

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МЫШЬЯКА В ВОДАХ. 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

* Текст соответствует оригиналу. - Примечание изготовителя базы данных.

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

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 13.03.2007 г.

5 АТТЕСТОВАН ГУ "Гидрохимический институт", свидетельство об аттестации N 29.24-2005 от 31.07.2006 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ "НПО "Тайфун" за номером РД 52.24.378-2006 от 30.03.2007 г.

7 ВЗАМЕН РД 52.24.378-95 "Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации мышьяка в водах инверсионным вольтамперометрическим методом"

Введение

Естественными источниками поступления мышьяка в водную среду являются процессы выщелачивания соединений мышьяка из минералов. Некоторое количество мышьяка поступает из почв, а также в результате разложения растительных и животных организмов. В незагрязненных речных водах мышьяк находится в микрограммовых концентрациях.

В поверхностных водах суши соединения мышьяка находятся в растворенном и взвешенном состоянии. Во взвеси преобладают сорбированные соединения мышьяка. В растворенном состоянии мышьяк встречается в трехвалентной и пятивалентной форме, главным образом в виде анионов H_2AsO_3^- и H_2AsO_4^- .

Антропогенное загрязнение водных объектов соединениями мышьяка обусловлено их выносом со сточными водами обогатительных фабрик, кожевенных заводов, предприятий, производящих инсектициды и пестициды.

Мышьяк оказывает токсическое воздействие на гидробионты и человека, поэтому его содержание в поверхностных водах суши нормируется. Предельно допустимая

концентрация ПДК растворенных форм мышьяка в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения и рыбохозяйственных водоемов составляет 0,05 мг/дм³.

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее - методика) массовой концентрации растворенных форм мышьяка в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,01 до 0,1 мг/дм³ инверсионным вольтамперометрическим методом. При анализе проб воды с массовой концентрацией мышьяка, превышающей 0,1 мг/дм³, необходимо соответствующее 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 приведенные* в разделе 4.

* Текст соответствует оригиналу. - Примечание изготовителя базы данных.

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)

Диапазон измерений массовых концентраций мышьяка, 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 Р = 0,95) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности и при вероятности Р = 0,95) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
От 10,0 до 100,0 включ.	$0,2+0,06 \cdot X$	$0,2+0,12 \cdot X$	$0,7+0,06 \cdot X$	$0,7+0,24 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией мышьяка свыше 0,1 мкг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ - погрешность измерения концентрации мышьяка в разбавленной пробе; η - степень разбавления.

Предел обнаружения мышьяка инверсионным вольтамперометрическим методом - 5 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 Полярограф ПУ-1, 5 М2.840.016 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-4,6 4.115.00.003.016 ПС.

4.1.5 Насыщенные хлорсеребряные электроды (электроды сравнения) типа ЭВЛ-1МЗ - 2 шт.

4.1.6 Электрод платиновый проволочный (диаметр 0,3 мм, длина 5 мм), впаянный в стеклянную трубку

- 1 шт.

4.1.7 Электрод графитовый (рабочий электрод) ГГЭ, тип-IV производства НПВП "ИВА" - 1 шт.

4.1.8 Электрод платиновый сетчатый по ГОСТ 6563-75 - 1 шт.

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

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

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

4.1.12 Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов мышьяка ГСО 7264-96 (далее ГСО).

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

50 см³ - 3 шт.

100 см³ - 2 шт.

200 см³ - 1 шт.

1000 см³ - 1 шт.

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

0,1 см³ - 1 шт

1 см³ - 5 шт.

2 см³ - 1 шт.

5 см³ - 2 шт.

10 см³ - 4 шт.

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

100 см³ - 2 шт.

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

100 см³ - 2 шт.

200 см³ - 3 шт.

500 см³ - 3 шт.

4.1.16 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 - 2 шт.

