

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҰЛТТЫҚ СТАНДАРТЫ

СУ
Сынап мөлшерін «суық бу» әдісімен анықтау

ВОДА
Определение содержания ртути методом «холодного пара

ҚР СТ 2324-2013

Ресми басылым

Қазақстан Республикасы Индустрия және жаңа технология министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитеті (Мемстандарт)

Астана

gost.e-ecolog.ru

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҰЛТТЫҚ СТАНДАРТЫ

СУ

Сынап мөлшерін «суық бу» әдісімен анықтау

ҚР СТ 2324-2013

Ресми басылым

Қазақстан Республикасы Индустрия және жаңа технология министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитеті (Мемстандарт)

Астана

Алғысөз

1 Техникалық реттеу және метрология комитетінің «Қазақстан метрология институты» Республикалық мемлекеттік кәсіпорны мен «Люмэкс-маркетинг» ЖШҚ **ӘЗІРЛЕП ЕНГІЗДІ**

2 Қазақстан Республикасының Индустрия және жаңа технологиялар министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитеті Төрағасының 2013 жылғы 07 қазандағы № 493-од бұйрығымен **БЕКІТІЛІП ҚОЛДАНЫСҚА ЕНГІЗІЛДІ**

3 Осы стандарт Люмэкс-маркетинг» ЖШҚ әзірлеген (Санкт-Петербург қаласы, Ресей Федерациясы) Ә 01-42-2008 «Табиғи, ауыз су, беттік, теңіз және тазартылған ағынды су сынамасындағы сынаптың массалық концентрациясын сынап талдағышта селекциялық емес сіңіру зееманалық түзетілетін атомды – абсорбциялық әдіспен өлшемдерді орындау әдістемесі» негізінде әзірленген.

4 БІРІНШІ ТЕКСЕРУ МЕРЗІМІ **2019 жыл**
ТЕКСЕРУ КЕЗЕҢДІЛІГІ **5 жыл**

5 АЛҒАШ РЕТ ЕНГІЗІЛДІ

Осы стандартқа енгізілетін өзгерістер туралы ақпарат «Стандарттау жөніндегі нормативтік құжаттар» ақпараттық көрсеткіштерінде жыл сайын, сондай-ақ мәтін өзгерістер мен түзетулер ай сайын басылатын «Мемлекеттік стандарттар» ақпараттық көрсеткішінде жария етіледі. Осы стандартты қайта қарау (өзгертілу) жою жағдайында, тиісті хабарлар ай сайын басылатын «Мемлекеттік стандарттар» ақпараттық көрсеткішінде жария етіледі.».

Осы стандарт Қазақстан Республикасы Индустрия және жаңа технологиялар министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитетінің рұқсатынсыз ресми басылым ретінде толықтай және бөлшектеліп басылып шығарыла, көбейтіле және таратыла алмайды.

Мазмұны

1	Қолданылу саласы	1
2	Нормативтік сілтемелер	1
3	Терминдер мен анықтамалар	3
4	Өлшеу дәлдігі көрсеткіштеріне қойылатын талаптар	3
5	Өлшеу әдісі	4
6	Өлшеу құралдары, қосалқы құралдар, реактивтер мен материалдар	4
7	Қауіпсіздік, қоршаған орта талаптары	7
8	Оператор біліктілігіне қойылатын талаптар	7
9	Өлшеу шарттарына қойылатын талаптар	7
10	Өлшемдерді орындауға дайындау	7
11	Өлшемді орындау тәртібі	15
12	Өлшеу нәтижелерін өңдеу	18
13	Өлшеу нәтижелерін рәсімдеу	19
14	Өлшеу сапасын бақылау	20
	Библиография	24

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҰЛТТЫҚ СТАНДАРТЫ

СУ
Сынап мөлшерін «суық бу» әдісімен анықтау

Енгізілген күні 2014-07-01

1 Қолданылу саласы

Осы стандарт сынап талдағышта селективті сіңіру зеемана түзетілген табиғи (оның ішінде беттік және теңіз), ауыз су (оның ішінде өлшенген сыйымдылықта), минералды, ағынды су сынамасында жалпы және ерітілген сынаптың массалық концентрациясын атомды – абсорбциялық әдіспен өлшеу әдістемесін белгілейді.

Стандарт екі әдісті белгілейді. А әдісі (перманганаттық минералдау) минералдау шарттарын пайдалану керек және табиғи, ауыз және ағынды суға арналған күрделі матрицасы бар сынамаларды дайындау үшін ұсынылады.

Жалпы және ерітілген сынаптың массалық концентрациясын өлшеу ауқымы 0,010 мкг/дм^3 бастап 2000 мкг/дм^{3}дейін.

Б әдісі (бромид-бромат минералдау) табиғи (оның ішінде теңіз), минералды, ауыз су (оның ішінде өлшенген сыйымдылықта), тазартылған ағынды су сынамасын дайындау үшін минералдаудың айтарлықтай оңай шарттары қарастырылады.

Жалпы және ерітілген сынаптың массалық концентрациясын өлшеу ауқымы 0,0100 мкг/дм^3 бастап 5,0 мкг/дм^3 дейін.

2 Нормативтік сілтемелер

Осы стандартты қолдану үшін мынадай сілтеме нормативтік құжаттар қажет:

Қазақстан Республикасының «Өлшем бірлігін қамтамасыз ету туралы» 2000 жылғы 07 маусымдағы № 53-II заңы.

ҚР СТ 2.1-2009 Қазақстан Республикасының өлшем бірлігін қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі. Терминдер мен анықтамалар.

ҚР СТ 2.4-2007 Қазақстан Республикасының өлшем бірлігін қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі. Өлшем құралдарын салыстырып тексеру. Ұйымдастыру және өткізу тәртібі.

ҚР СТ 2.21-2007 Қазақстан Республикасының Өлшем бірлікті қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі. Өлшеу құралдары типін бекіту және сынақ өткізу тәртібі.

ҚР СТ 2.30-2007 Қазақстан Республикасының Өлшем бірлікті қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі. Өлшеу құралдарының метрологиялық аттестациясын өткізу тәртібі.

ҚР СТ 2.79-2004 Қазақстан Республикасының өлшем бірлігін қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі. Шетел өндірген заттар мен материалдардың құрамы мен қасиеттерінің стандарттық үлгілері. Қолдануға рұқсат ету тәртібі. Негізгі ережелер.

