5 см³ (при определении меди), 1,0 см³ (при определении свинца) или 4,0 см³ (при

определении кадмия) анализируемой пробы обработанной в соответствии с 10.4.2 или 10.4.3, и две добавки градуировочных растворов Cu(II), Pb(II) или Cd(II) в соответствии с рекомендациями таблицы 2. Последовательно регистрируют величину АС каждого анализируемого раствора 3 раза в условиях, аналогичных 11.2.1. Для расчетов используют среднее значение трех измерений АС.

11.3 Выполнение измерений массовой концентрации меди с использованием полярографа ПУ-1

11.3.1 Измерение АС в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 7,7 см³ (или 8,7 см³) 0,3 см³* раствора соляной кислоты и 0,3 см³ раствора нитрата ртути.

* Текст соответствует оригиналу. - Примечание изготовителя базы данных.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики заполняют 0,3%-ным раствором соляной кислоты. Графитовый электрод, механически очищенный на фильтровальной бумаге до устранения видимых царапин, опускают в электролизер. Насыщенный хлорсеребряный и платиновый электроды, служащие электродом сравнения и вспомогательным, опускают во вспомогательные емкости. Электролизер и вспомогательные емкости соединяют электролитическими мостиками. На полярографе ПУ-1 устанавливают диапазон тока 0,5·10, дифференцирование +10, амплитуду анодной развертки 1,3 В, вид полярограммы - постоянно-токовая, скорость изменения линейной развертки потенциала 0,10 В/с. Включают магнитную мешалку и проводят электролиз при потенциале минус 1,2 В относительно хлорсеребряного электрода в течение 1 мин. Затем отключают магнитную мешалку и через 30 с регистрируют АС фонового электролита в стадии электрорастворения. АС фонового электролита регистрируют 3 раза. Для расчетов используют среднее значение трех измерений. Далее включают магнитную мешалку и проводят электрохимическую регенерацию поверхности рабочего электрода.

11.3.2 Измерение АС в пробе

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят последовательно 2,0 см³ анализируемой пробы (или 1,0 см³, если концентрация меди превышает 10 мкг/дм³ (общий объем раствора в электролизере должен быть при этом 10,0 см³) и две добавки градуировочного раствора Cu(II) в соответствии с рекомендациями таблицы 2. Последовательно регистрируют величину АС каждого анализируемого раствора 3 раза в условиях, аналогичных 11.3.1. Для расчетов используют среднее значение трех измерений АС.

11.4 Выполнение измерений массовой концентрации свинца с использованием полярографа ПУ-1

11.4.1 Измерение АС в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 8,7 см³ 0,3%-ного раствора соляной кислоты и 0,3 см³ раствора нитрата ртути.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики заполняют 0,3%-ным раствором соляной кислоты. Графитовый электрод, механически очищенный на фильтровальной бумаге до устранения видимых царапин, опускают в электролизер. Насыщенный хлорсеребряный и платиновый электроды, служащие электродом сравнения и вспомогательным, опускают во вспомогательные емкости.

Электролизер и вспомогательные емкости соединяют электролитическими мостиками. На полярографе ПУ-1 устанавливают диапазон тока 0,5·10, дифференцирование +10, амплитуду анодной развертки 1,2 В, вид полярографии - постоянно-токовая, скорость изменения линейной развертки потенциала 0,10 В/с. Включают магнитную мешалку и проводят электролиз при потенциале минус 1,1 В относительно хлорсеребряного электрода в течение 1-2 мин. Затем отключают магнитную мешалку и через 30 с регистрируют АС фонового электролита в стадии электрорастворения. АС фонового электролита регистрируют 3 раза. Для расчетов используют среднее значение трех измерений. Далее включают магнитную мешалку и проводят электрохимическую регенерацию поверхности рабочего электрода.

11.4.2 Измерение АС в пробе

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят последовательно 1,0 см³ анализируемой пробы и две добавки градуировочного раствора Pb(II) в соответствии с рекомендациями таблицы 2. Последовательно регистрируют величину АС каждого анализируемого раствора 3 раза в условиях, аналогичных 11.4.1. Для расчетов используют среднее значение трех измерений АС.

11.5 Выполнение измерений массовой концентрации кадмия с использованием полярографа ПУ-1

11.5.1 Измерение АС в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 3,6 см³ тридистиллированной воды, 0,2 см³ концентрированной соляной кислоты и 0,2 см³ раствора нитрата ртути.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики заполняют 0,3%-ным раствором соляной кислоты. Графитовый электрод, механически очищенный на фильтровальной бумаге до устранения видимых царапин, опускают в электролизер.