4.1.17 Мешалка магнитная ММ-3М

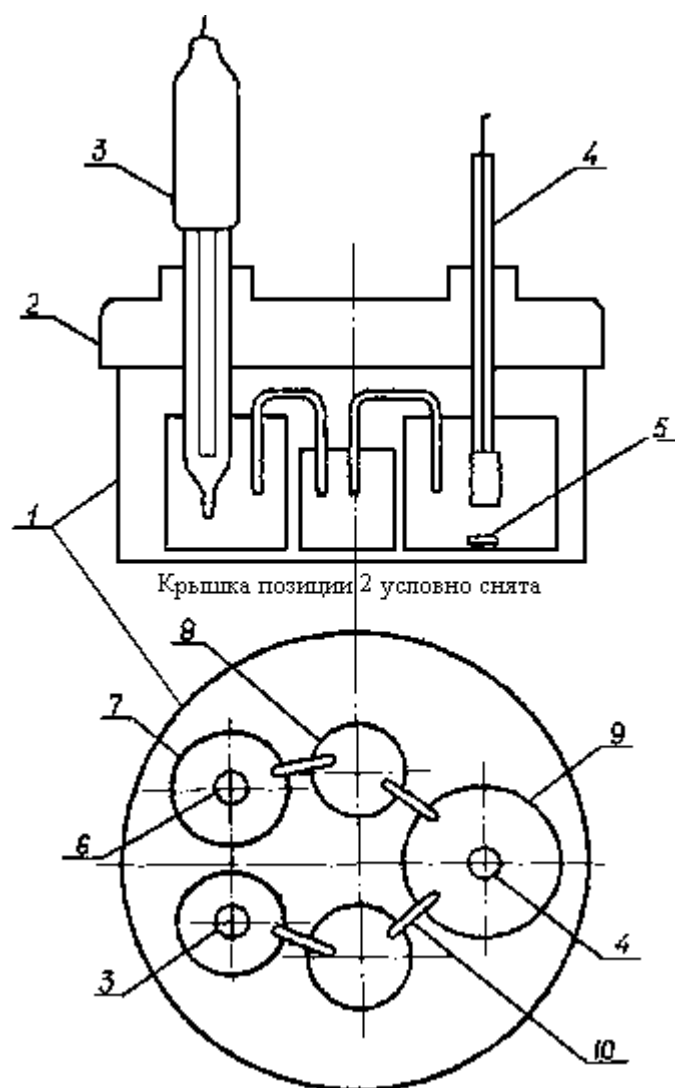
4.1.18 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

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

4.1.20 Аппарат для бидистилляции воды стеклянный с шлифованными соединениями.

4.1.21 Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

4.1.22 Электрохимическая ячейка закрытого типа, включающая 4 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 $\varnothing$ мм 30*; 10 - мостик (4 шт.)

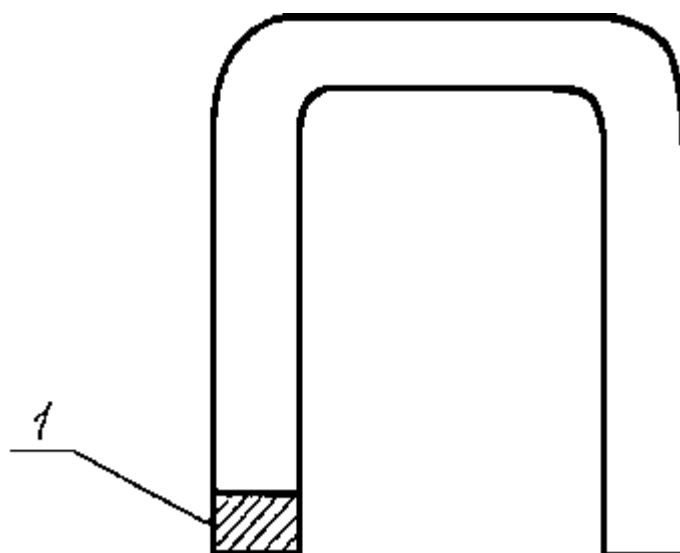
* Текст соответствует оригиналу. - Примечание изготовителя базы данных.

Рисунок 1 - Электрохимическая ячейка

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

* Текст соответствует оригиналу. - Примечание изготовителя базы данных.

4.1.24 Электролитический мостик с фильтром Шотта (рисунок 2).



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

Рисунок 2 - Электролитический мостик с пористым фильтром

4.1.25 Мешалка магнитная стеклянная (длина 5-7 мм, диаметр 2-3 мм).

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

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

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

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

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

4.2.5 Иодид калия по ТУ 6-09-3909-75, ос.ч.