ҚР СТ ГОСТ Р 51592-2003 Су. Сынамаларды іріктеуге қойылатын жалпы талаптар.

ҚР СТ ГОСТ Р 51593-2003 Ауыз су. Сынамаларды іріктеу.

ҚР СТ ГОСТ Р 52109-2003 Ыдысқа құйылған ауыз су. Жалпы техникалық шарттар.

ГОСТ 12.0.004-90 Еңбек қауіпсіздігі стандарттарының жүйесі. Еңбек қауіпсіздігін оқытуды ұйымдастыру. Жалпы ережелер.

ГОСТ 12.1.004-91 Еңбек қауіпсіздігі стандарттарының жүйесі. Өрт қауіпсіздігі. Жалпы талаптар.

ГОСТ 12.1.007-76 Еңбек қауіпсіздігі стандарттарының жүйесі. Зиянды заттар. Жіктеу және жалпы қауіпсіздік талаптары.

ГОСТ 12.4.009-83 Еңбек қауіпсіздігі стандарттарының жүйесі. Объектілерді қорғауға арналған өрт сөндіру техникасы. Негізгі түрлер. Орналастыру және қызмет көрсету.

ГОСТ 17.1.5.05-85 Табиғатты қорғау. Гидросфера. Беттік және теңіз сулар және атмосфералық тұнба сынамаларын іріктеуге қойылатын жалпы талаптар.

ГОСТ 1770-74 Зертханалық өлшегіш шыны ыдыс. Цилиндрлер, өлшектер, құтылар, сынауықтар. Жалпы техникалық шарттар.

ГОСТ 4146-74 Реактивтер. Күкірт қышқылды калий. Техникалық шарттар.

ГОСТ 4204-77 Реактивтер. Күкірт қышқылы. Техникалық шарттар.

ГОСТ 4220-75 Реактивтер. Екі ромоқышқыл калий. Техникалық шарттар.

ГОСТ 4328-77 Реактивтер. Натрий гидрототығы. Техникалық шарттар.

ГОСТ 4457-74 Реактивтер. Бром қышқылды калий. Техникалық шарттар.

ГОСТ 5456-79 Реактивтер. Гидроксиламин гидрохлориді. Техникалық шарттар.

ГОСТ ИСО 5725-6-2002 Өлшеу әдістері мен нәтижелерінің дәлдігі (дұрыстығы мен анықтығы). 6-бөлім. Практикада дәлдік мәндерін пайдалану.

ГОСТ 6709-72 Тазартылған су. Техникалық шарттар.

ГОСТ 11125-84 Тазалығы ерекше азот қышқылы. Техникалық шарттар.

ГОСТ 13032-77 Полиметилсилоксан сұйығы. Техникалық шарттар.

ГОСТ 14261-77 Тазалығы ерекше тұз қышқылы. Техникалық шарттар.

ГОСТ 14919-83 Электрплиталар, электрплиткалар және тұрмыстық қуырылған электршкафтар. Жалпы техникалық шарттар.

ГОСТ 20490-75 Реактивтер. Марганец қышқылды калий. Техникалық шарттар.

ГОСТ 23268.0-91 Емдік, емдік - асхана және табиғи асхана минералды ауыс сулар. Қабылдау ережесі және сынамаларды іріктеу әдістері7

ГОСТ 24104-2001 Зертханалық таразылар. Жалпы техникалық талаптар.

ГОСТ 25336-82 Зертханалық шыны ыдыстар мен жабдықтар. Типтер, негізгі параметрлер мен өлшемдер.

ГОСТ 29169-91 Зертханалық шыны ыдыс. Бір белгісі бар тамшуырлар.

ГОСТ 29227-91 Зертханалық шыны ыдыс. Градуирленген тамшуырлар. 1-бөлім. Жалпы талаптар.

ГОСТ Р 53228-2008 Автоматты емес әрекет таразылар. 1-бөлім. Метрологиялық және техникалық талаптар. Сынақтар.

ГОСТ Р 12.1.019-2009 Еңбек қауіпсіздігі стандарттарының жүйесі. Электр қауіпсіздігі. Жалпы талаптар және қорғау түрлерінің номенклатурасы.

ЕСКЕРТПЕ Осы стандарты пайдалану кезінде үстіміздегі жылдың берілген «Қазақстан Республикасы стандарттау жөніндегі нормативтік құжаттардың көрсеткіші», «Стандарттау бойынша мемлекетаралық нормативтік құжаттар көрсеткіші» жыл сайын жарық көретін ақпараттық көрсеткіші бойынша және үстіміздегі жылы жарияланған тиісті ай сайын жарық көретін ақпараттық көрсеткіштер бойынша сілтеме құжаттардың қолданылуын тексеру керек. Егер сілтеме құжат ауыстырылған (өзгертілген) жағдайда, онда сілтеме берілген ережеде осы сілтеме жатпайтын бөлігінде қолданылады. Егер сілтеме құжат ауыстырылмай алынып тасталған жағдайда, онда сілтеме берілген ережеде осы сілтеме жатпайтын бөлігінде қолданылады.

3 Терминдер мен анықтамалар

Осы стандартта Қазақстан Республикасының «Өлшем бірлігін қамтамасыз ету туралы» заңына, ҚР СТ 2.1 сәйкес терминдер қолданылады.

4 Өлшеу дәлдігі көрсеткіштеріне қойылатын талаптар

k=2 қамту коэффициенті кезінде осы стандарт бойынша өлшеу дәлдігінің көрсеткіші – өлшемнің салыстырмалы кеңейтілген белгісіздігі мәндері 1-кестеде келтірілген.

