
**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)**

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**РД
52.24.516–
2022**

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МЕДИ И ЦИНКА В ВОДАХ
Методика измерений экстракционно-фотометрическим методом
из одной пробы

Ростов-на-Дону
2022

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Ю.А. Андреев, канд. хим. наук (руководитель разработки), О.А. Михайленко (ответственный исполнитель), А.А. Назарова, канд. хим. наук

3 СОГЛАСОВАН:

- с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 26.09.2022;

- с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 22.11.2022

4 УТВЕРЖДЁН И ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 24.11.2022 № 728

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ».

Свидетельство об аттестации методики измерений № 516.RA.RU. 311345–2022 от 30.12.2022

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации ФГБУ «НПО «Тайфун» 23.11.2022.

ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА

РД 52.24.516–2022

Внесена в Федеральный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора, номер ФР.1.31.2023.45129

7 ВЗАМЕН РД 52.24.516–2006 «Массовая концентрация меди и цинка в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом из одной пробы»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2030 год.

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 7 лет

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2022

Право тиражирования и реализации принадлежит ФГБУ «ГХИ»

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Требования к показателям точности измерений	3
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам	4
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства	4
4.2 Реактивы и материалы	6
4.3 Дополнительное оборудование для очистки и регенерации растворителей	7
5 Метод измерений	7
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды	8
7 Требования к квалификации операторов	8
8 Требования к условиям измерений	8
9 Подготовка к выполнению измерений	9
9.1 Отбор и хранение проб	9
9.2 Подготовка вспомогательных устройств и посуды для отбора и хранения проб	9
9.3 Подготовка посуды	10
9.4 Приготовление растворов и реактивов	10
9.5 Приготовление градуировочных растворов	16
9.6 Установление градуировочных зависимостей	17
9.7 Контроль стабильности градуировочной характеристики	17
10 Порядок выполнения измерений	18
10.1 Выполнение измерений массовой концентрации меди	18
10.2 Выполнение измерений массовой концентрации цинка	20
10.3 Выполнение холостого опыта	21
10.4 Мешающие влияния и их устранение	21
11 Обработка результатов измерений	22
12 Оформление результатов измерений	22
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории	23
13.1 Общие положения	23
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости	23
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок	24
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости	25
Приложение А (рекомендуемое) Очистка и регенерация растворителей	26
Приложение Б (рекомендуемое) Очистка реактивов методом изотермической дистилляции	28

Приложение В (рекомендуемое) Перекристаллизация персульфата аммония	29
Приложение Г (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов меди AP1-Cu, AP2-Cu и AP3-Cu для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации меди экстракционно-фотометрическим методом	30
Приложение Д (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов цинка AP1-Zn, AP2-Zn и AP3-Zn для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации цинка экстракционно-фотометрическим методом	36
Библиография	42

Введение

Медь и цинк относятся к довольно распространённым элементам земной коры и входят в состав большого числа минералов. Наиболее часто встречающиеся из них – это халькопирит CuFeS_2 , халькозин (медный блеск) Cu_2S , ковеллин CuS , малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, цинковый шпат ZnCO_3 , сфалерит (цинковая обманка) ZnS , цинкит ZnO .

Основным природным источником поступления меди и цинка в поверхностные воды являются процессы химического выветривания горных пород и минералов, сопровождающиеся их растворением.

Антропогенное загрязнение водных объектов соединениями меди и цинка обусловлено их выносом со сточными водами многих отраслей промышленности, прежде всего горнодобывающих (рудообогатительных), металлургических, химических предприятий. Значительные количества меди могут поступать с сельскохозяйственных угодий, особенно в районах развитого садоводства и виноградарства.

Соединения меди и цинка могут присутствовать в водах в растворённой и взвешенной формах. Соотношение между ними в значительной степени определяется значением pH и составом воды, прежде всего, наличием органических веществ гумусовой природы (гуминовых и фульвокислот), а также других органических соединений, способных образовывать комплексные соединения с данными металлами. Растворённые формы меди и цинка могут быть представлены как гидратированными ионами и гидроксокомплексами типа $[\text{MeOH}]^+$, $[\text{Me}(\text{OH})_2]^0$, $[\text{Me}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Me}(\text{OH})_4]^{2-}$, так и комплексными соединениями с минеральными и органическими веществами вод (преимущественно комплексными соединениями с гуминовыми и фульвокислотами). Для меди характерна очень высокая степень (до 90 %) комплексообразования с гуминовыми и фульвокислотами, поэтому в гумифицированных водах значительная часть её находится в растворённой форме. Комплексы цинка с гуминовыми и фульвокислотами менее прочные, поэтому он в большей степени представлен взвешенными частицами.

Соединения меди могут быть представлены в двух степенях окисления, но в условиях природных вод существуют преимущественно соединения Cu(II) ; Cu(I) может иногда обнаруживаться лишь в виде нерастворимых прочных соединений, например, Cu_2S .

В малозагрязнённых поверхностных водах суши концентрация растворённых форм меди и цинка в большинстве случаев находится в пределах от долей до единиц микрограммов в кубическом дециметре. Более высокие концентрации растворённых форм, можно обнаружить в районах залегания соответствующих руд и при наличии в воде значительного количества гуминовых и фульвокислот.

Как медь, так и цинк являются физиологически активными микроэлементами. Они входят в состав некоторых важнейших ферментов и участвуют в процессах синтеза и обмена белков, жиров, углеводов, однако

повышенные концентрации этих металлов являются токсичными для гидробионтов. В связи с этим содержание меди и цинка в поверхностных водах суши нормируется. Предельно допустимая концентрация растворённых форм меди в воде подземных и поверхностных водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 1,0 мг/дм³, цинка – 5,0 мг/дм³, а в воде рыбохозяйственного значения для меди 0,001 мг/дм³, цинка – 0,01 мг/дм³.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МЕДИ И ЦИНКА В ВОДАХ Методика измерений экстракционно-фотометрическим методом из одной пробы

Дата введения – 2024–03–01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации меди и цинка в пробах природных и очищенных сточных вод экстракционно-фотометрическим методом из одной пробы в диапазоне от 2,0 до 80,0 мкг/дм³.

Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы нормативные ссылки на следующие нормативные документы:

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 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 61–75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 195–77 Реактивы. Натрий сернистоокислый. Технические условия

ГОСТ 199–78 Реактивы. Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 1027–67 Реактивы. Свинец (II) уксуснокислый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 1770–74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118–77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

- ГОСТ 3760–79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия
- ГОСТ 4165–78 Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия
- ГОСТ 4204–77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия
- ГОСТ 4220–75 Реактивы. Калий двуххромовокислый. Технические условия
- ГОСТ 4461–77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия
- ГОСТ 4530–76 Реактивы. Кальций углекислый. Технические условия
- ГОСТ 5456–79 Реактивы. Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия
- ГОСТ 5845–79 Реактивы. Калий-натрий виннокислый 4-водный. Технические условия
- ГОСТ 8864–71 Реактивы. Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат 3-водный. Технические условия
- ГОСТ 9147–80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия
- ГОСТ 14919–83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия
- ГОСТ 20015–88 Хлороформ. Технические условия
- ГОСТ 20288–74 Реактивы. Углерод четырёххлористый. Технические условия
- ГОСТ 20478–75 Реактивы. Аммоний надсернокислый. Технические условия
- ГОСТ 22056–76 Трубки электроизоляционные из фторопласта 4Д и 4ДМ. Технические условия
- ГОСТ 24147–80 Аммиак водный особой чистоты. Технические условия
- ГОСТ 25336–82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
- ГОСТ 27068–86 Реактивы. Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный. Технические условия
- ГОСТ 28498–90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний
- ГОСТ 29169–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой
- ГОСТ 29227–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
- ГОСТ OIML R 76-1–2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания
- ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания
- ГОСТ Р 58144–2018 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ Р 59024–2020 Вода. Общие требования к отбору проб

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

МИ 2881–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

Примечание — При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных нормативных документов:

- стандартов – в информационной системе общего пользования – на официальном сайте федерального органа исполнительной власти в сфере стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячно издаваемого информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год;

- нормативных документов по метрологии (МИ) – по ежегодно издаваемому «Перечню нормативных документов в области метрологии», опубликованному по состоянию на 1 января текущего года.

Если ссылочный нормативный документ заменён (изменён), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться заменённым (изменённым) нормативным документом. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учётом всех внесённых в него изменений. Если заменён ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если ссылочный нормативный документ отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведённых в таблицах 1 и 2.

Предел обнаружения меди и цинка экстракционно-фотометрическим методом из одной пробы по настоящему руководящему документу составляет 1 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.

Таблица 1 – Диапазон измерений массовой концентрации меди, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации меди 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) $\pm\Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм ³
От 2,0 до 5,0 включ.	$0,5+0,011 \cdot X$	0,6	$0,3+0,017 \cdot X$	1,2
Св. 5,0 до 80,0 включ.		$0,5+0,025 \cdot X$		$1+0,05 \cdot X$

Таблица 2 – Диапазон измерений массовой концентрации цинка, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации цинка 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) $\pm\Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм ³
От 2,0 до 50,0 включ.	$0,5+0,017 \cdot X$	$0,3+0,05 \cdot X$	$0,07+0,03 \cdot X$	$0,4+0,11 \cdot X$
Св. 50,0 до 80,0 включ.		2,8	1,6	5,9

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-3, ПЭ-5300, ПЭ-5400, Unico 1201 и др.).