4.2.6 Аскорбиновая кислота по ГОСТ 4815, ч.д.а., или фармакопейная.

4.2.7 Этиловый спирт по ТУ 1911-39-09, ректификованный.

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

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

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

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

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

4.2.13 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.14 Вода бидистиллированная.

4.2.15 Вода тридистиллированная.

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 путем восстановления ионов As(III) на рабочем электроде с последующей регистрацией величины максимального катодного тока при электрорастворении осадка. Рабочий электрод формируется путем электроосаждения ртути из разбавленных растворов ее соли на поверхности графитового диска площадью 0,03 см².

Величина аналитического сигнала (АС), регистрируемого при электрорастворении осадка, функционально зависит от концентрации ионов мышьяка в анализируемом растворе.

Определению мешают находящиеся в водах органические соединения природного и антропогенного происхождения, которые связывают As(III) в комплексы различной прочности. Для нахождения суммарного содержания растворенных форм мышьяка следует разрушить эти комплексы, что достигается УФ-облучением подкисленных проб воды.

Определению также мешают ионы меди. При соотношении концентраций As(III):Cu(II)=1:20 на вольтамперограмме отсутствует волна, характеризующая наличие в исследуемой пробе ионов As(III). Это влияние устраняют электрохимической обработкой проб перед анализом.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы.

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 государственных 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 предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

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 анализа.

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

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

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. Пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1%-ном растворе соляной кислоты и двухкратным 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 10 см^3 на 1 дм^3 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/дм^3

В мерную колбу вместимостью 250 см^3 , содержащую 50 см^3 тридистиллированной воды количественно переносят $0,4270\text{ г}$ нитрата ртути ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и $0,5\text{ см}^3$ 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 см^3 тридистиллированной воды добавляют при перемешивании 200 см^3 концентрированной соляной кислоты. Хранят в плотно закрытой посуде.

10.1.3 Раствор соляной кислоты, 4,5%-ный

К 200 см^3 тридистиллированной воды добавляют 25 см^3 концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Хранят в плотно закрытой посуде.

10.1.4 Иодид калия, насыщенный раствор

В 100 см^3 тридистиллированной воды растворяют $144,5\text{ г}$ иодида калия. Хранят в

склянке из темного стекла не более 1 мес.

10.1.5 Раствор аскорбиновой кислоты, 2%-ный

В 25 см³ тридистиллированной воды растворяют 0,5 г аскорбиновой кислоты. Хранят в склянке из темного стекла не более 7 дней.

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, 10%-ный

В 50 см³ тридистиллированной воды растворяют 5 г гидроксида натрия. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

10.1.8 Раствор гидроксида натрия, 4%-ный

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

10.1.9 Раствор перманганата калия, 10%

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

10.1.10 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.

10.1.11 Тридистиллированная вода

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

10.1.12 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

Градуировочные растворы, аттестованные по процедуре приготовления, готовят из ГСО путем разбавления исходного раствора в соответствии с инструкцией по его применению.

Массовая концентрация ионов мышьяка в рабочем градуировочном растворе должна

составлять 1 мг/дм³.

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

10.3 Требования к проведению измерений

10.3.1 Для создания ртутно-графитового электрода (РГЭ) в режиме *in situ* осаждают ртуть на графитовом электроде при потенциале, равном минус 0,9 В.

10.3.2 Ионы As(III) концентрируют на РГЭ при потенциале от минус 0,30 до минус 0,40 В. АС регистрируют при катодной развертке потенциала. Потенциал максимума катодного тока электро растворения осадка равен (минус 0,56±0,02) В. Амплитуда развертки составляет 0,53 В.

10.3.3 Чистоту применяемой посуды и реактивов контролируют проведением измерения АС фонового электролита (холостой опыт). Оптимальными являются такое качество реактивов и чистота посуды, когда обеспечивается АС фонового электролита, равный или близкий к нулю. В противном случае устанавливают причину загрязнения и устраняют ее.

10.3.4 Для получения достоверного результата регистрируют не менее измерений* АС электрохимического растворения мышьяка и для одной точки графика берут среднее значение АС.

* Текст соответствует оригиналу. - Примечание изготовителя базы данных.

10.3.5 После каждого измерения АС необходимо отполировать торец электрода о фильтровальную бумагу и смочить его в этиловом спирте.