1-кесте. Өлшемнің кеңейтілген белгісіздігінің мәндері

Сынаптың массалық концентрациялық өлшеу ауқымы, мкг/дм^3	k=2 қамту коэффициенті кезінде өлшемдердің салыстырмалы кеңейтілген белгісіздігі $U_{қаты}$, %
А әдісі	
0,010 бастап 0,050 дейін қоса	$32+\frac{0,40}{X}$
0,050 жоғары 0,20 дейін қоса	40
0,20 жоғары 1,00 дейін қоса.	20
1,00 жоғары 2000 дейін қоса	14
Б әдісі	
0,010 бастап 0,030 дейін қоса	$20+\frac{0,45}{X}$
0,030 жоғары 0,10 дейін қоса.	35
0,10 жоғары 1,00 дейін қоса	20
1,00 жоғары 5,0 дейін қоса	14
* өлшеу қателігі сипаттамаларына сәйкес келеді (Р = 0,95сенімді ықтималдығы үшін өлшемдердің салыстырмалы қателігі сенімді шекараларына)	

5 Өлшеу әдісі

Өлшеу әдісі қалайы хлориді (II) сынап катиондарын қалпына келтіру, ауа тогымен («суық бу» әдісі) талдағыштың аналитикалық кюветінде атомарлық сынап тасымалында және 253,7 нм толқынының резонанс ұзындығында сынаптың атомдық сіңіруді өлшеуге негізделген.

Сынамадағы сынаптың массалық концентрациясы сынап иондарының су ерітінділері құрамының стандарттық үлгісін сұйылту арқылы дайындалған градуирлеу ерітінділерін пайдаланып алдын ала белгіленген градуирлеу сипаттамалары негізінде интегралдық аналитикалық сигнал шамасы бойынша анықталады.

Сынамада сынаптың ұсынылатын мазмұнына байланысты бір жүрісті немесе көп жүрісті аналитикалық кюветке пайдаланылады (10.7).

Егер сынамадағы сынаптың массалық концентрациясы градуирлеу сипаттамасы ауқымының жоғары шегінен артатын болса, онда сынама сұйылтады (11.2).

6 Өлшеу құралдары, қосалқы құралдар, реактивтер мен материалдар

6.1 Өлшеу құралдары

«суық бу» әдісін іске асыруға арналған қондырмасы бар сынап талдағыш (мысалы, РП-91, РП-92)

Сыйымдылығы 1, 2, 5, 10 $см^3$ 2-дәлдік кластағы градуирленген тамшуырлар	ГОСТ 29227
Сыйымдылығы 1, 5, 10 $см^3$ 2-дәлдік кластағы бір белгісі бар градуирленген тамшуырлар	ГОСТ 29169
Сыйымдылығы 25, 50, 100, 1000 $см^3$ 2-дәлдік кластағы өлшегіш құтылар	ГОСТ 1770
Сыйымдылығы 25, 50, 100, 1000 $см^3$ 2-дәлдік кластағы өлшегіш құтылар	
Сыйымдылығы 50, 100, 1000 $см^3$ өлшегіш құтылар	ГОСТ 1770
Сыйымдылығы 50, 100, 200 $см^3$ өлшегіш құтылар	
Шекті жүктемесі 220 г және бөлу бағамы (дискреттік есептеу) 0,001 г дәлдігі класы жоғары зертханалық таразылар	ГОСТ Р 53228
Өлшеу қателігі ± 0,0002 г и ± 0,02 г зертханалық таразылар.	ГОСТ 24104
50 °С бастап 100 °С дейін және бөлу бағамы 1 °С өлшеу температурасының мүмкіндігін қамтамасыз ететін зертханалық сынап термометр .	
Бір арналы айнымалы көлемді 1 - 5 $см^3$ тамшуырлы дозаторлар	
Сынап ионы құрамының мемлекеттік стандарттық үлгісі (1 $г/дм^3$, массалық концентрацияның номиналды мәні, қателігі ± 1,0 %)	МСҮ 0013:1998

Өлшеу құралдары белгіленген мерзімде салыстырып тексерілуге тиіс. Басқа да өлшеу құралдарын және метрологиялық сипаттамалары ұқсас келетін немесе одан артық стандарттық үлгілерді пайдалануға болады.

6.2 Реактивтер

Тазартылған су	ГОСТ 6709
Азот қышқылы	ГОСТ 11125
Екі сулы қалайы хлориді (II)	
Күкірт қышқылы	ГОСТ 4204
Калий бихроматы стандарт-титр немесе калий бихроматы,	ГОСТ 4220
Натрий гидроксиды,	ГОСТ 4328
Гидроксиламин гидрохлориды,	ГОСТ 5456

А әдісі үшін қосымша:

Калий перманганаты,	ГОСТ 20490
Калий персульфаты,	ГОСТ 4146

Б әдісі үшін қосымша:

Калий бромиды,	
Калий броматы,	ГОСТ 4457
Тұз қышқылы,	ГОСТ 14261

Сипаттама жағынан ұқсас немесе одан жақсы басқа өндірушілердің, оның ішінде импорттық химия реактивтерді пайдалануға рұқсат етіледі.

6.3 Қосалқы жабдық

Сыйымдылығы 50, 500 және 1000 $см^3$ термотөзімді стақандар	ГОСТ 25336
Сыйымдылығы 250 $см^3$ конус тәрізді құтылар	ГОСТ 25336
Тесік өлшемі 0,45 мкм болатын мембраналық сүзгіштер	

А әдісі үшін қосымша:

Қыздыру температурасы құрылғысы мүмкіндігі болатын кез келген типті қыздыру плитасы	ГОСТ 14919
Тығыны тегістелген сыйымдылығы 100 $см^3$ түбі тегіс құтылар (П-1-100-29/32)	ГОСТ 25336
ХТП-1 немесе ХШ-1 типті тоңазытқыштар	ГОСТ 25336
П1-1-29/32-14/23 типті өтпелер	ГОСТ 25336

6.4 Ақпаратты жинау және өңдеу құралдары

Талдау нәтижелерін жинау, өңдеу және қорытынды жасау талдағышқа программалық қамтамасыз ету орнатылған дербес компьютер (ДК) көмегімен өткізіледі.

ДК қойылатын минималды талаптар программалық қамтамасыз ету пайдаланушылар нұсқауында келтірілген.

ЕСКЕРТПЕ Басқа да өлшеу құралдарын және метрологиялық сипаттамалары ұқсас келетін немесе одан артық стандарттық үлгілерді пайдалануға болады. Пайдаланылатын өлшеу құралдары ҚР СТ 2.21 сәйкес типін бекіту немесе ҚР СТ 2.30 сәйкес метрологиялық аттестаттау, Қазақстан Республикасының өлшем бірлігін қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі тізіліміне тіркеу және ҚР СТ 2.4 сәйкес салыстырып тексеруге жатады.