4.1.2 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

4.1.3 Весы неавтоматического действия (лабораторные) высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1, действительная цена деления (шкалы) 0,001 г или 0,01 г.

4.1.4 pH-метр или pH-метр-иономер любого типа с пределами допускаемой погрешности при измерении разности потенциалов не более ± 3 мВ в комплекте с электродом стеклянным (в том числе твердоконтактным) любого типа с погрешностью измерения, не превышающей $\pm 0,1$ единиц pH, и электродом сравнения любого типа.

4.1.5 Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов меди (II) ГСО 7255–96 (далее – ГСО) с относительной погрешностью аттестованного значения 1,0 %.

4.1.6 Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов цинка ГСО 7256–96 (далее – ГСО) с относительной погрешностью аттестованного значения 1,0 %.

4.1.7 Колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2 или 2а по ГОСТ 1770, вместимостью: 100 см³ – 3 шт., 500 см³ – 1 шт.

4.1.8 Пробирки градуированные исполнения 2 с взаимозаменяемым конусом 14/23 со стеклянной пробкой по ГОСТ 1770, вместимостью 10 см³ – 10 шт.

4.1.9 Пипетки градуированные 2-го класса точности типа 1 и 3, исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227, вместимостью: 1 см³ – 3 шт., 5 см³ – 3 шт., 10 см³ – 5 шт.

4.1.10 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 29169, вместимостью 5 см³ – 3 шт.

4.1.11 Цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770, вместимостью: 10 см³ – 7 шт., 50 см³ – 2 шт., 100 см³ – 4 шт., 250 см³ – 3 шт., 500 см³ – 1 шт.

4.1.12 Колбы конические Кн, исполнения 2 по ГОСТ 25336, вместимостью: 250 см³ – 6 шт., 500 см³ – 6 шт., 1000 см³ – 1 шт.

4.1.13 Воронки делительные типа ВД, исполнения 1 или 3 по ГОСТ 25336, вместимостью: 250 см³ – 7 шт., 500 см³ – 7 шт.

4.1.14 Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336, вместимостью: 50 см³ – 1 шт., 100 см³ – 5 шт., 150 см³ – 2 шт., 250 см³ – 3 шт., 400 см³ – 1 шт., 600 см³ – 3 шт.

4.1.15 Стаканчики для взвешивания СВ-19/9 по ГОСТ 25336 – 2 шт.

4.1.16 Чашка выпарительная номер 2, 3 или 4 по ГОСТ 9147.

4.1.17 Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336 диаметром: 36 мм – 7 шт., 56 мм – 1 шт., 75 мм – 1 шт.

4.1.18 Эксикаторы исполнения 2 диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336 – 3 шт.

4.1.19 Воронка фильтрующая ВФ исполнения 1 или 3 с пористой пластиной диаметром 60 или 90 мм (класс фильтра ПОР 250 или ПОР 500) по ГОСТ 25336 или воронка Бюхнера № 4 или № 5 по ГОСТ 9147.

4.1.20 Колба с тубусом (Бунзена) исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336 вместимостью 1000 или 2000 см³.

4.1.21 Чашки типа ЧБН исполнения 1 или 2 (чашки Петри) по ГОСТ 25336, диаметром 100 или 150 мм – 2 шт.

4.1.22 Палочки стеклянные.

4.1.23 Посуда стеклянная (в том числе из тёмного стекла) и пластиковая для хранения проб и растворов реактивов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 дм³.

4.1.24 Шпатель.

4.1.25 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.26 Холодильник бытовой.

4.1.27 Насос вакуумный любого типа.

4.1.28 Колбонагреватели любого типа.

4.1.29 Электроплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919.

4.1.30 Баня водяная.

4.1.31 Установка для фильтрования при разрежении любого типа, например, фирмы Sartorius, каталожный номер 16673 или фирмы NALGENE, каталожный номер 9046062 или аналогичная, с использованием мембранного фильтра.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в т.ч. импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведённых в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Медь (II) сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Цинк гранулированный по [1], х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.3 Аммоний надсернокислый (персульфат аммония) по ГОСТ 20478, х.ч. или ч.д.а.

4.2.4 Кальций углекислый (карбонат кальция) по ГОСТ 4530, х.ч.

4.2.5 Аммиак водный по ГОСТ 24147, ос.ч. или по ГОСТ 3760, х.ч.

4.2.6 Кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч.

4.2.7 Кислота уксусная по ГОСТ 61, х.ч.

4.2.8 Кислота азотная по ГОСТ 4461, х.ч.

4.2.9 Кислота серная по ГОСТ 4204, ч.д.а.

4.2.10 Кислота аскорбиновая фармакопейная.

4.2.11 Калий-натрий виннокислый 4-водный (тарترات калия-натрия) по ГОСТ 5845, ч.д.а.

4.2.12 Натрий уксуснокислый 3-водный (ацетат натрия) по ГОСТ 199, ч.д.а.

4.2.13 Хлороформ по ГОСТ 20015, очищенный.

4.2.14 Углерод четырёххлористый (тетрахлорметан) по ГОСТ 20288, х.ч.

4.2.15 Натрия N,N-диэтилдитиокарбамат 3-водный по ГОСТ 8864, ч.д.а. и свинец уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 1027, ч.д.а. или свинца N,N-диэтилдитиокарбамат по [2], ч.

4.2.16 Дифенилдитиокарбазон (дитизон) по [3], ч.д.а.

4.2.17 Натрий серноватистокислый 5-водный (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068, ч.д.а.

4.2.18 Гидроксиламин солянокислый (гидроксиламина гидрохлорид) по ГОСТ 5456, ч.д.а.

4.2.19 Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

4.2.20 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по [4].

4.2.21 Универсальная индикаторная бумага (pH от 0 до 12) по [5].

4.2.22 Мембрана «Владипор» типа МФАС-ОС-2, 0,45 мкм, диаметр диска 47 мм по [6] (далее – мембранный фильтр) или другого типа с равноценными характеристиками.

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

4.3 Дополнительное оборудование для очистки и регенерации растворителей

4.3.1 Установка для перегонки растворителей из стекла группы ТС (круглодонная колба типа К исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см³, дефлегматор длиной 350 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ исполнения 1, длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336, термометр лабораторный ТЛ-50 с взаимозаменяемым конусом КШ 14/23 длиной нижней части термометра 60 мм и диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С, цена деления шкалы – 0,5 °С по [7].

4.3.2 Воронка делительная типа ВД исполнения 3 по ГОСТ 25336, вместимостью 1000 см³.

5 Метод измерений

Измерение массовой концентрации меди экстракционно-фотометрическим методом основано на взаимодействии диэтилдитиокарбамата свинца с содержащимися в воде ионами меди с образованием окрашенного в жёлтый цвет диэтилдитиокарбамата меди и экстракции последнего из воды хлороформом. Максимум оптической плотности

в спектре поглощения образовавшегося соединения наблюдается при 436 нм.

Измерение массовой концентрации цинка экстракционно-фотометрическим методом основано на взаимодействии ионов цинка с дитизоном в той же пробе воды после отделения меди с образованием окрашенного в красный цвет дитизоната цинка, экстрагируемого из воды четырёххлористым углеродом. Максимум оптической плотности в спектре поглощения образовавшегося соединения наблюдается при 535 нм.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации меди и цинка в пробах природных и очищенных сточных 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-му и 3-му 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.

6.4 Экстракты диэтилдитиокарбамата меди в хлороформе и экстракты дитизоната цинка в четырёххлористом углероде, а также прочие сливы указанных растворителей, следует собирать в отдельные склянки с этикетками «Слив хлороформа» и «Слив четырёххлористого углерода» и регенерировать в соответствии с приложением А или утилизировать согласно установленным правилам.

6.5 Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим или средним профессиональным образованием, имеющих стаж работы в лаборатории не менее 6 мес и освоивших методику.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С 22 ± 5 ;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.) от 84,0 до 106,7
(от 630 до 800);
- влажность воздуха при температуре 25 °С, %, не более 80.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

9.1.1 Отбор проб для определения меди и цинка производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 59024. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 59024. Объем отбираемой пробы не менее 0,6 дм³.

9.1.2 Пробу воды после отбора фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, подготовленный по 9.2.2. Первые порции фильтрата (не менее 50 см³) используют для промывания приёмного стакана фильтровальной установки и транспортной тары (посуды для хранения), затем отбрасывают. Перед заполнением транспортную тару ополаскивают не менее двух раз анализируемой водой.

9.1.3 Фильтрат консервируют добавлением соляной кислоты, 1:1, из расчёта 10 см³ на каждые 500 см³ воды.

9.1.4 Законсервированные пробы хранят до выполнения анализа в плотно закрытой пластиковой посуде не более 1 мес.

9.2 Подготовка вспомогательных устройств и посуды для отбора и хранения проб

9.2.1 Установку для фильтрования и посуду, предназначенную для транспортирования и хранения проб, перед использованием ополаскивают последовательно дистиллированной водой и очищенной дистиллированной водой по 9.4.1.