Насыщенный хлорсеребряный и платиновый электроды, служащие электродом сравнения и вспомогательным, опускают во вспомогательные емкости. Электролизер и вспомогательные емкости соединяют электролитическими мостиками. На полярографе ПУ-1 устанавливают диапазон тока 0,5х1000, амплитуду анодной развертки 1,2 В, вид полярографии - переменнo-токовая с прямоугольной формой напряжения, скорость изменения линейной развертки потенциала 70 мВ/с, амплитуда модуляции переменного тока 40 мВ. Включают магнитную мешалку и проводят электролиз при потенциале -1,1 В относительно хлорсеребряного электрода в течение 1-5 мин. Затем отключают магнитную мешалку и через 30 с регистрируют АС фонового электролита в стадии электрорастворения. Далее включают магнитную мешалку и проводят электрохимическую регенерацию поверхности рабочего электрода. Для расчетов используют среднее значение 3-х измерений АС.

11.5.2 Измерение АС в пробе

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят последовательно 6,0 см³ анализируемой пробы и две добавки градуировочного раствора Cd(II) в соответствии с рекомендациями таблицы 2. Последовательно регистрируют величину АС каждого анализируемого раствора 3 раза в условиях, аналогичных 11.5.1. Для расчетов используют среднее значение трех измерений АС.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Вычисление результатов измерений массовой концентрации меди и свинца

Для расчета концентраций меди и свинца в анализируемой пробе строят графики зависимости величины АС от объема введенных в электролизер рабочих растворов сульфата меди и нитрата свинца. По оси абсцисс откладывают объем введенных в электролизер добавок рабочих растворов Cu(II) и Pb(II) $V_{\text{град. р-ра Me, см}^3}$, а по оси ординат величину АС, мм, соответствующую исходной пробе воды и пробе с первой и второй добавками определяемого металла за вычетом значения АС фонового электролита (рисунок 4).

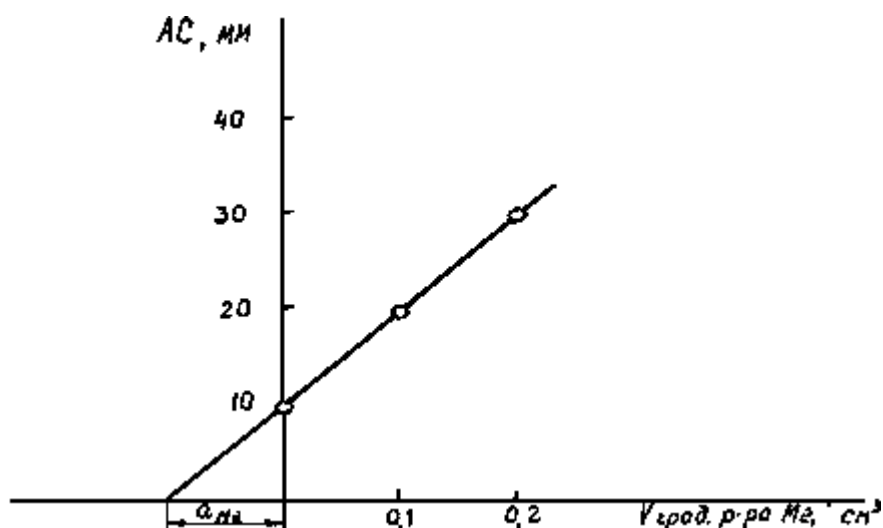


Рисунок 4 - Зависимость аналитического сигнала от объема введенных в электролизер градуировочных растворов Cu(II) и Pb(II)

Из полученных зависимостей находят графически величину отрезка " α ", отсекаемого на оси абсцисс и характеризующего содержание определяемого металла в анализируемой пробе.

Массовые концентрации меди и свинца в анализируемой пробе воды X , мкг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{\alpha_{Me} \cdot C \cdot 1000}{V} + C_0, \quad (1)$$

где α_{Me} - величина отрезка, найденная из графиков зависимостей АС от введенного объема градуировочных растворов сульфата меди и нитрата свинца, см³;

C - концентрация меди и свинца в градуировочных растворах, используемых для

добавок, мкг/см^3 ;

V - объем пробы воды, взятый для анализа, см^3 ;

C_o - поправка, компенсирующая систематическую погрешность (таблица 4).