10.3.6 Измерения АС фонового электролита, исследуемой пробы и пробы с добавками проводят при одной и той же чувствительности потенциометра.

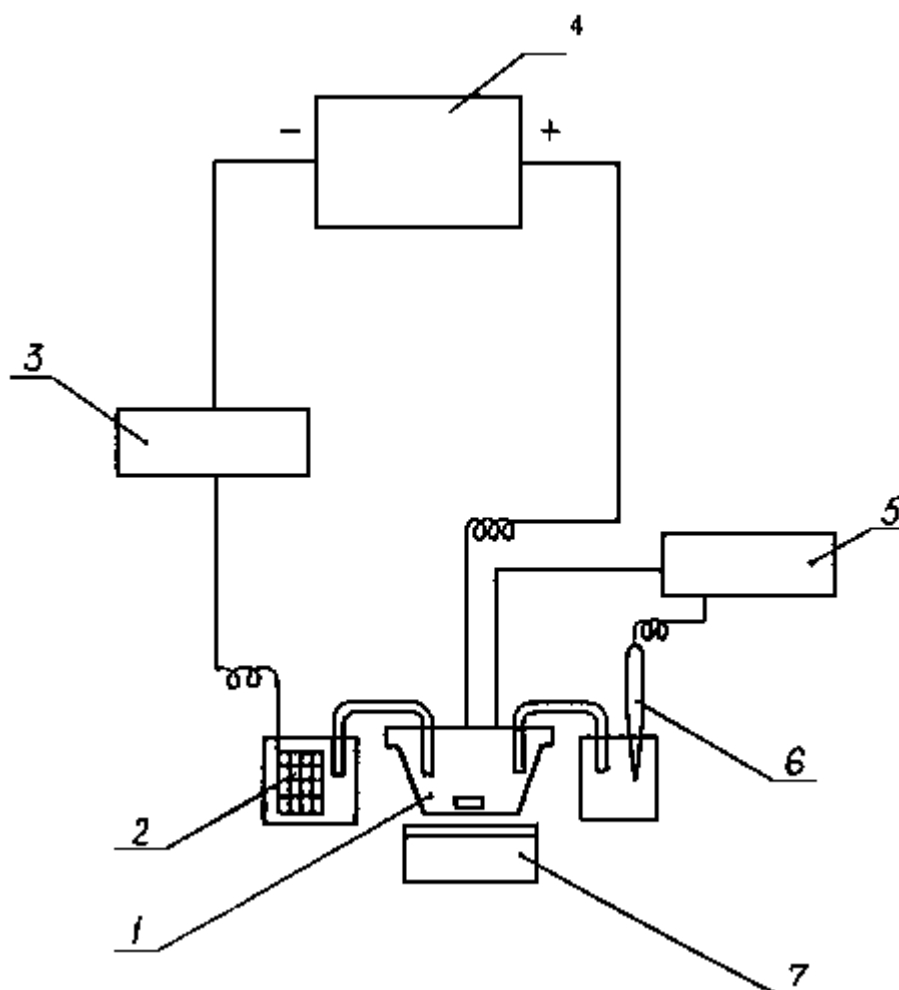
10.4 Устранение мешающего влияния органических веществ

10.4.1 Разрушение органической матрицы пробы УФ-облучением

В кварцевую пробирку устройства для УФ-облучения помещают 20 см³ анализируемой воды, подготовленной в соответствии с 10.4, 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 мышьяка и останавливаются на минимальном времени, при котором содержание мышьяка не увеличивается.

10.4.2 Электрохимическое разрушение 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 тигель из стеклоглерода помещают 10 см³ анализируемой пробы, приливают 1,5 см³ раствора соляной кислоты 1:1. Вспомогательный электрод и электрод сравнения помещают во вспомогательные емкости, заполненные 4,5%-ным раствором соляной кислоты. Проводят стадию анодной поляризации тигля при потенциале +1,3 В в течение 15 мин при интенсивном перемешивании раствора. Добавляют в обрабатываемую пробу 0,3 см³ раствора нитрата ртути, после чего в течение 15 мин тигель катодно поляризуют при потенциале минус 1,1 В в перемешиваемом растворе.

