*СОГЛАСОВАНО*

Директор ВНИИМС

А. И. Асташенков

*«30» сентября 1994 г.*

*УТВЕРЖДАЮ*

Зам. директора
ТОО «КОРТЭК»

Е. М. Рукин

*«01» августа 1994 г.*

# МЕТОДИКА

## ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ БЕСПЛАМЕННОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

– Москва, 1994 год –

ТОО «КОРТЭК»

gost.e-ecolog.ru

**Автор разработки: Кочинев Э.В.**

При разработке методики были использованы отечественные и зарубежные материалы:

– Международный стандарт ISO 5666–67 «Качество воды. Анализ общей ртути методом беспламенной атомно–абсорбционной спектрометрии».

– ГОСТ 26927 – 86 «Сырье и продукты пищевые. Методы определения ртути».

– РД 1.01.808.7. – 88 «Методика лабораторного контроля качества измерений состава сточных вод», Харьков – 1988.

КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ,
МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ

# СВИДЕТЕЛЬСТВО № 120

## О МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути в природной и сточной водах методом беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрии

Методика разработана и утверждена ТОО "КОРТЭК" и предназначена для измерения массовой концентрации ртути в природной и сточной водах.

Диапазон массовой концентрации ртути, мкг/дм$^3$ : 0,2 - 10,0

Предел возможных значений погрешности результатов измерений, мкг/дм$^3$ : 0,016 C + 0,10, где C - результат измерения (среднее арифметическое значение двух параллельных определений), мкг/дм$^3$

Допускаемое расхождение значений двух параллельных определений, мкг/дм$^3$ : 0,022 C + 0,14.

Допускаемое расхождение двух результатов измерений, мкг/дм$^3$: 0,04 C + 0,22.

Директор А.И.Асташенков

17.10.94

# ВВЕДЕНИЕ

Методика предназначена для измерения массовой концентрации (далее концентрации) растворенной формы и суммы растворенной и нерастворенной форм (далее суммы форм) ртути в природных, и сточных водах методом беспламеной (метод "холодного пара") атомно – – абсорбционной спектрометрии.

Диапазон определяемых концентраций ртути 0,2 ÷ 10,0 мкг/дм

Если концентрация ртути в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация ртути соответствовала регламентированному в табл. 1 диапазону.

Концентрацию растворенных форм ртути определяют после кислотной обработки фильтрованной пробы; концентрацию суммы форм – после кислотной обработки первоначальной пробы; концентрацию нерастворенных форм расчитывают по разности найденных значений концентраций суммы форм и растворенных форм.

В зависимости от целей, анализ может быть ограничен определением концентрации только растворенных форм или суммы форм ртути.

## 1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод основан на химическом озолении (минерализации) анализируемой пробы бихроматом калия и кислотами при температуре 95°С с целью разрушения всех органических соединений. Избыток окислителя уменьшают добавлением солянокислого гидроксиламина. Ионы ртути восстанавливают до металлического состояния обработкой хлоридом олова (II). Оттонку ртути производят током газа (воздухом, не содержащим паров ртути) при комнатной температуре и анализируют ее в моноатомном парообразном состоянии методом беспламенной атомно – абсорбционной спектрофотометрии при длине волны 253,7 нм.

## 2. ПОКАЗАТЕЛИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Проведение измерений в точном соответствии с методикой, погрешность результатов анализа с доверительной вероятностью P=0,95 не превышает значений, расчитанных по соотношениям в табл.1.

Таблица 1

**Диапазон и характеристики погрешностей результатов анализа при доверительной вероятности P = 0,95**

| Диапазон определяемых массовых концентраций<br>мкг/дм$^3$ | Предел возможных значений погрешности результатов измерений<br>$\Delta$<br>мкг/дм$^3$ | Допускаемое расхождение результатов двух параллельных определений<br>$d_2$<br>мкг/дм$^3$ | Допускаемое расхождение двух результатов анализа<br>$D_2$<br>мкг/дм$^3$ |
|---|---|---|---|
| 0,2 ÷ 10,0 | 0,016 **C**+ 0,10 | 0,022 **C** + 0,14 | 0,04 **C** + 0,22 |
| C – среднее арифметическое двух результатов анализа | | | |

## 3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ, РАСТВОРЫ

3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства.