Таблица 4 - Значения поправок C_o для разных вариантов выполнения измерений

Вариант выполнения измерений	Определяемый металл	Диапазон измеряемых концентраций, мкг/дм^3	Значение поправки C_o , мкг/дм^3
Измерение на анализаторе ИВА-3 из одной пробы	Медь	1,0-5,0	-0,3
		св. 5,0 - 15,0	0
		св. 15,0 - 30,0	+1,2
	Свинец	2,0-10,0	0
		св. 10,0 - 25,0	+1,0
Измерение на анализаторе ИВА-3 в отдельной пробе	Медь	0,5-30,0	0
	Свинец	2,0-12,0	0
Измерение на полярографе ПУ-1	Медь	2,0-5,0	- 0,2
		св. 5,0 - 30,0	0
	Свинец	2,0-20,0	0

12.2 Вычисление результатов измерений массовой концентрации кадмия

Для расчета концентрации кадмия в анализируемой пробе при выполнении измерений на полярографе ПУ-1 или в отдельной пробе на анализаторе ИВА-3 строят графики зависимости величины АС от объема введенных в электролизер рабочих растворов сульфата кадмия.

По оси абсцисс откладывают объем введенных в электролизер добавок рабочих растворов Cd(II) в см^3 , а по оси ординат - величину АС в мм, соответствующую исходной пробе воды и пробе с первой и второй добавками определяемого металла за вычетом значения АС фонового электролита (рисунок 4).

Из полученных зависимостей находят графически величину отрезка " α ", отсекаемого на оси абсцисс и характеризующего содержание кадмия в анализируемой пробе.

Массовую концентрацию кадмия в анализируемой пробе воды вычисляют по формулам

- при измерении на ПУ-1

$$X = \frac{1,2 \cdot \alpha_{Me} \cdot C \cdot 1000}{V}, \quad (2)$$

- при измерении на ИВА-3

$$X = \frac{\alpha_{Me} \cdot C \cdot 1000}{V}, \quad (3)$$

где X - массовая концентрация кадмия в анализируемой пробе воды, мкг/дм³;

1,2 - коэффициент, компенсирующий систематическую погрешность;

α_{Me} - величина отрезка, найденная из графиков зависимостей АС от введенного объема градуировочных растворов сульфата кадмия, см³;

C - концентрация кадмия в градуировочных растворах, используемых для добавок, мкг/см³;

V - объем пробы воды, взятый для анализа, см³.

Для расчета концентрации кадмия в анализируемой пробе при выполнении измерений на анализаторе ИВА-3 из одной пробы с медью и свинцом строят графики зависимости величины АС от концентрации Cd(II) в электролизере.

По оси абсцисс откладывают концентрации Cd(II) в электролизере в соответствии с величиной введенных в него добавок рабочего раствора в мкг/дм³ (таблица 3), а по оси ординат - величину АС в мм, соответствующую пробе воды и пробе с первой и второй добавками кадмия за вычетом значения АС фоновое электролита (рисунок 5).

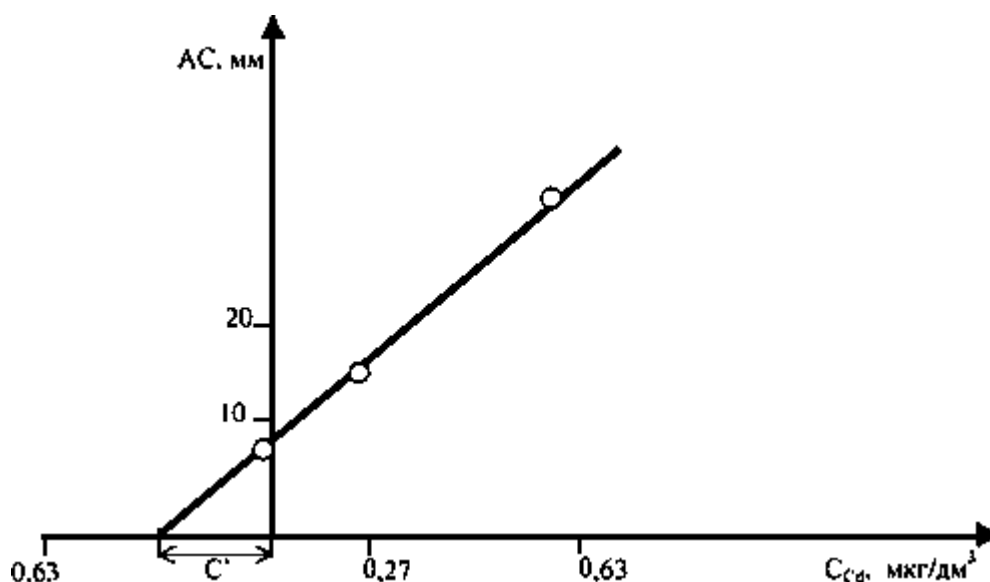


Рисунок 5 - Зависимость аналитического сигнала от концентрации Cd (II) в растворе электрохимической ячейки

Из полученных зависимостей находят графически величину отрезка " α_{Me} ", отсекаемого на оси абсцисс и характеризующего концентрацию кадмия в анализируемом растворе.