9.2.2 Мембранные фильтры кипятят в течение 20 мин в 1 %-ном растворе соляной кислоты, раствор кислоты сливают. Фильтры заливают очищенной дистиллированной водой по 9.4.1, нагревают до кипения, сливают воду. И повторяют кипячение с новой порцией очищенной дистиллированной водой по 9.4.1 в течение 10 минут. Подготовленные фильтры хранят в закрытых чашках Петри под слоем очищенной дистиллированной воды по 9.4.1.

9.2.3 Бумажные фильтры «белая лента» (около 10 штук) помещают в воронку Бюхнера, воронку устанавливают в колбу, соединенную с вакуумным насосом. Промывают фильтры 500 см³ 2 %-ным раствором соляной кислоты, после промывания кислотой фильтры таким же образом обрабатывают дистиллированной водой, очищенной по 9.4.1, до нейтральной реакции (контроль промывной воды по универсальной индикаторной бумаге). После промывания фильтров остатки воды следует удалить с помощью вакуумного насоса, высушить фильтры на воздухе. Подготовленные фильтры хранят в закрытых чашках Петри или чистом полиэтиленовом пакете.

9.3 Подготовка посуды

9.3.1 Приготовление хромовой смеси

Для приготовления хромовой смеси в фарфоровый стакан вместимостью 1000 см³ помещают 60 г дихромата калия, 100 см³ дистиллированной воды. Смесь в стакане нагревают на электроплитке, не доводя до кипения, затем снимают с электроплитки и осторожно приливают небольшими порциями, перемешивая, 1 дм³ концентрированной серной кислоты. Хромовую смесь хранят в плотно закрытой стеклянной посуде. Срок хранения не ограничен.

9.3.2 Обработка посуды

Промытую водопроводной водой новую посуду или посуду после анализа сильно загрязнённых проб (кроме пластиковой) омывают небольшим количеством хромовой смеси, покрывая полностью внутреннюю поверхность колб, пробирок и пипеток. Если после обработки цвет хромовой смеси изменился на зелёный, посуду промывают водопроводной водой и обработку хромовой смесью повторяют до прекращения изменения её цвета. После выдерживания обработанной посуды не менее 30 мин, её многократно (не менее пяти раз) промывают водопроводной водой и не менее трёх раз ополаскивают дистиллированной водой. Далее посуда для измерений (пробирки, воронки, стаканчики для взвешивания, стаканы) должна выдерживаться в сушильном шкафу при температуре 110 °С не менее 2 ч. Чистую посуду хранят в закрытом виде.

9.4 Приготовление растворов и реактивов

9.4.1 Получение очищенной дистиллированной воды

В пластиковой посуде к дистиллированной воде прибавляют карбонат кальция из расчёта 5 г соли на 1 дм³ воды. Полученную смесь встряхивают в течение 1 мин и затем отстаивают 3 сут. Для приготовления растворов и выполнения анализа используют воду, профильтрованную через бумажный фильтр «белая лента». Фильтр предварительно промывают той же очищенной водой. Первую порцию фильтрата отбрасывают, предварительно ополоснув её приёмную склянку. Очищенную воду хранят в пластиковой посуде при комнатной температуре не более 1 мес.

9.4.2 Раствор соляной кислоты, 1 %-ный

В стакан вместимостью 600 см³ помещают 200 см³ очищенной дистиллированной воды по 9.4.1 и добавляют 5 см³ концентрированной соляной кислоты. Используют для очистки мембранных фильтров. Срок хранения раствора в плотно закрытой склянке не ограничен.

9.4.3 Раствор соляной кислоты, 2 %-ный

В стакан вместимостью 600 см³ помещают 500 см³ очищенной дистиллированной воды по 9.4.1 и добавляют 25 см³ концентрированной соляной кислоты. Используют для очистки бумажных фильтров «белая лента». Срок хранения в плотно закрытой склянке не ограничен.

9.4.4 Раствор ацетата свинца

В стакан вместимостью 50 см³ помещают 0,100 г ацетата свинца, подкисляют одной каплей концентрированной азотной кислоты и растворяют в 10 см³ очищенной дистиллированной воды по 9.4.1. Раствор используют в день приготовления.

9.4.5 Раствор диэтилдитиокарбамата натрия

В стакане вместимостью 150 см³ растворяют 0,500 г диэтилдитиокарбамата натрия в 100 см³ дистиллированной воды, очищенной по 9.4.1. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 250 см³, добавляют 10 см³ хлороформа. Закрывают делительную воронку пробкой, встряхивают и несколько раз выпускают избыточные пары растворителя, открывая кран или пробку. Экстрагирование осуществляют энергичным встряхиванием в течение 2 мин. После расслоения фаз нижний хлороформный слой сливают и отбрасывают. Эту операцию повторяют дважды. Затем водный раствор фильтруют через воронку диаметром 36 мм с очищенным бумажным фильтром «белая лента» по 9.2.3.

9.4.6 Раствор диэтилдитиокарбамата свинца

9.4.6.1 В стакане вместимостью 400 см³ растворяют 0,040 г диэтилдитиокарбамата свинца в 250 см³ хлороформа. Раствор переносят в делительную воронку и промывают 50 см³ очищенной дистиллированной водой по 9.4.1. Промывную воду отбрасывают, раствор диэтилдитиокарбамата свинца сливают в склянку с притёртой пробкой. Срок хранения раствора в плотно закрытой склянке не более 7 сут.

9.4.6.2 Для приготовления раствора диэтилдитиокарбамата свинца из ацетата свинца и диэтилдитиокарбамата натрия в делительную воронку вместимостью 500 см³ добавляют 250 см³ хлороформа, 10 см³ раствора ацетата свинца по 9.4.4 и 50 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия по 9.4.5. При этом образуется белый осадок N,N-диэтилдитиокарбамата свинца. Содержимое воронки встряхивают до растворения белого осадка.

После расслоения жидкостей приливают ещё 10 см³ раствора N,N-диэтилдитиокарбамата натрия. Если при этом в водном слое образуется осадок, содержимое воронки снова встряхивают до полного растворения осадка в хлороформе. Эту операцию повторяют до тех пор, пока после приливания раствора N,N-диэтилдитиокарбамата натрия не прекратится образование осадка. Раствор N,N-диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе переносят в другую делительную воронку вместимостью 250 см³, в которую предварительно с помощью цилиндра вносят 50 см³ очищенной дистиллированной воды по 9.4.1. Проводят экстракцию в течение 1 мин. После расслоения фаз хлороформный экстракт диэтилдитиокарбамата свинца сливают в склянку с притёртой пробкой. Срок хранения раствора в плотно закрытой склянке не более 7 сут.

9.4.7 Подготовка дитизона

9.4.7.1 В стакане вместимостью 150 см³ растворяют 10 г дитизона в 100 см³ хлороформа. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 500 см³, добавляют 100 см³ очищенной дистиллированной воды по 9.4.1, 1 см³ концентрированного раствора аммиака и 5 см³ 5 %-ного раствора аскорбиновой кислоты. Закрывают делительную воронку пробкой, встряхивают и несколько раз выпускают избыточные пары растворителя, открывая кран или пробку. Экстрагирование осуществляют энергичным встряхиванием в течение 2 мин. По окончании экстракции раствор перемешивают лёгким круговым движением, чтобы удалить остатки эмульсии хлороформа со стенок воронки.

9.4.7.2 После расслоения фаз нижний хлороформный слой сливают в делительную воронку вместимостью 500 см³. Водный раствор дитизона фильтруют в коническую колбу вместимостью 1 дм³ через воронку диаметром 36 мм с очищенным бумажным фильтром по 9.2.3.

9.4.7.3 Операцию очистки раствора дитизона по 9.4.7.1 повторяют не менее пяти раз до тех пор, пока водно-аммиачный раствор не будет окрашиваться в оранжевый цвет. Все порции водного раствора дитизона фильтруют в одну коническую колбу.

9.4.7.4 К фильтрату приливают соляную кислоту, 1:1, до выпадения дитизона в осадок.

При этом водный слой приобретает бледно-зеленоватый цвет. Осадок отфильтровывают через воронку диаметром 36 мм с очищенным бумажным фильтром «белая лента» по 9.2.3, промывают не менее трёх раз 1 %-ным раствором аскорбиновой кислоты и сушат на воздухе в темноте до сыпучего состояния (обычно не более 3 сут).

Очищенный дитизон хранят в склянке с притёртой пробкой в тёмном месте не более 6 мес.

9.4.8 Основной раствор дитизона

В стакане вместимостью 150 см³ растворяют 0,1 г дитизона в 100 см³ четырёххлористого углерода. Раствор дитизона фильтруют через воронку диаметром 36 мм с очищенным бумажным фильтром «белая лента» по 9.2.3, предварительно смоченным четырёххлористым углеродом и хранят при комнатной температуре в склянке тёмного стекла с притёртой пробкой в тёмном месте не более 1 мес.

9.4.9 Рабочий раствор дитизона

В коническую колбу вместимостью 250 см³ цилиндром вместимостью 10 см³ приливают 4 см³ основного раствора дитизона и разбавляют четырёххлористым углеродом таким образом, чтобы значение оптической плотности раствора было не ниже 0,300 и не выше 0,400 по отношению к четырёххлористому углероду при длине волны 535 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. Раствор готовят в день выполнения измерений.