3.1.1. Генератор паров ртути «Ртуть–103» в комплекте с атомно – абсорбционным спектрометром «КВАНТ–АФА».

3.1.2. Весы аналитические лабораторные любого типа 2 - го класса точности с погрешностью взвешивания по ГОСТ 24104.

3.1.3. Плитка электрическая с закрытой спиралью ГОСТ 14919.

**3.2. Посуда.**

3.2.1. Стаканы термостойкие В-1-150 ТС, В-1-250 ТС, ГОСТ 25336.

3.2.2. Колбы мерные наливные 2-25(50, 100, 500, 1000)-2, ГОСТ 1770.

3.2.3. Цилиндры мерные 1 - 50 (100), ГОСТ 1770.

3.2.4. Пипетки мерные 4 (5) - 2 - 1 (2); 6 (7) - 2 - 5 (10); 2 (3) - 2 - 20 (25) ГОСТ 20292.

3.2.5. Стаканчики для взвешивания СВ, ГОСТ 25336.

3.2.6. Бутыли из стекла с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500 ÷ 1000 см для отбора и хранения проб.

**3.3. Реактивы. Растворы.**

3.3.1. Стандартные образцы состава растворов ионов ртути ( ГСО 8003–93, ГСОРМ–1, ГСО 3497-86 ) с массовой концентрацией 1,0 мг/см.

3.3.2. Хлорная ртуть (II) применяется при отсутствии стандартных образцов для приготовления градуировочных растворов. Взвесить 1,354 ± 0,001 г хлорной ртути, поместить в мерную колбу вместимостью 1000 см, растворить в 25 $см^3$ соляной кислоты (п.3.3.7), довести до метки раствором разбавления (п.3.3.10). 1 $см^3$ стандартного раствора содержит 1 мг, ртути.

Раствор хранить в колбах из боросиликатного стекла.

Срок хранения 6 месяцев.

3.3.3. Рабочий раствор А.

1 см раствора А содержит 100 мкг ртути: вскрыть стеклянную ампулу стандартного образца состава раствора ионов ртути (п.3.3.1) с концентрацией 1 мг/$см^3$, вылить в сухой стакан, 5,0 см раствора с помощью пипетки вместимостью 5 $см^3$ перенести в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и довести до метки раствором разбавления (п.3.3.10).

Раствор хранить в темной склянке.

Срок хранения 6 месяцев.

3.3.4. Рабочий раствор Б.

1 $см^3$ раствора Б содержит 1 мкг ртути: 1,0 $см^3$ рабочего раствора А (п.3.3.3) с помощью пипетки вместимостью 1,0 $см^3$ перенести в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и довести до метки раствором разбавления (п.3.3.10).

Раствор готовить в день использования.

3.3.5. Кислота серная по ГОСТ 4204 ( плотность 1,84 $г/см^3$ ).

3.3.6. Кислота азотная по ГОСТ 4461 ( плотность 1,42 $г/см^3$ ).

3.3.7. Кислота хлороводородная (соляная) по ГОСТ 3118 ( плотность 1,19 $г/см^3$ ).

3.3.8. Калий двухромовокислый ГОСТ 4220.

3.3.9. Калий двухромовокислый, раствор с концентрацией 40 $г/дм^3$. Растворить 20 г калия двухромовокислого в 50 $см^3$ дистиллированной воды, перенести в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, добавить 50 $см^3$ азотной кислоты (п.3.3.6) и довести до метки дистиллированной водой.

Раствор хранить в колбе из коричневого стекла с притёртой пробкой.

Срок хранения 1 месяц.

3.3.10. Раствор для разбавления основных и градуировочных растворов.

В мерную колбу, вместимостью 1000 $см^3$, поместить 50 $см^3$ азотной кислоты (п.3.3.6), 5 $см^3$ раствора калия двухромовокислого с концентрацией 40 г/см (п.3.3.9), довести до метки дистиллированной водой.

Раствор хранить в колбе из коричневого стекла с притертой пробкой.

Срок хранения 1 месяц.

3.3.11. Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456.