После окончания электролиза весь раствор из тигля переносят в кварцевый электролизер электрохимической ячейки, вносят 3,5 см³ раствора соляной кислоты 1:1, 0,4 см³ раствора аскорбиновой кислоты, 1 см³ насыщенного раствора иодида калия и 0,3 см³ раствора нитрата ртути. Доводят объем раствора тридистиллированной водой до 20 см³ и проводят определение согласно 11.3.

11 Выполнение измерений

11.1 Измерение АС в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 13,3 см³ тридистиллированной воды, приливают 5,0 см³ раствора соляной кислоты 1:1, 0,4 см³ раствора аскорбиновой кислоты, 1 см³ насыщенного раствора иодида калия и 0,3 см³ раствора нитрата ртути.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики ячейки заполняют 4,5%-ным раствором соляной кислоты. Графитовый электрод, механически очищенный о фильтровальную бумагу и смоченный в этиловом спирте, 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 следующие режимы: диапазон тока 0,5х10, дифференцирование +10, вид полярографии - постоянно-токовая, амплитуда развертки 0,53 В, скорость развертки потенциала 30 мВ/с.

Проводят электролиз при перемешивании раствора и потенциале 0,9 В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода в течение 1 мин, затем при потенциале от минус 0,30 В до минус 0,40 В включительно в течение 3 мин. После успокоения раствора в течение 30 с регистрируют АС фонового электролита в стадии электрорастворения.

11.2 Измерение АС в фоновом электролите с добавками

В электролизер последовательно вводят две добавки по 0,1 см³ градуировочного раствора с концентрацией As(III) 0,5 мкг/см³. Последовательно регистрируют величину АС каждого анализируемого раствора 3 раза в условиях, аналогичных 11.1. Для расчета используют среднее значение трех измерений АС.

Выполнение процедур, описанных в 11.1 и 11.2, осуществляют при замене раствора одного или более реактивов, используемых в определении.

11.3 Измерение АС в пробе

Пробу, подготовленную в соответствии с 10.4, помещают в электролизер электрохимической ячейки. Для полного восстановления As(V) до As(III) раствор в ячейке перемешивают 15-20 мин и выполняют измерения АС согласно 11.1.

11.4 Измерение АС в пробе с добавками

В электролизер последовательно вводят две добавки по 0,1 см³ градуировочного раствора с концентрацией As(III) 1 мкг/см³. Последовательно регистрируют величину АС каждого анализируемого раствора 3 раза в условиях, аналогичных 11.1. Для расчета используют среднее значение трех измерений АС.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Для расчета концентраций мышьяка в фоновом электролите и анализируемой

пробе строят графики зависимости величины АС от концентрации введенного в электролизер рабочего раствора As(III).

По оси абсцисс откладывают концентрации As(III) в электролизере в соответствии с величиной введенных в него добавок рабочего раствора в мкг/дм^3 , а по оси ординат - величину АС в мм, соответствующую фоновому электролиту, фоновому электролиту с первой и второй добавками мышьяка; пробе воды и пробе с первой и второй добавками мышьяка (рисунок 4).

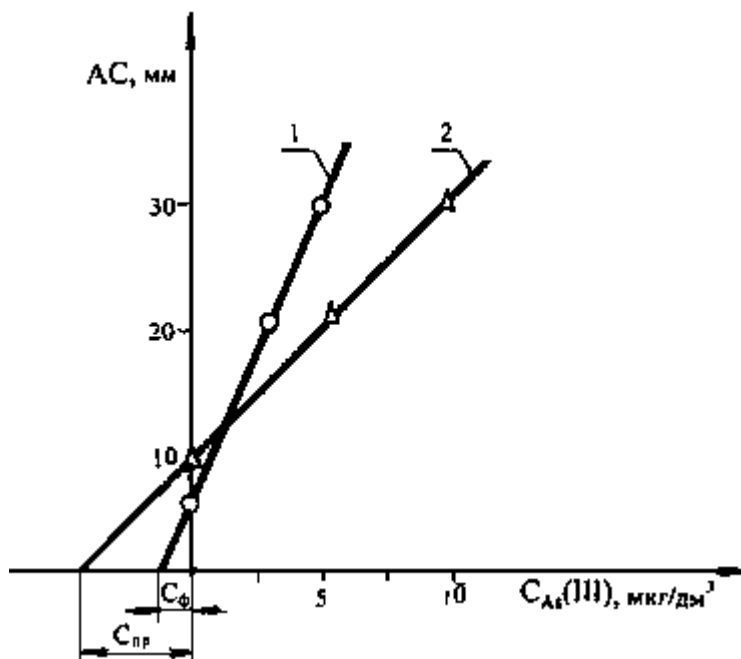


Рисунок 4 - Зависимость аналитического сигнала от концентрации As(III) в растворе электрохимической ячейки