9.4.10 Раствор тартрата калия-натрия, 10 %-ный

9.4.10.1 В стакане вместимостью 600 см³ растворяют 50 г тартрата калия-натрия в 450 см³ дистиллированной воды.

9.4.10.2 Для очистки от ионов тяжёлых металлов полученный раствор помещают в делительную воронку вместимостью 500 см³, добавляют 5 см³ основного раствора дитизона в четырёххлористом углероде. Закрывают делительную воронку пробкой, встряхивают и несколько раз выпускают избыточные пары растворителя, открывая кран или пробку. Экстрагирование осуществляют энергичным встряхиванием в течение 2 мин. Операцию повторяют до тех пор, пока приливаемый раствор дитизона не перестанет изменять окраску. Остатки дитизона удаляют, дважды встряхивая раствор с 10 см³ четырёххлористого углерода.

9.4.10.3 Раствор фильтруют через воронку диаметром 36 мм с очищенным бумажным фильтром «белая лента» по 9.2.3. Срок хранения раствора в плотно закрытой склянке не более 14 сут.

9.4.11 Ацетатный буферный раствор

9.4.11.1 В мерной колбе вместимостью 500 см³ заполненной не более чем на половину, растворяют в дистиллированной воде 122,5 г ацетата натрия, добавляют 6,2 см³ уксусной кислоты, доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

9.4.11.2 Очистку буферного раствора производят основным раствором дитизона в четырёххлористом углероде, аналогично очистке раствора тартрата калия-натрия по 9.4.10.2.

9.4.11.3 Раствор фильтруют через воронку диаметром 36 мм с очищенным бумажным фильтром «белая лента» по 9.2.3. Срок хранения раствора в плотно закрытой склянке не более 14 сут.

9.4.12 Раствор тиосульфата натрия, 25 %-ный

9.4.12.1 В стакане вместимостью 600 см³ растворяют 125 г тиосульфата натрия в 400 см³ дистиллированной воды.

9.4.12.2 Очистку раствора тиосульфата натрия производят основным раствором дитизона в четырёххлористом углероде, аналогично очистке раствора тартрата калия-натрия по 9.4.10.2.

9.4.12.3 Раствор фильтруют через воронку диаметром 36 мм с очищенным бумажным фильтром «белая лента» по 9.2.3. Срок хранения раствора в плотно закрытой склянке не более 14 сут.

9.4.13 Раствор соляной кислоты, 1:1

В термостойком стакане вместимостью 600 см³ к 200 см³ очищенной дистиллированной воды по 9.4.1 приливают 200 см³ концентрированной соляной кислоты. Срок хранения раствора в плотно закрытой склянке не ограничен.

В том случае, когда при выполнении холостого определения в соответствии с 10.3, оптическая плотность превышает значение 0,3, следует очистить соляную кислоту.

Очищенный раствор соляной кислоты, 1:1, получают путём изотермической дистилляции концентрированной соляной кислоты, процесс которой приведён в приложении Б.

9.4.14 Раствор аммиака, 1:1

В стакане вместимостью 600 см³ смешивают 200 см³ очищенной дистиллированной воды по 9.4.1 с 200 см³ концентрированного раствора аммиака. Срок хранения раствора в плотно закрытой склянке не ограничен.

В том случае, когда при выполнении холостого определения в соответствии с 10.3, оптическая плотность превышает значение 0,3, раствор аммиака следует также очистить.

Очищенный раствор аммиака, 1:1, получают путём изотермической дистилляции концентрированного раствора аммиака, процесс которой приведён в приложении Б.

9.4.15 Раствор гидроксиламина, 10 %-ный

9.4.15.1 В стакане вместимостью 100 см³ растворяют 10 г гидроксиламина гидрохлорида в 90 см³ дистиллированной воды. Далее доводят pH раствора до значения от 5 до 6 единиц, добавляя по каплям раствор аммиака, 1:1.

9.4.15.2 Очистку раствора гидроксиламина производят основным раствором дитизона в четырёххлористом углероде, аналогично очистке раствора тартрата калия-натрия по 9.4.10.2.

9.4.15.3 Раствор фильтруют через воронку диаметром 36 мм с очищенным бумажным фильтром «белая лента» по 9.2.3. Срок хранения раствора в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 14 сут.

9.4.16 Персульфат аммония, перекристаллизованный

Очистка персульфата аммония перекристаллизацией приведена в приложении В.

9.4.17 Раствор аскорбиновой кислоты, 10 %-ный

В стакане вместимостью 100 см³ растворяют 10 г аскорбиновой кислоты в 90 см³ очищенной дистиллированной воды по 9.4.1. Срок хранения в холодильнике не более 7 сут.

9.4.18 Раствор аскорбиновой кислоты, 5 %-ный

В стакане вместимостью 100 см³ растворяют 5 г аскорбиновой кислоты в 95 см³ очищенной дистиллированной воды по 9.4.1. Срок хранения в холодильнике не более 7 сут.

9.4.19 Раствор аскорбиновой кислоты, 1 %-ный

В стакане вместимостью 100 см³ растворяют 1 г аскорбиновой кислоты в 99 см³ очищенной дистиллированной воды по 9.4.1. Раствор используют в день приготовления.

9.5 Приготовление градуировочных растворов

9.5.1 Приготовление градуировочного раствора из ГСО

9.5.1.1 Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают соответствующую ампулу ГСО с концентрацией ионов цинка или меди, равной $1,0 \text{ мг/см}^3$, их содержимое переносят в сухие конические пробирки. С помощью сухой пипетки с одной отметкой отбирают $5,0 \text{ см}^3$ раствора соответствующего стандартного образца и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , добавляют 2 или 3 капли раствора соляной кислоты, 1:1. Объем раствора доводят до метки на колбе очищенной дистиллированной водой по 9.4.1 и перемешивают. Массовая концентрация ионов меди или цинка в полученном растворе составляет $50,0 \text{ мкг/см}^3$.

Если массовая концентрация ионов металлов в конкретной партии ГСО не равно точно $1,0 \text{ мг/см}^3$, рассчитывают фактическую массовую концентрацию ионов металла в градуировочном растворе № 1 соответственно концентрации конкретного образца. Полученную фактическую массовую концентрацию ионов металла в градуировочном растворе № 1 в дальнейшем используют для расчёта значений концентраций в градуировочном растворе № 2 и градуировочных образцах.

Градуировочный раствор № 1 хранят в плотно закрытой пластиковой посуде не более 3 мес.

9.5.1.2 Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают $5,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 250 см^3 , добавляют 1 см^3 раствора соляной кислоты, 1:1. Доводят объем раствора до метки на колбе очищенной дистиллированной водой по 9.4.1 и перемешивают. Массовая концентрация ионов меди или цинка в полученном растворе составляет $1,0 \text{ мкг/см}^3$.

Градуировочный раствор № 2 хранят в плотно закрытой пластиковой посуде не более 1 мес.

9.5.2 Приготовление градуировочного раствора из аттестованных растворов

При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочного раствора использовать аттестованный раствор ионов меди, приготовленный из сульфата меди квалификации х.ч., и аттестованный раствор ионов цинка, приготовленный из цинка гранулированного квалификации х.ч. Методика приготовления аттестованных растворов приведена в приложениях Г и Д.

9.6 Установление градуировочных зависимостей

Для приготовления градуировочных образцов в делительные воронки вместимостью 500 см³ помещают мерным цилиндром по 250 см³ очищенной дистиллированной воды по 9.4.1, градуированными пипетками вместимостью 1 см³, 2 см³, 5 см³ и 10 см³ приливают 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см³ градуировочного раствора № 2. Содержание меди, цинка в образцах составит соответственно 0,50; 1,00; 2,00; 4,00; 6,00; 8,00; 10,00 мкг. Полученные образцы анализируют согласно разделу 10.

Градуировочную зависимость оптической плотности от содержания меди или цинка рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при замене прибора или использовании новых партий реактивов, но не реже одного раза в год.

Примечание – Линейность градуировочной зависимости для определения цинка может нарушаться при содержании его в пробе более 8 мкг; в этом случае градуировочную зависимость следует ограничить линейным диапазоном.

Одновременно с градуировочными образцами выполняют два параллельных определения меди или цинка в холостой пробе, используя для этого две аликвоты очищенной дистиллированной воды по 9.4.1 объемом по 250 см³.

Измеряют оптическую плотность холостых проб, рассчитывают среднее арифметическое значение полученных оптических плотностей и вычитают его из оптической плотности градуировочных образцов.

9.7 Контроль стабильности градуировочной характеристики

9.7.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при приготовлении новых растворов диэтилдитиокарбамата свинца или основного раствора дитизона. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 9.6 (не менее трёх образцов).

Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующего условия для всех используемых для контроля градуировочных образцов

$$|X_r - C_r| \leq d, \quad (1)$$

где X_r – результат контрольного измерения содержания меди или цинка в градуировочном образце, мкг;

C_r – приписанное значение содержания меди или цинка в градуировочном образце, мкг;

d – допустимое расхождение между измеренным и приписанным значением содержания меди или цинка в градуировочном образце, мкг, в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3 – Допустимые расхождения между измеренными и приписанными значениями содержания меди или цинка в градуировочных образцах при контроле стабильности градуировочных характеристик

Приписанное значение содержания меди или цинка в градуировочном образце, мкг		0,50	1,00	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00
Допустимое расхождение d , мкг	Медь	0,30	0,30	0,35	0,45	0,55	0,65	0,75
	Цинк	0,20	0,25	0,35	0,55	0,75	0,95	1,20

9.7.2 Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочный образец вновь не будет удовлетворять условию (1), устанавливают новую градуировочную зависимость.