3.3.12. Гидроксиламина гидрохлорид, раствор концентрации 100 $г/дм^3$. Растворить 10 г гидроксиламина гидрохлорида в 20 $см^3$ дистиллированной воды (п.3.3.11), количественно перенести в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, довести до метки дистиллированной водой.

Раствор готовить в день использования.

3.3.13. Олово двухлористое двуводное ГОСТ 3678.

3.3.14. Раствор олова двухлористого концентрации 100 $г/дм^3$.

Растворить 25 г олова двухлористого двуводного в 50 $см^3$ горячей соляной кислоты (п.3.3.7). При помутнении раствор отфильтровать, охладить, перенести в меную колбу вместимостью 250 $см^3$, довести до метки дистиллированной водой.

Раствор готовить в день использования.

3.3.15. Вода дистиллированная ГОСТ 6709.

3.3.16. Фильтры обеззоленные "синяя лента".

3.3.17. Бумага индикаторная, универсальная для контроля pH.

3.3.18. Синтетическое моющее средство СМС для мытья посуды.

Допускается использовать аппаратуру, мерную посуду и другие мерные средства измерений, имеющие аналогичные метрологические характеристики.

## 4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1. Требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.021 и ГОСТ 12.4.007.

4.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

4.5. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных норм по ГОСТ 12.1.005.

4.6. Запрещается включать в сеть и работать на приборе без заземления.

## 5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Выполнение измерений может проводить химик – аналитик, изучивший инструкцию по эксплуатации прибора.

## 6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях:

| | |
|---|---|
| температура окружающего воздуха | – 20 ± 5°С |
| относительная влажность | – 80 ± 5 % |
| атмосферное давление | – 84 ÷ 106 кПа |
| частота переменного тока | – 50 ± 1 Гц |

## 7. ПОДГОТОВКА ПОСУДЫ

### 7.1. Подготовка посуды для анализа.

7.1.1. Посуду для анализа (п.п. 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3, 3.2.4, 3.2.6) мыть теплой водой, "хромовой смесью" ( 9,2 г двухромовокислого калия (п.3.3.8) растворить в 100 $см^3$ серной кислоты (п.3.3.5) ); от "хромовой смеси" посуду отмыть водопроводной водой, а затем дистиллированной. Перед отбором пробы воды посуду не менее 2-х раз ополаскивают водой, подлежащей анализу.

## 8. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

**8.1.** Пробы питьевой воды отбирают по ГОСТ 24481.

**8.2.** Пробы сточной воды отбирают по НВН 33.5.3.01.

**8.3.** Объем пробы воды для определения массовой концентрации ртути должен быть не менее 300 $см^3$.

**8.4.** Сразу после отбора следует привести pH каждой пробы воды к значению меньшему или равному 1 ($pH \leq 1$), добавляя азотную кислоту ( п.3.3.6 ). Если пробы воды не могут быть проанализированы сразу (в течение 6 часов), то кроме азотной кислоты следует добавить 4 $см^3$ раствора калия двухромовокислого (п.3.3.9) на 1 $дм^3$ пробы. Определение ртути в консервированных пробах проводят не позднее, чем через 3 суток. ( Если анализ растворимой и нерастворимой ртути проводят отдельно, то пробу воды после отбора следует разделить путем фильтрования через фильтр с порами 0,45 мкм. Затем в пробу воды добавить азотную кислоту (п.3.3.6) до $pH \leq 1$ и 4 $см^3$ раствора калия двухромовокислого с концентрацией 40 $г/дм^3$ ( п.3.3.9 ) на 1 $дм^3$ пробы.)

**8.5.** Для каждого анализа отбирают по 3 параллельных пробы воды ( 1 резервная ).

**8.6.** Вода не должна подвергаться воздействию прямого солнечного света.

8.7. Для доставки в лабораторию сосуды с пробами упаковывают в тару, обеспечивающую сохранность и предохраняющую от резких перепадов температуры.

8.8. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указываются:

- цель анализа, предполагаемые загрязнители;
- место, время отбора;
- номер пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу;
- дата.

## 9. ПОДГОТОВКА ПРИБОРА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Включить и настроить спектрометр «КВАНТ–АФА» на резонансную линию ртути 253,7 нм, согласно прилагаемой инструкции.