7 Қауіпсіздік, қоршаған ортаны қорғау талаптары

Өлшемдерді орындау [1] талаптарын, сондай-ақ ГОСТ 12.1.007 бойынша реактивтермен бірге жұмыс істеу кезінде техника қауіпсіздігінің талаптарын сақтау керек.

Құрамында сынап бар ерітінділерді кәдеге жарату [1] сәйкес өткізіледі.

Электрқауіпсіздігі ГОСТ Р 12.1.019 сәйкес, жұмыскерлерді еңбек қауіпсіздігіне оқытуды ұйымдастыру ГОСТ 12.0.004 бойынша қамтамасыз етіледі.

Зертхана бөлімі ГОСТ 12.1.004 бойынша өрт қауіпсіздігі талаптарына сәйкес келуге және ГОСТ 12.4.009 бойынша өрт сөндіру құрылғылары болуға тиіс.

8 Оператор біліктілігіне қойылатын талаптар

Өлшеуді орындауға және олардың нәтижелерін өңдеуге өлшеу процедурасын оперативті бақылау кезінде оң нәтижелі алатын және оқыту процесіндегі әдістерін меңгерген тиісті нұсқаулықтан өткен сынап талдағышын пайдалану бойынша нұсқаулықтан өткен және «суық бу» (ПН қондырмасы) әдісін іске асыру үшін қондырманы пайдалану бойынша нақты әдістемені зерттеген, программалық қамтамасыз етуді пайдаланушы нұсқауы (ПҚ ПН), химия зертханасында жұмыс тәжірибесі және жоғары немесе арнайы орта химиялық білімі бар маман жіберіледі

9 Өлшеу шарттарына қойылатын талаптар

Зертханада өлшемдерді орындау кезінде мына шарттар сақталуға тиіс:

- ауа температурасы (20 ± 5) °С;
- қуат көзі кернеуі 198 В бастап 242 В дейін;
- ауа ылғалдығы, артық емес 80 % ..... 25 °С;

– атмосфералық қысым 84 кПа бастап 106,7 кПа дейін (630 мм рт.ст. бастап 800 мм рт.ст. дейін);

10 Өлшемдерді орындауға дайындау

Өлшемдерді орындауға дайындау кезінде мына жұмыстар өткізілуге тиіс: ыдыс тазалығын дайындау және бақылау, ерітіндіні дайындау және сынамаларды іріктеу және дайындау, градуирлеу, градуирлеу сипаттамасы тұрақтылығын бақылау.

Жұмыс ғимараты ауасында сынаптың буларының массалық концентрациясы 100 нг/м^3 аспауға тиіс. Ауадағы сынап буларының массалық концентрациясын бақылау талдағыштың ПН сәйкес өткізіледі.

10.1 Шыны ыдысты дайындау

Барлық ыдысты ыстық су өткізгіш сумен жуады, содан соң азот қышқылы (60 °С бастап 70 °С дейін) ыстық ерітіндісмен (1:1) немесе хром

қоспасымен (10.3.1), содан кейін кемінде 5 рет су құбыры суымен шаяды, кейіннен кемінде 3 рет тазартылған сумен шаяды.

Ыдыс екі рет жабылған полиэтилен пакетте сақталады.

10.2 Ыдыс тазалығын бақылау

Сынамаларды іріктеу дайындау және сақтау кезінде пайдаланылатын ыдыс тазалығын бақылау бақылау сынамасын талдап өткізеді.

Ыдыстың әрбір 10 бірлігін 100 $см^3$ тазартылған сумен шайып бақылау сынаманы дайындайды. Содан соң 10.30.1 бойынша 5 $см^3$ аликвотаны талдай отырып, бақылау сынамасында сынап мөлшерін өлшейді.

ПҚ ПН сәйкес 200 бірліктен аспауға тиіс пик ауданын тіркейді.

Кері жағдайда 10.1 бойынша ыдысты тағы да жуып, бақылауды қайталау керек.

10.3 Қосалқы ерітінділерді дайындау

10.3.1 Хром қосапасы

5 г калий бихромат аспасын сыйымдылығы 250 $см^3$ термотөзімді стақанға құйып, 10 $см^3$ тазартылған суға ерітеді, содан соң үздіксіз араластыру кезінде 100 $см^3$ концентрацияланған күкірт қышқылын құяды. Салқындаған соң тығыны бар күңгірт шынынан жасалған ыдысқа құйылады. Сақтау мерзімі – 3 ай.

10.3.2 Калий бихромат ерітіндісі, массалық концентрациясы 0,5 г/$дм^3$ (Б әдісі бойынша сынамалар консервациясы үшін)

Термотөзімді стақанға 15 $см^3$ тазартылған су құяды, 50 мг калий бихроматын құяды, еріткен соң мұқият араластырған соң 15 $см^3$ концентрациялаған азот қышқылын құяды (d=1,37 г/$см^3$).

Сыйымдылығы 100 $см^3$ өлшегін құтыға ерітіндісін құйып, белгіге дейін тазартылған су құяды. Қараңғы жерде сақтау мерзімі – 1 ай.

10.3.3 Сұйылту ерітіндісі

Сыйымдылығы 1000 $см^3$ өлшегіш құтыға 500 - 600 $см^3$ тазартылған су құйып, 200 мг калий бихроматын аспасына іледі, еріген соң 50 $см^3$ концентрациялаған азот қышқылын құйып мұқият араластырады (d=1,37 г/$см^3$) және белгіге дейін тазартылған сумен апарады. Қараңғы жерде сақтау мерзімі – 3 ай.

Ерітіндіні сұйылту тазалығын бақылау 5 $см^3$ бойынша аликвотаны екі рет талдау арқылы өткізеді.

ПҚ ПН сәйкес 500 бірліктен аспауға тиіс пик ауданын тіркейді.

Кері жағдайда ластану себетін тауып жояды.

10.3.4 Гидрохлорид гидроксиламин ерітіндісі, массалық концентрациясы 100 г/$дм^3$.

Сыйымдылығы 25 $см^3$ өлшегіш құтыға 2,5 г гидрохлорид гидроксиламинын құяды, 10-15 $см^3$ тазартылған су құйып, ерітінді көлемін белгіге дейін тазартылған сумен апарады. Тоңазытқышта сақтау мерзімі – 3 ай.