9.7.3 При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации меди или цинка в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это свидетельствует о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Выполнение измерений массовой концентрации меди

10.1.1 Мерным цилиндром отбирают аликвоту пробы воды объемом 250 см^3 и помещают её в коническую колбу вместимостью 500 см^3 , добавляют $0,25 \text{ г}$ перекристаллизованного персульфата аммония. Колбу помещают на электроплитку и кипятят пробу в течение 20 мин с момента закипания, не допуская резкого уменьшения объёма.

После кипячения пробу охлаждают до комнатной температуры не менее 30 мин. Допускается проводить охлаждение под проточной водой. Далее пробу переносят в чистый стакан вместимостью 250 см^3 , ополаскивают коническую колбу дважды небольшими порциями очищенной дистиллированной воды по 9.4.1, которые помещают в тот же стакан. Далее к пробе добавляют 5 см^3 раствора гидроксиламина и по каплям раствор аммиака до значения pH от 6 до 7 единиц, контролируя кислотность пробы при помощи pH-метра. Электроды pH-метра после каждой пробы, содержащей медь или цинк, необходимо тщательно обмывать

раствором соляной кислоты, 1:1, и ополаскивать очищенной дистиллированной водой по 9.4.1. Металлический термокомпенсатор от рН-метра при этих измерениях следует удалить и отсоединить от прибора.

10.1.2 После нейтрализации пробу помещают в делительную воронку вместимостью 500 см³, ополаскивают стакан дважды небольшими порциями очищенной дистиллированной воды (9.4.1), которые помещают в ту же делительную воронку, добавляют 10 см³ 10 %-ного раствора тартрата калия-натрия, 10 см³ ацетатного буфера и 10 см³ раствора диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе. Встряхивают воронку и сразу приоткрывают пробку воронки для сброса избыточного давления паров хлороформа. Повторяют встряхивание воронки и сброс избыточного давления до тех пор, пока давление в воронке не сравняется с атмосферным, после чего проводят экстракцию в течение 3 мин. По окончании экстракции раствор перемешивают лёгким круговым движением, чтобы удалить остатки эмульсии хлороформа со стенок воронки.

10.1.3 После расслоения фаз нижний хлороформный экстракт диэтилдитиокарбамата меди сливают в градуированную пробирку через воронку с очищенным бумажным фильтром «белая лента» (9.2.3), предварительно промытым хлороформом. Объём экстракта доводят до 10 см³ хлороформом, пробирки закрывают стеклянными пробками и перемешивают.

10.1.4 Оптическую плотность экстракта диэтилдитиокарбамата меди измеряют на спектрофотометрах или фотометрах с непрерывной развёрткой спектра при длине волны 436 нм (на фотометрах, снабжённых светофильтрами, – при длине волны 440 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см, относительно хлороформа.

10.1.5 Если измеренное значение оптической плотности пробы превышает таковое для последней точки градуировочной зависимости, повторяют определение с аликвотой анализируемой воды, равной 100 см³, добавляя в колбу перед кипячением 0,1 г перекристаллизованного персульфата аммония, а в стакан перед нейтрализацией пробы 2 см³ раствора гидроксиламина. Пробу помещают в делительную воронку вместимостью 250 см³, приливают 4 см³ 10 %-ного раствора тартрата калия-натрия, 5 см³ ацетатного буфера и экстрагируют 10 см³ раствора диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе в течение 3 мин и далее проводят определение, начиная с 10.1.3.

10.1.6 Если оптическая плотность пробы вновь будет выходить за верхний предел градуировочной зависимости, повторяют определение согласно 10.1.5 с меньшей аликвотой анализируемой воды, разбавленной до 100 см³ очищенной дистиллированной водой. Аликвоту пробы следует выбирать таким образом, чтобы она содержала от 5 до 10 мкг меди.

10.2 Выполнение измерений массовой концентрации цинка

10.2.1 В делительную воронку с водным раствором (после отделения хлороформного экстракта диэтилдитиокарбамата меди) мерным цилиндром добавляют 5 см³ четырёххлористого углерода. Закрывают делительную воронку пробкой, встряхивают и несколько раз выпускают избыточные пары растворителя, открывая кран или пробку. Экстрагируют в течение 1 мин. После расслоения нижний слой четырёххлористого углерода отбрасывают.

10.2.2 Затем в делительную воронку градуированной пипеткой добавляют 1 см³ 10 %-ного раствора аскорбиновой кислоты, мерными цилиндрами или градуированными пипетками добавляют 4 см³ 25 %-ного раствора тиосульфата натрия, 10 см³ рабочего раствора дитизона в четырёххлористом углероде и экстрагируют в течение 5 мин. По окончании экстракции раствор перемешивают лёгким круговым движением, чтобы удалить остатки эмульсии экстракта со стенок воронки. После расслоения фаз нижний экстракт дитизоната цинка сливают в градуированную пробирку.

10.2.3 Оптическую плотность экстракта дитизоната цинка в четырёххлористом углероде измеряют на спектрофотометрах или фотометрах с непрерывной развёрткой спектра при длине волны 535 нм (на фотометрах, снабжённых светофильтрами, – при длине волны 540 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см, относительно рабочего раствора дитизона.

10.2.4 Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, повторяют определение согласно 10.2.1 с аликвотой анализируемой пробы воды, равной 100 см³, сокращая объём раствора тиосульфата натрия до 2 см³.

10.2.5 Если оптическая плотность пробы вновь будет выходить за верхний предел градуировочной зависимости, повторяют определение согласно 10.2.1 с меньшей аликвотой анализируемой пробы воды, разбавленной до 100 см³ очищенной дистиллированной водой (9.4.1). Отбираемую для разбавления аликвоту следует выбирать таким образом, чтобы она содержала не менее 3 мкг цинка.

Примечание – Экстракты в хлороформе и четырёххлористом углероде после выполнения измерений, а также другие сливы хлороформа и четырёххлористого углерода собирают в отдельные склянки с надписью «Слив хлороформа» и «Слив четырёххлористого углерода», а затем регенерируют в соответствии с приложением А или утилизируют согласно установленным правилам.

10.3 Выполнение холостого опыта

Одновременно с анализом серии проб воды выполняют два холостых опыта, используя две аликвоты очищенной дистиллированной воды объемом 250 см^3 или 100 см^3 . Значения оптических плотностей холостой пробы не должны превышать 0,050 при определении меди и 0,350 при определении цинка. Превышение указанных значений оптических плотностей холостого опыта указывает на загрязнение посуды, реактивов или их растворов, что должно быть устранено очисткой или заменой партии конкретных реактивов.

В расчётах используют среднее арифметическое значение полученных оптических плотностей двух параллельных измерений холостого опыта, если разница между ними не превышает 0,02 при определении меди и 0,1 при определении цинка. В противном случае выясняют причины возможного загрязнения и повторяют холостой опыт ещё раз. Допускается брать среднее арифметическое значение из двух, наиболее близких результатов и вычитать его из оптической плотности анализируемой пробы воды в соответствии с 11.1.

Измерение оптической плотности холостого опыта выполняют в кюветках с той же толщиной поглощающего слоя, что и анализируемые пробы воды.

10.4 Мешающие влияния и их устранение

10.4.1 Мешающее влияние на измерение массовой концентрации меди могут оказать повышенные концентрации висмута (более 30 мкг/дм^3), практически не встречающиеся в природных и очищенных сточных водах.

10.4.2 Мешающее влияние на измерение массовой концентрации цинка оказывает медь, а также железо (III) при массовых концентрациях более 200 мкг/дм^3 и железо (II) при массовых концентрациях более 1 мг/дм^3 .

Мешающее влияние меди устраняют количественной экстракцией диэтилдитиокарбаматом свинца перед определением цинка, а также связывая возможно оставшиеся в пробе следы ионов меди в комплекс добавлением тиосульфата натрия.

Мешающее влияние железа (III) устраняют добавлением раствора гидроксиламина. Присутствие железа (II) в концентрации более 1 мг/дм^3 маловероятно.

10.4.3 В пробе не должны присутствовать вещества, окисляющие дитизон с образованием окрашенных соединений. Свободные галогены и пероксиды удаляют из раствора кипячением. Для устранения влияния на дитизон окислителей, образующихся при разложении персульфата

аммония, перед определением цинка добавляют раствор аскорбиновой кислоты.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Рассчитывают оптическую плотность A_x , соответствующую содержанию меди или цинка в анализируемой пробе воды

$$A_x = A - \bar{A}_1, \quad (2)$$

где A – значение оптической плотности анализируемой пробы воды;
 $\bar{A}_1$ – среднее арифметическое значение оптической плотности холостой пробы.

11.2 Содержание меди или цинка в анализируемой аликвоте пробы воды m , мкг, вычисляют по соответствующей градуировочной зависимости согласно рассчитанному значению A_x .