9.2. Установить кювету для фотометрирования ртути в просвечиваемой зоне спектрометра, отъюстировать кювету по вертикали и горизонтали.

9.3. Заполнить соответствующий сосуд двухлористым оловом (п.3.3.13) и установить его на место (инструкция по эксплуатации генератора « Ртуть – 103 »).

9.4. Установить согласно табл. 2 и инструкции по эксплуатации генератора « Ртуть – 103 » расход воздуха.

**9.5.** Установить согласно табл. 2 и инструкции по эксплуатации генератора «Ртуть – 103» расход двухлористого олова.

Таблица 2

| Определяемый элемент | Источник света | Аналитическая линия нм | Щель мм | Расход воздуха л/мин | Расход $Sn Cl_2$ л/м |
|---|---|---|---|---|---|
| Hg | Лампа ЛВ – 2 на Hg | 253,7 | 0,25 | 0,4 ÷ 0,6 | 2,0 ± 0,5 |

## 10. ПОДГОТОВКА К ИЗМЕРЕНИЯМ

### 10.1. Приготовление градуировочных растворов.

Градуировочные растворы для построения градуировочного графика готовить в день проведения анализа в мерных колбах вместимостью 100 $см^3$ в соответствии с табл 3.

Растворы в колбах довести до метки раствором разбавления (п.3.3.10).

Таблица 3

| N колбы | Массовая концентрация ртути в градуировочных растворах мкг/дм$^3$ | Масса ртути в 20 см$^3$ градуировочного раствора мкг | Аликвотная часть разбавляемого раствора, помещаемая в мерную колбу см$^3$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 10,0 | 0,2 | 1,0 рабочего раствора Б (п.3.3.4) |
| 2 | 5,0 | 0,1 | 0,5 рабочего раствора Б |
| 3 | 1,0 | 0,02 | 10 мл градуировочного раствора 1 |
| 4 | 0,5 | 0,01 | 5 мл градуировочного раствора 1 |
| 5 | 0,2 | 0,004 | 2 мл градуировочного раствора 1 |

10.2. Градуировка прибора.

10.2.1. Отобрать пипеткой 20 см$^3$ приготовленного раствора с содержанием в нем ртути 10 мкг/дм$^3$ (0,2 мкг по массе) и внести в реактор на 20 см$^3$ (табл. 3, колба N1).

10.2.2. Установить заполненный реактор в генератор « Ртуть – 103 ».

10.2.3. На спектрометре «КВАНТ–АФА» переключатель [ ИЗМЕРЕНИЕ ] установить в положение [ НЕПР ]. Нажать на клавишу [ > 0 < ] и, спустя 3 ÷ 5 сек., отжать клавишу. На табло [ РЕГИСТРАЦИЯ ] должно установиться значение 0,000 ± 0,01, в противном случае, перестройте режим питания высокочастотной лампы ЛВ – 2. Установите переключатель [ ИЗМЕРЕНИЕ ] в положение 60 сек. Нажмите клавишу [ >0< ] и клавишу [ ПУСК ]. После загорания индикатора [РЕГИСТРАЦИЯ] отожмите клавишу [ > 0 < ].

10.2.4. На генераторе «Ртуть–103» нажать на клавишу [ ПРОДУВ ] ( реактор с калибровочным раствором ртути в генератор установлен ). На спектрометре «КВАНТ – АФА» переключатель [ ИЗМЕРЕНИЕ ] установить в положение [НЕПР]. Продувать калибровочную пробу до тех пор, пока на табло [ РЕГИСТРАЦИЯ ] не установится значение 0,000 ± 0,01. Переключатель [ ИЗМЕРЕНИЕ ] установите в положение 60 сек. На генераторе «Ртуть – 103» нажмите клавишу [ ПУСК ]. После истечения установленного времени интегрирования ( 60 сек.) на табло [ РЕГИСТРАЦИЯ ] установится определенная цифра.