10.3.5 Натрий гидроксиді ерітіндісі, массалық үлесі 30 %

Сыйымдылығы 200 $см^3$ термотөзімді стақанға 70 $см^3$ тазартылған су құяды, 30 мг натрий гидроксидін құяды, еріген соң бөлме температурасына дейін салқындатады және полиэтилен немесе фторопласттан жасалған ыдыска құйылады. Сақтау мерзімі – 3 ай.

10.3.6 Қалпына келтіретін ерітінді

Қалпына келтіретін ерітінді минералдау әдісіне байланысты дайындалады.

- А әдісі үшін - 10.3.6.1 бойынша;
- Б әдісі үшін - 10.3.6.1 немесе 10.3.6.2 бойынша.

10.3.6.1 Күкірт қышқылындағы қалайы хлоридінің ерітіндісі (II)

Сыйымдылығы 250 $см^3$ термотөзімді стақанға 100 $см^3$ тазартылған су құяды, 30 $см^3$ концентрацияланған тазартылған су құйып, 20 г екі сулы (II) қалайы хлоридін қосады. Қалайы хлоридін толық ерігенге дейін және салқындаған соң қайнатпай мұқият қыздырады, содан соң 50 $см^3$ тазартылған су қосады. Болымсыз лайланған ертіндіге рұқсат етіледі. Тоңазытқышта сақтау мерзімі – 14 күн.

10.3.6.2 Тұз қышқылындағы қалайы хлоридінің ерітіндісі (II)

Сыйымдылығы 250 $см^3$ термотөзімді стақанға 40 $см^3$ тазартылған су құяды, 20 $см^3$ концентрацияланған тұз қышқылын құйып, 4,0 г екі сулы (II) қалайы хлоридін қосады. Қалайы хлоридін толық ерігенге дейін және салқындаған соң 135 $см^3$ тазартылған су қосады. Тоңазытқышта сақтау мерзімі – 7 күн.

10.3.7 А әдісі бойынша минералдауға арналған ерітінді

10.3.7.1 Калий перманганаты ерітіндісі, массалық концентрациясы 50 $г/дм^3$

5 г калий перманганаты аспасын термтөзімді сатқанға құйып, 30-50 $см^3$ тазартылған суда еріту кезінде ерітеді, содан соң сыйымдылығы 100 $см^3$ өлшегіш құтыға құйып, ерітінді көлемін белгіге дейін тазартылған су құяды. Күңгірт шынынан жасалған ыдыста сақтау мерзімі - 3 ай.

10.3.7.2 Калий персульфаты ерітіндісі, массалық концентрациясы 50 $г/дм^3$

1,25 г калий персульфаты аспасын сыйымдылығы 25 $см^3$ өлшегіш құтыға құйып, 10-15 $см^3$ тазартылған суда ерітінді көлемі белгіге дейін тазартылған су құю арқылы жеткізіледі. Ерітінді пайдаланылатын күніне дайындалады.

10.3.8 Б әдісі бойынша минералдауға арналған ерітінді

10.3.8.1 Тұз қышқылы ерітіндісі, молярлық концентрация 4 $моль/дм^3$

Сыйымдылығы 500 $см^3$ түбі жалпақ термотөзімді стақанға 200 $см^3$ тазартылған су құяды, 200 $см^3$ тазартылған су құйып, 167 $см^3$ концентрацияланған тұз қышқылын араластыру кезінде мұқият құяды. Салқындаған соң сыйымдылығы 500 $см^3$ өлшегіш құтыға ерітінді құйылады

және ерітінді көлемі белгіге дейін тазартылған су құю арқылы жеткізіледі. Сақтау мерзімі шектелмеген.

10.3.8.2 Калий бромат ерітіндісі, молярлық концентрация 0,033 моль/дм^3

0,56 г калий броматы аспасы 50 см^3 тазартылған суда ерітіледі, сыйымдылығы 100 см^3 өлшегіш құтыға құйылады және ерітінді көлемі белгіге дейін тазартылған су құю арқылы жеткізіледі. Қараңғы жерде сақтау мерзімі – 1 ай.

10.3.8.3 Калий бромиді ерітіндісі, молярлық концентрация 0,2 моль/дм^3

2,38 г калий бромиді аспасы 50 см^3 тазартылған суда ерітіледі, сыйымдылығы 100 см^3 өлшегіш құтыға құйылады және ерітінді көлемі белгіге дейін тазартылған су құю арқылы жеткізіледі. Қараңғы жерде сақтау мерзімі – 1 ай.

10.3.8.4 Бромид-броматтық қоспасы

Калий броматы (10.3.4.2) және клаий бромиді (10.3.4.3) ерітінділері 1:1 қатынасы бойынша ерітіледі. Ерітінді қолдану алдында тартып шығаратын шкафта тікелей дайындалады.

10.4 Градуирлеу ерітінділерін дайындау

10.4.1 10 мг/дм^3 массалық концентрациясы номиналды мәнінің сынап ерітіндісі

Сыйымдылығы 100 см^3 өлшегіш құтыға 30 см^3 сұйылту ерітіндісі (10.3.3) құйылады массалық концентрациясы 1,0 г/дм^3 сынап иондары ерітіндісі құрамының 1,0 см^3 МСУ тамшуырмен енгізіледі және белгіге дейін сұйылту ерітіндісімен мұқият араластыру арқылы жеткізіледі. Сынаптың массалық концентрациясының алдын ала жазылған мәні (1) формула бойынша есептеледі:

$$C_{реф} = C_{исх} \cdot \frac{V_a}{V_к} \qquad (1)$$

Мұндағы $C_{реф}$ – ерітіндідегі сынаптың массалық концентрациясының алдын

ала жазылған мәні, мг/дм^3;

$C_{исх}$ - Сынат ерітіндісі құрамының стандарттық үлгісіндегі сынаптың массалық концентрациясының аттестатталған мәні (паспорт бойынша), мг/дм^3;

V_a - аликвота көлемі, см^3;

$V_к$ - өлшегіш құтының көлемі, см^3.

Тоңазытқышта сақтау мерзімі - 6 ай.

10.4.2 100 мкг/дм^3 массалық концентрациясының сынап ерітіндісі (номиналды мәні)

Сыйымдылығы 100 см^3 өлшегіш құтыға 30 см^3 сұйылту ерітіндісі (10.3.3) массалық концентрациясы 10 мг/дм^3 (см. 10.4.1) құйылады, белгіге

дейін сұйылту ерітіндісімен мұқият араластыру арқылы жеткізіледі. Тоңазытөышта сақтау мерзімі – 1 ай.