11.3 Массовую концентрацию меди или цинка в анализируемой пробе воды X , мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{m \cdot 1000}{V}, \quad (3)$$

где 1000 – коэффициент перевода миллилитров в литры, см³/дм³;
 V – объём аликвоты анализируемой пробы воды, см³.

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерения массовой концентрации меди или цинка в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \ (P=0,95), \quad (4)$$

где $\pm \Delta$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации меди или цинка, мкг/дм³, в соответствии с таблицами 1 или 2.

Абсолютные погрешности результатов измерений представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр. Наименьшие разряды числовых значений результатов измерений принимают такими же, как и наименьшие разряды числовых значений абсолютных погрешностей результатов измерений.

12.2 Допустимо представлять результат в виде

$$X \pm \Delta_n \ (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_n < \Delta, \quad (5)$$

где $\pm \Delta_n$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мкг/дм³.

Примечание – Допустимо абсолютную погрешность результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12.3 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале по формам, установленным в лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 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 внутри лаборатории.

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для одного результата измерений в серии проб, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части и выполняют измерение в соответствии с 10.

13.2.2 Результат контрольной процедуры r_k , мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$r_k = |X_1 - X_2|, \quad (6)$$

где X_1 , X_2 – результаты измерений массовой концентрации меди или цинка в пробе, мкг/дм³.

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

$$r_n = 2,77 \cdot \sigma_r, \quad (7)$$

где σ_r – показатель повторяемости для массовой концентрации меди или цинка, равной $(X_1 + X_2)/2$, мкг/дм³ (в соответствии с таблицами 1 или 2).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_k \leq r_n. \quad (8)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (8) выполняют ещё два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля. В случае превышения предела повторяемости поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 (раздел 5).

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.3.1 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путём 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

$$K_k = X' - X - C_d, \quad (9)$$

где X' – результат контрольного измерения массовой концентрации меди или цинка в пробе с известной добавкой, мкг/дм³;

X – результат измерения массовой концентрации меди или цинка в рабочей пробе, мкг/дм³;

C_d – концентрация добавки, мкг/дм³.

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

$$K = \sqrt{(\Delta_{лх'})^2 + (\Delta_{лх})^2}, \quad (10)$$

где $\Delta_{лх'}$, $(\Delta_{лх})$ – значения абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации меди или цинка в пробе с добавкой (рабочей пробе), мкг/дм³.

Примечание – Допустимо для расчёта норматива контроля использовать значения абсолютной погрешности, полученные расчётным путём по формулам $\Delta_{лх'} = 0,84 \cdot \Delta_{х'}$ и $\Delta_{лх} = 0,84 \cdot \Delta_{х}$, где $\Delta_{х'}$, $\Delta_{х}$ – приписанные методике значения абсолютной погрешности, соответствующие концентрации меди или цинка в пробе с добавкой и рабочей пробе, соответственно, мкг/дм³.

13.3.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K, \quad (11)$$

процедуру признают удовлетворительной.

13.3.5 При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R . 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

$$R = 2,77 \cdot \sigma_R, \quad (12)$$

где σ_R – показатель воспроизводимости, мкг/дм³ (в соответствии с таблицами 1 или 2).

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 (раздел 5) или МИ 2881.

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

Приложение А
(рекомендуемое)

Очистка и регенерация растворителей

А.1 Дополнительное оборудование

А.1.1 Установка для перегонки растворителей из стекла группы ТС (круглодонная колба типа К исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см³, дефлегматор длиной 350 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ исполнения 1, длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336, термометр лабораторный ТЛ-50 с взаимозаменяемым конусом КШ 14/23 длиной нижней части термометра 60 мм и диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С, цена деления шкалы – 0,5 °С по [8].

А.1.2 Воронка делительная типа ВД исполнения 3 по ГОСТ 25336 вместимостью 1000 см³ – 2 шт.

А.1.3 Цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770, вместимостью: 10 см³ – 1 шт., 25 см³ – 1 шт., 100 см³ – 1 шт., 500 см³ – 1 шт.

А.1.4 Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336 диаметром 36 мм – 2 шт.

А.1.5 Электроплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919 или колбонагреватель любого типа.

А.2 Очистка и регенерация хлороформа

А.2.1 Хлороформные экстракты после проведения анализа собирают в отдельную тёмную склянку с небольшим количеством дистиллированной воды и затем регенерируют. Для этого цилиндром помещают в делительную воронку 500 см³ хлороформа из слива, добавляют 10 см³ соляной кислоты, 1:1, и встряхивают воронку 2 мин. После отстаивания и разделения слоёв хлороформ переносят в другую такую же делительную воронку и дважды промывают 20 см³ дистиллированной воды. После отстаивания хлороформ фильтруют через слой ваты или через три неплотных бумажных фильтра «белая лента» в круглодонную колбу для перегонки.

А.2.2 Соединяют компоненты установки для перегонки и перегоняют хлороформ в стеклянную посуду, отбирая фракцию, кипящую при температуре от 60,5 °С до 62 °С. Первую порцию отгона, кипящую ниже 60,5 °С, возвращают в слив, а остаток после отгонки утилизируют в соответствии с установленными правилами. При необходимости повторяют перегонку ещё раз, при этом первую порцию отгона и остаток после отгонки возвращают в слив.

А.2.3 Для выполнения измерений массовой концентрации меди в воде можно использовать также сливы хлороформа, образующиеся при определении нефтепродуктов, но не при определении анионных синтетических поверхностно-активных веществ, где применяется соль меди. Регенерация этих сливов проводится согласно А.2.1 и А.2.2.

А.3 Очистка и регенерация четырёххлористого углерода

А.3.1 Отбирают порцию слива использованного четырёххлористого углерода объёмом около 500 см^3 и помещают её в делительную воронку вместимостью 1000 см^3 . Добавляют 10 см^3 раствора соляной кислоты, 1:1. Затем образующийся зелёный раствор дитизона в четырёххлористом углероде дважды промывают дистиллированной водой из расчёта по 20 см^3 на $0,5 \text{ дм}^3$. После расслоения фаз раствор дитизона в четырёххлористом углероде фильтруют через слой ваты или через три неплотных бумажных фильтра «белая лента» в круглодонную колбу для перегонки.

А.3.2 Соединяют компоненты установки для перегонки и перегоняют четырёххлористый углерод в стеклянную посуду, отбирая фракцию, кипящую при температуре от $76,5^\circ\text{C}$ до 77°C . Первую порцию отгона, кипящую ниже $76,5^\circ\text{C}$, возвращают в слив, а остаток после отгонки утилизируют в соответствии с установленными правилами. При необходимости повторяют перегонку ещё раз, при этом первую порцию отгона и остаток после отгонки возвращают в слив.

А.3.3 В том случае, если при холостом определении цинка оптическая плотность, полученная с вновь приобретенным четырёххлористым углеродом, превышает значение 0,4, следует провести его очистку согласно А.3.1 и А.3.2.

А.3.4 Для выполнения измерений массовой концентрации цинка в воде можно использовать также сливы четырёххлористого углерода, образующиеся при определении нефтепродуктов. Регенерация этих сливов проводится согласно А.3.1 и А.3.2.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Очистка реактивов методом изотермической дистилляции

Б.1 Дополнительное оборудование и реактивы

Б.1.1 Эксикаторы исполнения 2 диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336 – 2 шт.

Б.1.2 Кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч.

Б.1.3 Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

Б.1.4 Чашка выпарительная номер 3 или 4 по ГОСТ 9147 – 2 шт.

Б.1.5 Аммиак водный по ГОСТ 24147, ос.ч. или по ГОСТ 3760, х.ч.

Б.2 Очистка соляной кислоты

На дно чистого сухого эксикатора наливают концентрированную соляную кислоту, а на вкладыш ставят фарфоровую чашку с таким же объёмом очищенной по 9.4.1 дистиллированной воды. Плотно закрывают эксикатор и оставляют на 3 сут. За это время в эксикаторе устанавливается равновесие, и в чашке получается чистый раствор кислоты, 1:1, требуемый для выполнения анализа.

Б.3 Очистка аммиака

На дно чистого сухого эксикатора наливают концентрированный раствор аммиака, а на вкладыш ставят фарфоровую чашку с таким же объёмом очищенной дистиллированной воды по 9.4.1. Плотно закрывают эксикатор и оставляют на 3 сут. За это время в эксикаторе устанавливается равновесие, и в чашке получается чистый раствор аммиака, 1:1, требуемый для выполнения анализа.

Приложение В
(рекомендуемое)

Перекристаллизация персульфата аммония

В.1 Дополнительное оборудование и реактивы

В.1.1 Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336, вместимостью: 250 см³ – 1 шт., 600 см³ – 1 шт.

В.1.2 Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

В.1.3 Аммоний надсерноокислый (персульфат аммония) по ГОСТ 20478, х.ч. или ч.д.а.

В.1.4 Воронка лабораторная типа В по ГОСТ 25336 диаметром 36 мм.

В.1.5 Воронка фильтрующая ВФ исполнения 1 или 3 с пористой пластиной диаметром 60 или 90 мм (класс фильтра ПОР 250 или ПОР 500) по ГОСТ 25336 или воронка Бюхнера № 4 или № 5 по ГОСТ 9147.

В.1.6 Колба с тубусом (Бунзена) исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336 вместимостью 1000 или 2000 см³.