10.2.5. Ручками [МАСШТАБ], [ГРУБО] и [ПЛАВНО] установить на цифровом индикаторе [ РЕГИСТРАЦИЯ ] значение 1,000 ± 0,25. Проведите повторное измерение по пунктам 10.2.3, 10.2.4; в случае расхождения результатов ручками [ МАСШТАБ ] и [ ПЛАВНО ] подстроить калибровочное значение 1,000 ± 0,25. Достаточно провести 2 ÷ 3 калибровочных измерения верхнего предела измерения, т.е. 10 мкг/дм$^3$ при объеме пробы 20 мл.

10.2.6. В процессе одной серии измерений скорость потока воздуха и дозировка двухлористого олова должны быть постоянными.

10.2.7. После каждого измерения производят корректировку нуля по п. 10.2.3.

10.2.8. Для каждой анализируемой пробы проводят два – три параллельных определения, включая кислотную обработку каждой пробы. Одновременно в тех же условиях проводят "холостой опыт" для внесения поправки в результат определения.

**10.3. Подготовка пробы к анализу.**

10.3.1. Для определения концентрации суммы форм ртути пробу воды перемешать в течение 5 мин в бутыли, затем быстро ( 1 ÷ 2 мин. ) отобрать 100 $см^3$ мерным цилиндром, перенести в стакан вместимостью 250 $см^3$, осторожно добавить 5 $см^3$ азотной кислоты (п. 3.3.6), 5 $см^3$ серной кислоты (п. 3.3.5) и около 5 $см^3$ калия двухромовокислого **С = 40 г/$дм^3$** (п. 3.3.9) до получения стойкой желтой окраски. Если интенсивная окраска не удерживается, то добавить еще калия двухромовокислого (п. 3.3.9), но не более 15 $см^3$. Стакан накрыть часовым стеклом и нагреть до кипения, кипятить 5 мин, не допуская разбрызгивания. Стакан охладить при комнатной температуре, добавить по каплям раствор солянокислого гидроксиламина (п.3.3.12) для уменьшения избытка окислителя. Одновременно с обработкой пробы проводят " холостой опыт " для внесения поправки в результат определения.

10.3.2. Для определения концентрации растворенных форм ртути, оставшуюся после выполнения процедуры п.10.3.1 часть исходной пробы отфильтровать через фильтр с порами 0,45 мкм, отобрать мерным цилиндром 100 $см^3$ отфильтрованной пробы и далее действовать согласно п.10.3.1.

## 11. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

**11.1.** Спектрометр «КВАНТ – АФА» на линию ртути l = 253,7 нм настроен.

**11.2.** Проведена калибровка спектрометра по верхнему пределу измерения – 10 мкг/дм$^3$ согласно п. 10.2.

В случае определения малых содержаний ртути в пробе до 1 мкг/дм$^3$ целесообразно пользоваться градуировочным графиком. Градуировочный график строят по реальным показаниям на табло [РЕГИСТРАЦИЯ] не используя ручки [МАСШТАБ].

**11.3.** Разливают в реакторы ( 2 – 3 реактора ) анализируемую пробу по п. 10.3.1 в объеме 20 мл в один реактор.

**11.4.** Устанавливают реактор на генератор «Ртуть–103» и поочередно по п.п. 10.2.3 и 10.2.4 проводят измерения.

**11.5.** Регистрируют показания концентрации в мкг/дм$^3$ на табло прибора или расчитывая концентрацию ртути по градуировочному графику.

**11.6.** Измеряют раствор, полученный в " холостом опыте ", регистрируют показания и вычитают его из результатов измерений.

**11.7.** При анализе проб необходимо снимать не менее двух отсчетов для каждого раствора.

## 12. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание ртути в пробе расчитывают по формуле:

$$C_x = \frac{C_x - C_o}{C_{10} - C_o}, \qquad \text{мкг / дм}^3;$$

где $C_x$ – результат фотометрирования пробы с неизвестной концентрацией (мкг/дм$^3$), полученной прямым отсчетом с табло прибора;

$C_o$ – результат фотометрирования "холостого раствора", мкг / дм$^3$;

$C_{10}$ – верхняя граница линейного участка ( 10,00 мкг/дм$^3$ );

В случае, если анализируемая проба содержит до 1 мкг / дм$^3$ ртути проводят фотометрирование градуировочных растворов и строят график в координатах "концентрация раствора" – "показания прибора". Пользуясь градуировочным графиком определяют концентрацию ртути в анализируемых пробах.