Массовую концентрацию кадмия в анализируемой пробе воды X , мкг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = 3,6 \cdot C', \quad (4)$$

где 3,6 - коэффициент, учитывающий разбавление пробы в процессе анализа;

C' - величина отрезка, найденная из графиков зависимостей АС от концентрации кадмия в электролизере, мкг/дм³.

Если для устранения мешающего влияния органических веществ применяли электрохимическую обработку пробы, в результат, рассчитанный по формулам (1-4), следует ввести поправку на разбавление пробы - умножить на коэффициент $20/15,5=1,29$.

12.3 Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (5)$$

где $\bar{X}$ - среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости $r(2,77 \sigma_r)$. Значения σ_r приведены в таблице 1. При превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 12.2;

$\pm \Delta$ - характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации ионов меди, свинца и кадмия (таблица 1).

Численные значения результата измерений должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

12.4 Допустимо представлять результат в виде

$$\bar{X} \pm \Delta_{\text{п}} (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_{\text{п}} < \Delta, \quad (6)$$

где $\pm \Delta_{\text{п}}$ - границы характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/дм³.

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_{\text{п}} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{с}}$ последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12.5 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13.1.2 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют анализ в соответствии с разделом 11.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_{\text{к}}$, мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$r_{\text{к}} = |X_1 - X_2|, \quad (7)$$

где X_1 , X_2 - результаты контрольных измерений массовой концентрации металлов, мг/дм³.

13.2.3 Предел повторяемости r_n , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$r_n = 2,77 \sigma_r, \quad (8)$$

где σ_r - показатель повторяемости методики, мг/дм³ (таблица 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_k \leq r_n \quad (9)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (10) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным $3,6 \cdot \sigma_r$. В случае повторного превышения предела повторяемости, поступают в соответствии с разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.3.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

13.3.2 Результат контрольной процедуры K_k , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K_k = |\bar{X}' - \bar{X} - C|, \quad (10)$$

где $\bar{X}'$ - результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого металла в пробе с известной добавкой, мг/дм³;

$\bar{X}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого металла в рабочей пробе, мг/дм³;

C - величина добавки, мг/дм³.

13.3.3 Норматив контроля погрешности K , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{\Delta X})^2 + (\Delta_{\Delta X})^2}, \quad (11)$$

где $\Delta_{\Delta X}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации определяемого металла в пробе с добавкой, мг/дм³;

$\Delta_{\Delta X}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации определяемого металла в рабочей пробе, мг/дм³.

Примечание - Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения

характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{\text{лх}} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{х}}$ и $\Delta_{\text{лх}} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{х}}$.

13.3.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_{\text{к}}| \leq K, \quad (12)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (13)* контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (13)*, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

* Номер соответствует оригиналу. - Примечание изготовителя базы данных.

13.4 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2,77\sigma_R. \quad (13)$$

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6 или МИ 2881.

Примечание - Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ "ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ"

344090, г. Ростов-на-Дону пр. Стачки, 198	Факс: (863) 222-44-70 Телефон (863) 222-66-68 E-mail ghi@aaanet.ru
--	---

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 20.24-2005 об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений массовой концентрации меди, свинца и кадмия в поверхностных водах суши инверсионным вольтамперометрическим методом

разработанная ГУ "Гидрохимический институт" (ГУ ГХИ)

и регламентированная РД 52.24.371-2007

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 с изменениями 2002 г.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований

В результате аттестации МВИ установлено:

1. МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих ($P = 0,95$)

Металл	Диапазон измерений массовых концентраций X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (средне-квадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (средне-квадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности при вероятности $P = 0,95$) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности при вероятности $P = 0,95$) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
Измерение с использованием анализатора ИВА-3 (из одной пробы)					
Медь	От 1,0 до 25,0 включ.	$0,2 + 0,045X$	$0,3 + 0,087X$	$0,2 + 0,056X$	$0,7 + 0,18X$
	Св. 25,0 до 30,0 включ.	1,4	2,4	1,8	5,3
Свинец	Св. 2,0 до 7,0 включ.	$0,1 + 0,07X$	$0,2 + 0,12X$	0,8	$0,6 + 0,22X$
	Св. 7,0 до 12,0 включ.	$0,1 + 0,07X$	$0,2 + 0,12X$	1,1	$0,6 + 0,22X$
	Св. 12,0 до 25,0 включ.	0,9	1,6	1,1	3,4