Ерітіндідегі сынаптың массалық концентрациясының алдын аа жазылған мәні мұнда және бұдан әрі осы ерітіндіні дайындау үшін пайдаланылған ерітіндідегі сынаптың массалық концентрациясының алдын ала жазылған мәні пайдалану $C_{бас}$ арқылы (1) формула бойынша (10.4.1) есептеледі.

Бұл ретте $C_{реф}$ және $C_{исх}$ мәндері былай көрсетілген, мкг/дм^3.

10.4.3 10 мкг/дм^3 массалық концентрациясының сынап ерітіндісі (номиналды мәні)

Сыймдылығы 50 см^3 өлшегіш құтыға 30 см^3 сұйылту ерітіндісі (10.3.3), массалық концентрациясы 100 мг/дм^3 (см. 10.4.2) сынап 5 см^3 ерітіндісінің құйылады, белгіге дейін сұйылту ерітіндісімен мұқият араластыру арқылы жеткізіледі. Тоңазытқышта сақтау мерзімі – 10 күн.

10.4.4 10 мкг/дм^3 массалық концентрациясының сынап ерітіндісі (номиналды мәні)

Сыймдылығы 100 см^3 өлшегіш құтыға 30 см^3 сұйылту ерітіндісі (10.3.3), массалық концентрациясы 100 мг/дм^3 (см. 10.4.2) сынап 1 см^3 ерітіндісінің құйылады, белгіге дейін сұйылту ерітіндісімен мұқият араластыру арқылы жеткізіледі. Тоңазытқышта сақтау мерзімі – 5 күн.

10.4.5 0,50 мкг/дм^3 массалық концентрациясының сынап ерітіндісі (номиналды мәні)

Сыймдылығы 100 см^3 өлшегіш құтыға 30 см^3 сұйылту ерітіндісі (10.3.3), массалық концентрациясы 10 мг/дм^3 (см. 10.4.3) сынап 5 см^3 ерітіндісінің құйылады, белгіге дейін сұйылту ерітіндісімен мұқият араластыру арқылы жеткізіледі. Тоңазытқышта сақтау мерзімі – 5 күн.

10.4.6 0,20 мкг/дм^3 массалық концентрациясының сынап ерітіндісі (номиналды мәні)

Сыймдылығы 100 см^3 өлшегіш құтыға 30 см^3 сұйылту ерітіндісі (10.3.3), массалық концентрациясы 10 мг/дм^3 (см. 10.4.3) сынап 2,0 см^3 ерітіндісінің құйылады, белгіге дейін сұйылту ерітіндісімен мұқият араластыру арқылы жеткізіледі. Ерітінді дайындалу кезінде пайдаланылады.

10.4.7 0,01 мкг/дм^3 массалық концентрациясының сынап ерітіндісі (номиналды мәні)

Сыймдылығы 100 см^3 өлшегіш құтыға 30 см^3 сұйылту ерітіндісі (10.3.3), массалық концентрациясы 1,00 мг/дм^3 (см. 10.4.4) сынап 1,0 см^3 ерітіндісінің құйылады, белгіге дейін сұйылту (10.3.3), ерітіндісімен мұқият араластыру арқылы жеткізіледі. Ерітінді дайындалу кезінде пайдаланылады.

10.5 Сынамаларды іріктеу және консервациялау

Сынамаларды іріктеуге қойылатын жалпы талаптар ҚР СТ ГОСТ Р 51592 бойынша, ауыз су сынамаларын іріктеуге қойылатын талаптар ҚР СТ ГОСТ Р 51593 бойынша, ыдысқа құйылған су ҚР СТ ГОСТ Р 52109 бойынша, беттік су ГОСТ 17.1.5.05 бойынша, минералды су ГОСТ 23268.0 бойынша, ағынды су ПНД Ф 12.15.1-08 сәйкес.

Іріктелетін сынама көлемі кемінде 200 $см^3$ құрайды. Сынамаларды сақтау және тасымалдау үшін политетрафторэтилен (PTFE), фторланған полиэтилен-пропилен (FEP), боросиликат шыны немесе тазалығы тексерілген кварц және полиэтилен пакетте қымталып оралған ыдыстар пайдаланылады.

Сынаптың ерітілген және өлшенген нысандар жинағын анықтау кезінде (жалпы сынап) сынама сүзілмейді. Сынаптың ерітілген нысандарын анықтау кезінде сынаманы алдымен 25 $см^3$ сүзгішті алып, өлшемі 0,45 мкм тесікті мембраналық сүзгіш арқылы консервациялауға дейін сүзеді.

Сүзуге дейін сынаманы сақтау уақыты 3 сағаттан аспауға тиіс.

ЕСКЕРТПЕ Сүзу үшін «көк таспа» сүзгішін пайдалануға болады.

Консервацияланбаған сынаманы іріктеу кезінен бастап 3 сағат бойы талдау керек. Сынамаларды консервациялау сынамаларды минералдаудың таңдалған әдісіне байланысты өткізіледі:

А әдісі бойынша: 200 $см^3$ сынаманың әрқайсысына 1 $см^3$ концентрацияланған азот қышқылы және 1 $см^3$ калий перманганаты ерітіндісін (10.3.7.1) қосады. Консервацияланған сынаманы сақтау мерзімі тоңазытқышта 3 күн.

Б әдісі бойынша: 100 $см^3$ сынаманың әрқайсысына 1 $см^3$ калий бихроматы (10.3.2) қосады. Консервацияланған сынаманы сақтау мерзімі тоңазытқышта 3 күн.

Сынаманы консервациялау кезіндегі сияқты реагент мөлшері қосылған тазартылған судың тиісті көлемді сынама орнына пайдалану арқылы «консервацияның бас сынамасын» бір уақытта дайындайды.

10.6 Жұмысқа дайындау

ПН сәйкес, ПН қондырмасы, сондай-ақ ДК ПН сәйкес суық бу әдісін пайдалану арқылы талдағышты жұмысқа дайындайды.

Сынамадағы сынаптың күтілетін массалық концентрациясына байланысты жұмыс кюветін таңдайды және 2-кестеге сәйкес өлшеу процесінде оны кезеңді бақылау арқылы ауа шығынының қажет етілетін шығыны белгілейді.