Для двух параллельных определений получают два значения концентрации $C_1$ и $C_2$ и расчитывают среднее арифметическое:

$$C_{ср} = ( C_1 + C_2 ) / 2 .$$

Допускаемое расхождение между параллельными определениями $d_2$ вычисляют подставляя $C_{ср}$ в соответствующее выражение табл. 1. Если расхождение между параллельными определениями не превышает допускаемого $(C_1 - C_2) \leq d_2$, то среднее арифметическое значение принимают за результат анализа. В противном случае анализ повторяют, используя резервную пробу. По среднему арифметическому значению концентрации расчитывают предел возможных значений погрешности результатов измерений $\Delta$ мкг/дм$^3$. Окончательный результат анализа представляют в виде $C \pm \Delta$ мкг/дм$^3$. Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение погрешности.

## 13. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

13.1. Норматив оперативного контроля сходимости расчитывают по формуле:

$$d_2 = 2{,}77 \cdot \sigma_{сход.}|\dot{\Delta}|, \quad \text{при} \quad n=2; \ p=0{,}95; \quad \text{(табл. 1)}$$

где $\sigma_{сход}|\dot{\Delta}|$ – показатель сходимости.

Решение об удовлетворительной сходимости принимают при выполнении условия $(C_1 - C_2) \leq d_2$ ($C_1$ и $C_2$ – значения результатов параллельных определений).

13.2. Оперативный контроль воспроизводимости методики проводят по разбросу двух результатов определения содержания массовой концентрации ртути в рабочей пробе, полученных в условиях воспроизводимости (разные операторы, разные наборы мерной посуды, разные партии реактивов одного типа и т. д.).

Норматив оперативного контроля воспроизводимости $D_2$ расчитывают по формуле:

$$D_2 = 2{,}77 \cdot \sigma_{\text{воспр.}}|\dot{\Delta}|, \quad \text{при } n=2; \text{ (табл. 1)}\ p=0{,}95;$$

где $\sigma_{\text{воспр.}}|\dot{\Delta}|$ – показатель воспроизводимости.

Решение об удовлетворительной воспроизводимости принимают при выполнении условия:

$$(C_1 - C_2) \le D_2,$$

где $C_1$ и $C_2$ – результаты анализа пробы.

13.3. Оперативный контроль погрешности методики с применением метода добавок состоит в сравнении разности между результатом контрольного измерения содержания определяемого компонента в пробе с известной добавкой $C_{пд}$ и в пробе без добавки $C_п$ с нормативом контроля точности k.

Норматив контроля погрешности:

$$k = \Delta, \qquad \text{при } p=0{,}95, \qquad \text{(табл. 1)}$$

Решение об удовлетворительной погрешности результатов анализа принимают при выполнении условия:

$$(C_{пд} - C_п - C_д) \leq k,$$

где $C_{пд}$ – результат анализа пробы с добавкой;
$C_п$ – результат анализа пробы без добавки;
$C_д$ – значение величины добавки к пробе.

**Приложение 1**
(рекомендуемое)

## ФОРМА ЗАПИСИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

| N пробы | Результат определения | Расхождение между параллельными определениями | | Результат анализа |
|---|---|---|---|---|
| | | Фактическое | Допускаемое | |
| | 1. | | | |
| | 2. | | | |
| | 3. | | | |
| Среднее: | | | | |

**Приложение 2**
(рекомендуемое)

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОСНОВНОГО РАСТВОРА РТУТИ С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ 1,0 мг/см$^3$

(при отсутствии государственных стандартных образцов)

1. Аппаратура, посуда, реактивы.

– Весы лабораторные аналитические любого типа 2-го класса точности с погрешностью взвешивания по ГОСТ 24104.

– Стаканы термостойкие В - 1 - 150 ТС, ГОСТ 25336.

– Кислота азотная (п.3.3.6).

– Кислота соляная (п.3.3.7).

– Калий двухромокислый (п.3.3.8).

– Калий двухромовокислый, раствор разбавления (п.3.3.10).

– Вода дистиллированная (п.3.3.14).

– Ртуть (II) азотнокислая 1-водная, ГОСТ 4520.