Кадмий	От 0,5 до 4,0 включ.	0,1 + 0,1X	0,1 + 0,17X	0,10X	0,1 + 0,35X
	св. 4,0 до 10,0 включ	0,4	0,7	0,6	1,5
Измерение с использованием анализатора ИВА-3 (в отдельной пробе)					
Медь	От 0,5 до 30,0 включ.	0,1 + 0,035X	0,1 + 0,059X	0,03X	0,21 + 0,12X
Свинец	От 2,0 до 4,0 включ.	0,11	0,1	0,2	0,2 + 0,09X
	Св. 4,0 до 12,0 включ.	0,03X	0,056X	0,5	0,2 + 0,09X
Кадмий	От 0,10 до 3,00 включ.	0,04X	0,068X	0,033X	0,14X
	Св. 3,00 до 5,00 включ.	0,04X	0,068X	0,48	0,48 + 0,13X
Измерение с использованием полярографа ПУ-1					
Медь	От 2,0 до 30,0 включ.	0,2 + 0,035X	0,4 + 0,058X	0,24 + 0,041X	0,8 + 0,12X
Свинец	От 2,0 до 10,0 включ.	0,2 + 0,051X	0,3 + 0,092X	0,2 + 0,059X	0,7 + 0,19X
	Св. 10,0 до 14,0 включ.	0,6	1,0	0,8	2,6
	Св. 14,0 до 20,0 включ.	0,6	1,0	0,16X	3,0
Кадмий	От 0,10 до 0,30 включ.	0,1 + 0,03X	0,01 + 0,048X	0,02	0,04

Св. 0,30 до 1,00 включ.	$0,1 + 0,03X$	$0,01 + 0,048X$	$- 0,02 + 0,16X$	$0,04 + 0,12X$
Св. 1,00 до 3,00 включ.	$0,1 + 0,03X$	$0,01 + 0,048X$	0,13	$0,04 + 0,12X$

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности $P = 0,95$

Метал л	Диапазон измерений массовых концентраци й, X , мкг/дм ³	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мкг/дм ³	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, при вероятности $P = 0,95$), R , мкг/дм ³
Измерение с использованием анализатора ИВА-3 (из одной пробы)			
Медь	От 1,0 до 25,0 включ.	$0,6 + 0,12X$	$0,8 + 0,024X$
	Св. 25,0 до 30,0 включ.	3,9	6,6
Свинец	Св. 2,0 до 7,0 включ.	$0,3 + 0,19X$	$0,5 + 0,33X$
	Св. 7,0 до 12,0 включ.	$0,3 + 0,19X$	$0,5 + 0,33X$
	Св. 12,0 до 25,0 включ.	2,5	4,4

Кадмий	От 0,5 до 4,0 включ.	$0,3 + 0,3X$	$0,3 + 0,47X$
	св. 4,0 до 10,0 включ.	1,1	1,9
Измерение с использованием анализатора ИВА-3 (в отдельной пробе)			
Медь	От 0,5 до 30,0 включ.	$0,2 + 0,097X$	$0,2 + 0,16X$
Свинец	От 2,0 до 4,0 включ.	0,2	0,3
	св. 4,0 до 12,0 включ.	0,083	$0,16X$
Кадмий	От 0,10 до 3,00 включ.	$0,11X$	$0,19X$
	св. 3,00 до 5,00 включ.	$0,11X$	$0,19X$
Измерение с использованием полярографа ПУ-1			
Медь	От 2,0 до 30,0 включ.	$0,6 + 0,097X$	$1,1 + 0,16X$
Свинец	От 2,0 до 10,0 включ.	$0,6 + 0,141X$	$0,8 + 0,26C$
	св. 10,0 до 14,0 включ.	1,7	2,7
	св. 14,0 до 20,0 включ.	1,7	2,7
Кадмий	От 0,10 до 0,30 включ.	$0,03 + 0,83X$	$0,03 + 0,13X$
	св. 0,30	$0,03 + 0,83X$	$0,03 + 0,13X$

	до 1,00 включ.		
	св. 1,00 до 3,00 включ.	$0,03 + 0,83X$	$0,03 + 0,13X$

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрिलाбораторной прецизионности, погрешности).

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Дата выдачи свидетельства 15 ноября 2005 г.

Главный метролог ГУ ГХИ

А.А.Назарова

Электронный текст документа

подготовлен ЗАО "Кодекс" и сверен по:

/ Федеральная служба по гидрометеорологии

и мониторингу окружающей среды. - Ростов-на-Дону: Гидрохимический институт, 2007