Кюветаға қосылған барботерге қышқыл буының түсуінен газ трактын қорғау үшін (қорғау барботёрі) натрий гидроксидін 5-7 $см^3$ ерітіндісін (10.3.5) енгізеді. Жұмысты аяқтаған соң ерітінді барботёр тазартылған сумен мұқият шайылады.

2-кесте. Өлшеу шарттары

Кювета	Өлшеу ауқымы, мкг/$дм^3$	Ауа шығыны, $дм^3$/мин
Көп жүрісті	0,01 – 5	4
Бір жүрісті	0,5 – 200	1

10.7 Градуирлеу сипаттамаларын белгілеу

Талдағышты градуирлеу *m* сынамадағы сынапь салмағы мен интегралды аналитикалық сигнал арасындағы(S - S_0) байланысты (2) формула бойынша белгілеу:

$$S - S_0 = a \cdot m \quad (2)$$

мұндағы S – градуирлеуге арналған аналитикалық сигналдың пик ауданы;

S_0 – фондық ерітінді үшін аналитикалық сигналдың пик ауданы;

m – градуирлеу ерітінді аликвотасындағы сынап салмағы, нг;

a – градуирлеу коэффициенті.

Бұл ретте сынап салмағы (3) формула бойынша есептеледі:

$$m = V \cdot C_{гр} \quad (3)$$

Мұндағы е V – Градуирлеу ерітіндісінің аликвота көлемі, см^3;

$C_{тр}$ – Градуирлеу ерітіндісіндегі сынаптың массалық кон центрациясының алдын ала жазылған мәні, мкг/дм^3.

Градуирлеу сипаттамасы 5 см^3 аликвота көлемінде 2-кестеде келтірілген ауқымға сәйкес келетін жағдайда, көп жүрісті кювета үшін 0,05 нг бастап 25 нг дейін және бір жүрісті кювета үшін 5 нг бастап 1000 нг дейін барлық сызықтық ауқымда белгіленеді.

Көп жүрісті кювета үшін 0,05 нг бастап 5 нг дейін және 5- 500 нг ауқымы 0,01 мкг/дм^3 бастап 1 мкг/дм^3 дейін және 1,0 мкг/дм^3 бастап 100 мкг/дм^3 дейін сәйкесінше сынаптың массалық концентрациясы ауқымына сәйкес келетін ауқымды пайдалану керек (аликвота кезінде 5 см^3).

Градуирлеу өткізу үшін 3-кестеде келтірілген ерітінділер пайдаланылады. Әрбір ерітінді екі рет таладанады.

Программалық қамтамасыз етудің «Сынамаларды талдау» терезесінде «Градуирлеу» режимі таңдалады және өлшеу графигі жұмыстары іске қосылады.

Реакциялық ыдысқа (қорғау барботермен қосылған барботер) 4 см^3 қалпына келтіруші ерітінді 10.3.3 бойынша дозатормен енгізіледі және базалық сызықты тұрақтандыру үшін кемінде 20 с күтіледі.

Бұл ретте сигналдың орташа квадраттық ауытқуы (ОКА) 2 бірліктен аспауға тиіс.

3-кесте. Градуирлеуді өткізуге арналған ерітінділер

Кювета	$C_{реф}$, мкг/дм^3 (жақшада – дайындау пункты)			
	Сұйылту ерітіндісі	Градуирлеу ерітінділері		
Көп жүрісті	0 (10.3.3)	0,01 (10.4.7)	0,20 (10.4.6)	1,00 (10.4.4)
Бір жүрісті	0 (10.3.3)	0,50 (10.4.5)	10,0 (10.4.3)	100 (10.4.2)
ЕСКЕРТПЕ Сынамадағы сынаптың күтілетін концентрациясына байланысты 2-кесте бойынша өлшеу ауқымы шегінде жататын басқа концентрацияның градуирлеу ерітінділерін пайдалануға болады. Градуирлеу үшін ерітінділер саны кемінде 4 болуға тиіс.				

Реакциялық ыдысқа 5 см^3 градуирлеу ерітіндісін 3-кестеге сәйкес дозатормен енгізіледі және базалық сызық сигналын қайтарған соң (кемінде 30 с соң) аналитикалық сигнал интегралданады. Реакициялық ыдыстан өңделген ерітінді құйылып алынады және барботер таза сумен шайылады.

Сұйылту ерітіндісін талдаған соң интегралдық аналитикалық сигналдың S_0 мәні, ал градуирлеу ерітінділерін талдау кезінде тиісті S мәні белгіленеді.

Программалық қамтамасыз ету құралдарын пайдалану арқылы сынап салмағынан аналитикалық сигналдарының сызықтық тәуелділігін көрсетеді.

10.8 Градуирлеу сипаттамасының қабылдағыштығын тексеру

Градуирлеу сипаттамасының қабылдағыштығын тексеру 10.7 бойынша оны белгілеген соң тікелей өткізіледі. РАПИД ДК пайдалану арқылы градуирлеу ерітіндісіндегі сынаптың массалық концентрациясының алдын ала жазылған мәнінен градуирлеу сипаттамасы бойынша есептелген сынаптың массалық коэффициенті мәнінің түзету коэффициенті мен салыстырмалы ауытқу (d, %) есептеледі.

Градуирлеу сипаттамасы мына шарттар орындалу кезінде қабылдамалы деп танылады:

- түзету коэффициенті кемінде 0,99;
- салыстырмалы ауытқу мәні d, %, әрбір градуирлеу нүктесі үшін абсолюттік шама бойынша 10 % аспауға тиіс.

Кері жағдайда қанағаттанғысыз нәтиже себебін тауып жойылады, содан үшін градуирлеу қайталанады. Градуирлеу 14.4 бойынша градуирлеу сипаттамаларын тұрақтылығын бақылаудың кері нәтижесі кезінде тағы да өткізіледі.

11 Өлшемдерді орындау тәртібі

11.1 Талдауға сынамаларды дайындау

Судың бастапқы сынамасынан бұдан әрі мәтін бойынша «екі параллель сынама» деп аталатын екі параллель анықтамаларды өткізу үшін екі аликвота іріктеледі.

Талданатын сынамалардың әрбір сериясынан бос сынама талдау өткізеді (кемінде екі параллель; бұдан әрі – «параллель бос сынамалар»).