2. При приготовлении основных растворов необходимо обеспечить погрешность концентрации, не превышающую 1%. Основные растворы готовят из чистых препаратов ртути с содержанием ртути не менее 99,5 % или химически чистых солей.

1,354 ± 0,010 г хлорной ртути (II) поместить в стакан вместимостью 100 $см^3$, добавить 25 $см^3$ соляной кислоты (п.3.3.7), растворить, количественно перенести в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и довести до метки раствором разбавления (п.3.3.10).

1,708 ± 0,010 г ртути азотнокислой 1-водной (II) поместить в стакан вместимостью 100 $см^3$, добавить 50 $см^3$ азотной кислоты ( 1 : 1 ), количественно переносят в мерную колбу, вместимостью 1000 $см^3$ и доводят до метки раствором разбавления (п.3.3.10).

Основные стандартные растворы ртути с концентрацией 1,0 мг/$см^3$ хранят в колбах с притертыми пробками.

Срок хранения 1 год.

**Приложение 3**
*( рекомендуемое )*

## ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. При проведении анализа на уровне концентраций, близких к нижнему пределу чувствительности, очень важно учитывать величины, полученные в холостых опытах.

2. Вычисление и контроль величин, полученных в холостых опытах.

Провести серию из 10 холостых опытов в соответствии с использованным методом анализа (п.10.3). **Вычислить** стандартное отклонение и, используя полученную **величину**, вычислить доверительный интервал (А) по уравнению:

$$A = C_{ср} \pm S^t \bullet (P, f) / \sqrt{n},$$

где С – средняя величина, полученная в холостых опытах,

S – стандартное отклонение;

t – коэффициент Стьюдента, равный 2,26;

P – доверительный уровень вероятности равный 0,95;

f – число степеней свободы, равное 9;

n – количество проведенных холостых опытов, 10.

Ежедневно проводить по одному холостому опыту. Полученная величина должна находиться в доверительном интервале А. Если она заметно выше ( $C_{ср} + S^t \bullet (P, f) / \sqrt{n}$ ) необходимо проверить реактивы. Содержащие слишком большое количество ртути – заменить. Если новая величина остается выше верхнего предела или она заметно ниже ( $C_{ср} - S^t \bullet (P, f) / \sqrt{n}$ ), вновь определить доверительный интервал и на основании этого вывести порог обнаружения

**Приложение 4**
**( справочное )**

Процедура отбора проб должна предусматривать *оформление акта отбора проб,* содержащего следующую информацию.

1. Наименование объекта отбора проб, место отбора и его характеристика, цель отбора пробы, наименование лаборатории, в которую должна быть доставлена проба.

2. Вид отбираемой пробы и наименование документа, регламентирующего отбор проб.

3. Дату и время отбора пробы.

4. Тип пробоотборного устройства с указанием НД или средства отбора пробы с указанием его характеристики.

5. Средство хранения пробы, его номер или шифр.

6. Количество параллельно отобранных проб.

7. Способ консервации со ссылкой на НД.

8. Сведения о лицах произведших отбор проб ( должность, организация, Ф. И. О., подпись ).

## СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

ВВЕДЕНИЕ ..... 4

1. Принцип метода ..... 5
2. Показатели погрешности измерений ..... 6
3. Средства измерений, вспомогательные устройства, посуда, реактивы, растворы ..... 7
4. Условия безопасного проведения работ ..... 11
5. Требования к квалификации оператора ..... 12
6. Условия выполнения измерений ..... 12
7. Подготовка посуды ..... 12
8. Отбор и хранение проб воды ..... 13
9. Подготовка прибора к выполнению измерений ... 14
10. Подготовка к измерениям ..... 15
11. Выполнение измерений ..... 20
12. Обработка результатов измерений ..... 21
13. Контроль погрешности результатов измерений ... 22

ПРИЛОЖЕНИЕ 1 ..... 24

ПРИЛОЖЕНИЕ 2 ..... 25

ПРИЛОЖЕНИЕ 3 ..... 27

ПРИЛОЖЕНИЕ 4 ..... 28

## ОСОБЫЕ ОТМЕТКИ

## ОСОБЫЕ ОТМЕТКИ

gost.e-ecolog.ru