1 - фоновый электролит, 2 - анализируемая проба

Концентрация мышьяка в фоновом электролите C , мкг/дм^3 , соответствует величине отрезка "а", найденного из графика зависимости АС от концентрации введенного в электролизер градуировочного раствора As(III).

Из полученных зависимостей находят графически величину отрезков "а", отсекаемых на оси абсцисс и характеризующих содержание мышьяка в анализируемых растворах.

Концентрацию мышьяка в анализируемой пробе X , мкг/дм^3 , вычисляют по формуле

$$X = 2 \cdot C_{пр} - C_{ф}, \quad (1)$$

где $C_{пр}$ - величина отрезка, найденная из графика зависимости АС от концентрации градуировочного раствора As(III) в электрохимической ячейке, мкг/дм^3 (график 2, рис.4);

2 - коэффициент, учитывающий разбавление проб;

$C_{ф}$ - содержание мышьяка в фоновом электролите, мкг/дм^3 .

12.2 Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (2)$$

где Δ - характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации ионов мышьяка (таблица*).

* Текст соответствует оригиналу. - Примечание изготовителя базы данных.

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

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_k , мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$r_k = |X_1 - X_2|, \quad (3)$$

где X_1 , X_2 - результаты контрольных измерений массовой концентрации мышьяка, мкг/дм³.

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

$$r_n = 2,77\sigma_r, \quad (4)$$

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

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_k \leq r_n. \quad (5)$$

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.

* Текст соответствует оригиналу. - Примечание изготовителя базы данных.

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.3.1 Оперативный 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 , мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K_k = |\bar{X}' - \bar{X} - C|, \quad (6)$$

где $\bar{X}'$ - результат контрольного измерения массовой концентрации мышьяка в пробе с известной добавкой,

$\bar{X}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации мышьяка в рабочей пробе, мкг/дм³;

C - величина добавки, мкг/дм³.

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

$$K = \sqrt{(\Delta_{\text{жк}'})^2 + (\Delta_{\text{жк}})^2}, \quad (7)$$

где $\Delta_{\text{жк}'}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации мышьяка в пробе с добавкой, мкг/дм³;

$\Delta_{\text{жк}}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации мышьяка в рабочей пробе, мкг/дм³.

Примечание. Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{\text{жк}'} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{ж}'}$ и $\Delta_{\text{жк}} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{ж}}$.

13.3.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|\kappa_{\kappa}| \leq \kappa, \quad (8)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (8) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (8), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

$$R = 2,77\sigma_R. \quad (9)$$

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 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@aanet.ru
--	---

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 29.24-2005

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений массовой концентрации мышьяка в водах
инверсионным вольтамперометрическим методом

разработанная ГУ "Гидрохимический институт" (ГУ ГХИ)

и регламентированная РД 52.24.378-2007

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 (Р = 0,95)

Диапазон измерений массовой концентрации мышьяка 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 Р = 0,95) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности при вероятности Р = 0,95) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
От 10,0 до 100,0 включ.	$0,2+0,06 \cdot X$	$0,2+0,12 \cdot X$	$0,7+0,06 \cdot X$	$0,7+0,24 \cdot X$

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности Р = 0,95

Диапазон измерений массовой концентрации мышьяка 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
От 10,0 до 100,0 включ.	$0,55 + 0,17 \cdot X$	$0,55 + 0,33 \cdot X$

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 внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

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

Дата выдачи свидетельства 31.07.2006 г.

Главный метролог ГУ ГХИ

А.А.Назарова

Электронный текст документа
подготовлен ЗАО "Кодекс" и сверен по:
/ Росгидромет. - Ростов-на-Дону:
Гидрохимический институт, 2007