В.1.7 Эксикатор исполнения 2 диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336.

В.2 Перекристаллизация персульфата аммония

В стакане вместимостью 600 см³, содержащем 100 см³ нагретой до температуры не более 45 °С очищенной дистиллированной воды по 9.4.1, растворяют при перемешивании 100 г персульфата аммония. Раствор быстро фильтруют через неплотный бумажный фильтр «белая лента» в термостойкий стакан вместимостью 250 см³. Охлаждают в бане со льдом, перемешивая раствор палочкой. Выпавшие кристаллы фильтруют через воронку фильтрующую (со стеклянным фильтром) с помощью колбы Бунзена под вакуумом, промывая несколько раз небольшими порциями (от 10 до 20 см³) охлаждённой очищенной дистиллированной воды по 9.4.1, и высушивают в тёмном месте при комнатной температуре. Высушенный препарат хранят в плотно закрытой склянке в эксикаторе при комнатной температуре в течение 6 мес.

Фильтрат можно использовать для перекристаллизации ещё одной порции персульфата аммония (около 50 г).

Приложение Г (рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов меди AP1-Cu, AP2-Cu и AP3-Cu для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации меди экстракционно-фотометрическим методом

Г.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов меди, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации меди в природных и очищенных сточных водах экстракционно-фотометрическим методом.

Г.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Г.1.

Таблица Г.1 – Метрологические характеристики аттестованных растворов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	AP1-Cu	AP2-Cu	AP3-Cu
Аттестованное значение массовой концентрации меди, мкг/см ³	99,8	9,98	0,998
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации меди ($P=0,95$), мкг/см ³	±1,1	±0,12	±0,013

Г.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Г.3.1 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

Г.3.2 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770, вместимостью 100 см³ – 2 шт., 500 см³ – 1 шт.

Г.3.3 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169, вместимостью 10 см³ – 2 шт.

Г.3.4 Цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770, вместимостью: 10 см³ – 1 шт., 100 см³ – 1 шт.

Г.3.5 Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336, вместимостью 250 см³ – 3 шт.

Г.3.6 Стаканчик для взвешивания СВ-19/9 по ГОСТ 25336.

Г.3.7 Воронка лабораторная типа В по ГОСТ 25336 диаметром 56 мм.

Г.3.8 Чашка выпарительная 2 по ГОСТ 9147.

Г.3.9 Эксикатор исполнения 2 диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336.

Г.3.10 Шпатель.

Г.3.11 Пластиковая и стеклянная посуда для хранения аттестованных растворов.

Г.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

Г.4.1 Медь (II) сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165, х.ч.

Г.4.2 Кислота серная по ГОСТ 4204, ч.д.а.

Г.4.3 Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144, очищенная по 9.4.1.

Г.5 Приготовление растворов

Г.5.1 Раствор серной кислоты, 13 %-ный

В термостойком стакане вместимостью 250 см³ смешивают 87 см³ очищенной дистиллированной воды и 7 см³ концентрированной серной кислоты. Срок хранения раствора в плотно закрытой склянке не ограничен.

Г.6 Процедура приготовления аттестованных растворов

Г.6.1 Приготовление основного аттестованного раствора AP1-Cu

На весах специального класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвёртого знака после запятой 0,1960 г сульфата меди, из предварительно выдержанной в выпарительной чашке соли в эксикаторе над 13 %-ным раствором серной кислоты в течение 1 сут. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в 400 см³ очищенной дистиллированной воды по 9.4.1, добавляют 5 см³ 13 %-ного раствора серной кислоты и перемешивают. Доводят объём раствора до метки на колбе очищенной дистиллированной водой и вновь перемешивают. Переносят раствор в пластиковую посуду с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию меди 99,8 мкг/дм³.

Г.6.2 Приготовление аттестованного раствора AP2-Cu

Отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см³ раствора AP1-Cu и переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объём раствора до метки на колбе очищенной дистиллированной водой по 9.4.1 и перемешивают. Переносят раствор в пластиковую посуду с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию меди 9,98 мкг/см³.

Г.6.3 Приготовление аттестованного раствора AP3-Cu

Отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см³ раствора AP2-Cu и переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объём раствора до метки на колбе очищенной по 9.4.1 дистиллированной водой и

перемешивают. Переносят раствор в пластиковую посуду с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию меди $0,998 \text{ мкг/см}^3$.

Г.7 Расчёт метрологических характеристик аттестованных растворов

Г.7.1 Расчёт метрологических характеристик аттестованного раствора AP1-Cu

Г.7.1.1 Аттестованное значение массовой концентрации меди C_1 , мкг/см^3 , рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{m_1 \cdot 10^6 \cdot 63,546}{V_1 \cdot 249,686}, \quad (\text{Г.1})$$

где m_1 – масса навески сульфата меди, г;
 10^6 – коэффициент перевода граммов в микрограммы, мкг/г ;
 $63,546$ – молярная масса меди, г/моль ;
 V_1 – вместимость мерной колбы, см^3 ;
 $249,686$ – молярная масса меди (II) сернокислой 5-водной, г/моль .

Г.7.1.2 Аттестованное значение массовой концентрации меди C_1 , в растворе AP1-Cu равно

$$C_1 = \frac{0,1960 \cdot 10^6 \cdot 63,546}{500 \cdot 249,686} = 99,8 \text{ мкг/см}^3.$$

Г.7.1.3 Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации меди в аттестованном растворе AP1-Cu Δ_1 , мкг/см^3 , выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_1}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_1}{V_1}\right)^2}, \quad (\text{Г.2})$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества сульфата меди в реактиве, приписанная реактиву квалификации «х.ч.», %;

Δm_1 – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

ΔV_1 – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3 .

Г.7.1.4 Погрешность установления массовой концентрации меди в аттестованном растворе AP1-Cu равна

$$\Delta_1 = 99,8 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,0}{99}\right)^2 + \left(\frac{0,0010}{0,1960}\right)^2 + \left(\frac{0,40}{500}\right)^2} = 1,1 \text{ мкг/см}^3.$$

Г.7.2 Расчёт метрологических характеристик рабочего аттестованного раствора AP2-Cu

Г.7.2.1 Аттестованное значение массовой концентрации меди C_2 , мкг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_2}{V_3}, \quad (\text{Г.3})$$

где V_2 – объём раствора AP1-Cu, отбираемый пипеткой, см³;
 V_3 – вместимость мерной колбы, см³.

Г.7.2.2 Аттестованное значение массовой концентрации меди в растворе AP2-Cu равно

$$C_2 = \frac{99,8 \cdot 10}{100} = 9,98 \text{ мкг/см}^3.$$

Г.7.2.3 Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации меди в аттестованном растворе AP2-Cu Δ_2 , мкг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_3}}{V_3}\right)^2}, \quad (\text{Г.4})$$

где Δ_{V_2} – предельное значение возможного отклонения объёма V_2 от номинального значения, см³;

Δ_{V_3} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Г.7.2.4 Погрешность установления массовой концентрации меди в аттестованном растворе AP2-Cu равна

$$\Delta_2 = 9,98 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,1}{99,8}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,20}{100}\right)^2} = 0,12 \text{ мкг/см}^3.$$

Г.7.3 Расчёт метрологических характеристик рабочего аттестованного раствора AP3-Cu

Г.7.3.1 Аттестованное значение массовой концентрации меди C_3 , мкг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_2 \cdot V_4}{V_5}, \quad (\text{Г.5})$$

где V_4 – объём раствора АР2-Си, отбираемый пипеткой, см³;
 V_5 – вместимость мерной колбы, см³.

Г.7.3.2 Аттестованное значение массовой концентрации меди в растворе АР3-Си равно

$$C_3 = \frac{9,98 \cdot 10}{100} = 0,998 \text{ мкг/см}^3.$$

Г.7.3.3 Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации меди в аттестованном растворе АР3-Си Δ_3 , мкг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_4}}{V_4}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_5}}{V_5}\right)^2}, \quad (\text{А.6})$$

где Δ_{V_4} – предельное значение возможного отклонения объёма V_4 от номинального значения, см³;

Δ_{V_5} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Г.7.3.4 Погрешность установления массовой концентрации меди в аттестованном растворе АР3-Си равна

$$\Delta_3 = 0,998 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,12}{9,98}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,20}{100}\right)^2} = 0,013 \text{ мкг/см}^3.$$

Г.8 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

Г.9 Требования к квалификации исполнителей

Аттестованные растворы может готовить специалист с высшим или средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 1 года.

Г.10 Требования к маркировке

На посуду с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, массовой концентрации меди, погрешности её установления и даты приготовления.

Г.11 Условия хранения

Г.11.1 Аттестованный раствор АР1-Си хранят при комнатной температуре в герметично закрытой пластиковой посуде не более 6 мес.

Г.11.2 Аттестованный раствор АР2-Си хранят при комнатной температуре в герметично закрытой пластиковой посуде не более 3 мес.

Г.11.3 Аттестованный раствор АР3-Си хранят при комнатной температуре в герметично закрытой пластиковой посуде не более 1 мес.

Приложение Д (рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов цинка AP1-Zn, AP2-Zn и AP3-Zn для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации цинка экстракционно-фотометрическим методом

Д.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов цинка, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации цинка в природных и очищенных сточных водах экстракционно-фотометрическим методом.

Д.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Д.1.

Таблица Д.1 – Метрологические характеристики аттестованных растворов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	AP1-Zn	AP2-Zn	AP3-Zn
Аттестованное значение массовой концентрации цинка, мкг/см^3	400,0	20,00	1,000
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации цинка ($P=0,95$), мкг/см^3	$\pm 2,8$	$\pm 0,25$	$\pm 0,016$

Д.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Д.3.1 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

Д.3.2 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770, вместимостью 100 см^3 – 2 шт., 500 см^3 – 1 шт.

Д.3.3 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169, вместимостью 5 см^3 – 2 шт.

Д.3.4 Цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770, вместимостью 10 см^3 – 2 шт.

Д.3.5 Стаканчик для взвешивания СВ-19/9 по ГОСТ 25336.

Д.3.6 Воронка лабораторная типа В по ГОСТ 25336 диаметром 56 мм.

Д.3.7 Эксикатор исполнения 2 диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336.

Д.3.8 Шпатель.

Д.3.9 Пластиковая посуда для хранения аттестованных растворов.

Д.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

Д.4.1 Цинк гранулированный по [1], х.ч.

Д.4.2 Кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч.

Д.4.3 Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144, очищенная по 9.4.1.

Д.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

Д.5.1 Приготовление основного аттестованного раствора AP1-Zn

В стаканчик для взвешивания отбирают около $(0,21 \pm 0,10)$ г металлического цинка, смачивают его небольшим количеством концентрированной соляной кислоты и сразу же промывают дистиллированной водой. Цинк сушат в сушильном шкафу при температуре $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч, затем охлаждают и взвешивают на весах специального класса точности с точностью до четвёртого знака после запятой. Навеску цинка количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 , в которую предварительно вносят 5 см^3 очищенной дистиллированной воды по 9.4.1 и 5 см^3 концентрированной соляной кислоты. Навеску цинка m_2 находят по разности масс стаканчика для взвешивания с цинком и пустого стаканчика. Цинк полностью растворяют, после чего объём раствора доводят до метки на колбе очищенной дистиллированной водой по 9.4.1 и перемешивают. Переносят раствор в пластиковую посуду с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию цинка $400,0\text{ мкг/см}^3$.

При отборе навески металлического цинка, отличной от значения $0,2000\text{ г}$, концентрации и погрешности аттестованных растворов рассчитывают по Д.6.

Д.5.2 Приготовление аттестованного раствора AP2-Zn

Отбирают пипеткой с одной отметкой $5,0\text{ см}^3$ раствора AP1-Zn и переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят объём раствора до метки на колбе очищенной дистиллированной водой по 9.4.1 и перемешивают. Переносят раствор в пластиковую посуду с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию цинка $20,00\text{ мкг/см}^3$.

Д.5.3 Приготовление аттестованного раствора AP3-Zn

Отбирают пипеткой с одной отметкой $5,0\text{ см}^3$ раствора AP2-Zn и переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят объём раствора до метки на колбе очищенной дистиллированной водой по 9.4.1 и перемешивают. Переносят раствор в пластиковую посуду с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию цинка $1,000\text{ мкг/см}^3$.

Д.6 Расчёт метрологических характеристик аттестованных растворов

Д.6.1 Расчёт метрологических характеристик аттестованного раствора AP1-Zn

Д.6.1.1 Аттестованное значение массовой концентрации цинка C_4 , мкг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_4 = \frac{m_2 \cdot 10^6}{V_5}, \quad (\text{Д.1})$$

где m_2 – масса навески цинка, г;
 10^6 – коэффициент перевода граммов в микрограммы, мкг/г;
 V_5 – вместимость мерной колбы, см³.

Д.6.1.2 Аттестованное значение массовой концентрации цинка C_4 , в растворе AP1-Zn равно

$$C_4 = \frac{0,2000 \cdot 10^6}{500} = 400,0 \text{ мкг/см}^3.$$

Д.6.1.3 Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации цинка в аттестованном растворе AP1-Zn Δ_4 , мкг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_4 = C_4 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{m_2}}{m_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_5}}{V_5}\right)^2}, \quad (\text{Д.2})$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества цинка, приписанная реактиву квалификации «х.ч.», %;

Δ_{m_2} – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_{V_5} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Д.6.1.4 Погрешность установления массовой концентрации цинка в аттестованном растворе AP1-Zn равна

$$\Delta_4 = 400,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,5}{99,5}\right)^2 + \left(\frac{0,0010}{0,20}\right)^2 + \left(\frac{0,40}{500}\right)^2} = 2,8 \text{ мкг/см}^3.$$

Д.6.2 Расчёт метрологических характеристик рабочего аттестованного раствора AP2-Zn

Д.6.2.1 Аттестованное значение массовой концентрации цинка C_5 , мкг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_5 = \frac{C_4 \cdot V_6}{V_7}, \quad (\text{Д.3})$$

где V_6 – объём раствора AP1-Zn, отбираемый пипеткой, см³;
 V_7 – вместимость мерной колбы, см³.

Д.6.2.2 Аттестованное значение массовой концентрации цинка в растворе AP2-Zn равно

$$C_5 = \frac{400,0 \cdot 5,0}{100} = 20,00 \text{ мкг/см}^3.$$

Д.6.2.3 Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации цинка в аттестованном растворе AP2-Zn Δ_5 , мкг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_5 = C_5 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_4}{C_4}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_6}}{V_6}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_7}}{V_7}\right)^2}, \quad (\text{Д.4})$$

где Δ_{V_6} – предельное значение возможного отклонения объёма V_6 от номинального значения, см³;

Δ_{V_7} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Д.6.2.4 Погрешность установления массовой концентрации цинка в аттестованном растворе AP2-Zn равна

$$\Delta_5 = 20,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{2,8}{400,0}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{5}\right)^2 + \left(\frac{0,20}{100}\right)^2} = 0,25 \text{ мкг/см}^3.$$

Д.6.3 Расчёт метрологических характеристик рабочего аттестованного раствора AP3-Cu

Д.6.3.1 Аттестованное значение массовой концентрации цинка C_6 , мкг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_6 = \frac{C_5 \cdot V_6}{V_7}, \quad (\text{Д.5})$$

где V_6 – объём раствора AP2-Zn, отбираемый пипеткой, см³;

V_7 – вместимость мерной колбы, см^3 .

Д.6.3.2 Аттестованное значение массовой концентрации цинка в растворе АРЗ-Zn равно

$$C_6 = \frac{20,0 \cdot 5,0}{100} = 1,000 \text{ мкг/см}^3.$$

Д.6.3.3 Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации цинка в аттестованном растворе АРЗ-Zn Δ_6 , мкг/см^3 , выполняют по формуле

$$\Delta_6 = C_6 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_5}{C_5}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_6}}{V_6}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_7}}{V_7}\right)^2}, \quad (\text{А.6})$$

где Δ_{V_6} – предельное значение возможного отклонения объёма V_6 от номинального значения, см^3 ;

Δ_{V_7} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3 .

Д.6.3.4 Погрешность установления массовой концентрации цинка в аттестованном растворе АРЗ-Zn равна

$$\Delta_6 = 1,000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,25}{20,00}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5}\right)^2 + \left(\frac{0,20}{100}\right)^2} = 0,016 \text{ мкг/см}^3.$$

Д.7 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

Д.8 Требования к квалификации исполнителей

Аттестованные растворы может готовить специалист с высшим или средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 1 года.

Д.9 Требования к маркировке

На посуду с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, массовой концентрации цинка, погрешности её установления и даты приготовления.

Д.10 Условия хранения

Д.10.1 Аттестованный раствор АР1-Zn хранят при комнатной температуре в герметично закрытой пластиковой посуде не более 6 мес.

Д.10.2 Аттестованный раствор АР2-Zn хранят при комнатной температуре в герметично закрытой пластиковой посуде не более 3 мес.

Д.10.3 Аттестованный раствор АР3-Zn хранят при комнатной температуре в герметично закрытой пластиковой посуде не более 1 мес.

Библиография

- | | | |
|-----|--|---|
| [1] | Технические условия
ТУ 6-09-5294–86 | Цинк гранулированный |
| [2] | Технические условия
ТУ 6-09-3901–75 | Свинец N,N-диэтилдитиокарбамат |
| [3] | Технические условия
ТУ 6-09-07-1684–89 | Дифенилдитиокарбазон (дитизон) |
| [4] | Технические условия
ТУ 6-09-1678–95 | Фильтры обеззоленные (белая лента) |
| [5] | Технические условия
ТУ 2642-054-23050963–2008 | Универсальная индикаторная бумага |
| [6] | Технические условия
ТУ 6-55-221-1029–89 | Мембрана «Владипор» типа МФАС-ОС |
| [7] | Технические условия
ТУ 25-2021.007–88 | Термометры лабораторные стеклянные с взаимозаменяемыми конусами |

Ключевые слова: медь, цинк, природная вода, массовая концентрация, методика измерений, экстракционно-фотометрический метод

Лист регистрации изменений

Поряд- ковый номер изме- нения	Номер страницы				Номер ре- гистрации изменения в ГОС, дата	Подпись	Дата	
	изме- нённой	заме- нённой	новой	аннули- рован- ной			внесения изм.	введения изм.