Егер сынамалар конвервацияланған болса, онда бос сынама ретінде «консервация бос сынамасы» пайдаланылады. Бос сынама ретінде таза су пайдаланылады, оның көлемі сынама аликвотаның көлеміне тең. Бос сынама 11.1.1 немесе 11.1.2 қарастырылған барлық сатылар арқылы өткізіледі.

Аликвота іріктеу алдында сынаманы кемінде 1 мин қарқынды сіліндіріледі. Сынамаларды минералдау тартқыш шкафта өткізіледі.

11.1.1 А әдісі (перманганаттық минералдау)

Көлемі 35 $см^3$ сынама аликвотасы сыйымдылығы 100 $см^3$ шлифі бар термо төзімді конув тәрізді құтыға құйылады.

4-кестені басшылыққа ала отырып, концентрацияланған күкірт қышқылын, концентрацияланған азот қышқылын, калий перманганаты ерітіндісін қосады (10.3.7.1). 10 мин араластырып, егер күлгін бояу бұзылса, онда тағы да 2 $см^3$ калий перманганаты ерітіндісін қосады. Содан соң калий персульфаты ерітіндісін қосады (11.3.7.2).

100 °С кезінде кері тоңазытқышта 2 сағат бойы құты қыздырылады немесе бөлме температурасында 16 – 24 сағ қалдырады, осы жағдайда құтыны тегістелген тығынмен жабылады.

Егер сынаманы минералдау қыздырылған жағдайда, онда оны бөлме температурасына дейін салқындатады. Өлшеу алдында гидрохлорид гидроксиламині ерітіндісін тамшылатып қосу арқылы артық тотық алынып тасталады (10.3.4) және ерітінді түссіз болғанға дейін мұқият араластырылады. Құты ішіндегісі 50 $см^3$ тазартылған сумен сұйылтады.

ЕСКЕРТПЕ Сыйымдылығы 50 $см^3$ өлшегіш құтыға минералдау енгізуге және белгіге дейін тазартылған сумен құты ішіндегісін сұйылтуға болады. Осы жағдайда ыдыс тазалығын мұқият бақылап сақтау керек.

4-кесте. Минералдауға қажетті ерітінділер көлемі

Реактив атауы	Көлемі, $см^3$
Сынама аликвотасы көлемі	35
Күкірт қышқылы	3,5
Азот қышқылы	1,0
Калий перманганат ерітіндісі	2,0
Калий персульфат ерітіндісі	1,5
Таза сумен минералдау арқылы сұйылтқан соң сынаманың соңғы көлемі	50

11.1.2 Б әдісі (бромид-броматты минералдау)

Сыйымдылығы 50 $см^3$ өлшегіш цилиндрмен 40 $см^3$сынама аликвотасын іріктейді және сыйымдылығы 50 $см^3$ өлшегіш құтыға 7,5 $см^3$ тұз қышқылы ерітіндісін құяды (10.3.8.1), 1 $см^3$ бромид-броматты қоспасы (10.3.8.4).

Егер сары бояу бұзылса, араластырылып, тағы да 1 $см^3$ бромид-броматты қоспаны қосады.

Өлшеу алдында тікелей 30 минуттан соң 0,5 $см^3$ гидрохлорид гидроксиламины ерітіндісін (10.3.4) қосады, сары бояу жоғалғанға дейін мұқият араластырылады. Таза сумен белгіге дейір апарып араластырылады.

11.2 Өлшемді өткізу

Сынамадағы сынаптың ұсынылатын құрамына байланысты 2-кестеге сәйкес жұмыс кюветі таңдалады. Сынамада сынап құрамы туралы ақпарат болмаған кезде бір жүрісті кюветаны пайдалану арқылы талдау бастау керек.

Жұмысқа талдағыш 10.6 тармағына сәйкес дайындалады.

ПҚ «Сынамаларды талдау» терезесінде «Талдау» режимі таңдалады, градуирлеу сипаттамасын таңдалады, өлшеу графигі жұмыстары іске қосылады.

Градуирлеу сипаттамасының тұрақтылығын бақылау 14.2 сәйкес өткізіледі. Оң нәтиже жағдайында сынамаларды талдауға кіріседі. Реакциялық ыдысқа 4 $см^3$ қалпына келтіруші ерітінді 10.3.6 бойынша дозатормен енгізіледі. Базалық сызықты тұрақтандыру үшін кемінде 20 с күтіледі, бұл ретте сигналдың орташа квадраттық ауытқуы (ОКА) 2 бірліктен аспауға тиіс.

Реакциялық ыдысқа 5 $см^3$ градуирлеу 11.1.1 немесе 11.1.2 бойынша дайындалған ерітінді дозатормен енгізіледі және базалық сызық сигналын қайтарған соң (кемінде 30 с соң) аналитикалық сигнал интегралданады. Реакциялық ыдыстан өңделген ерітінді құйылып алынады және барботер таза сумен шайылады.

Сұйылту ерітіндісін талдаған соң интегралдық аналитикалық сигналдың S_0 мәні, ал градуирлеу ерітінділерін талдау кезінде тиісті S мәні белгіленеді.

Программалық қамтамасыз ету құралдарын пайдалану арқылы сынап массалық концентрациясы ($C_{пр}$, мкг/дм^3) есептеледі.

Егер $C_{пр}$ мәні 10.7 тармағында белгіленген градуирлеу сипаттамасы ауқымының жоғары шегінен басым болса, онда дайындалған сынаманы сынаптың массалық концентрациясы өлшеу ауқымының ортасында болатындай етіп тазартылған сумен сұйылтады және өлшемдер қайталанады.

Сұйылту коэффициенті (Q_1) (4) формула бойынша есептеледі:

$$Q_1 = \frac{V_к}{V_а} \quad (4)$$

мұндағы $V_к$ – Құты көлемі , см^3;

$V_а$ – Сұйылту үшін іріктелген дайындалған сынама көлемі, см^3.

5 мкг/дм3 ауқымының жоғары шегінен артқан кезде көп жүрісті кюветаны пайдалану кезінде дайындалған сынаманы сұйылту орнына бір жүрісті кюветаны пайдаланумен бірге өлшемдерді өткізуге болады.

Ескертпе. Егер талдау кезінде қатты көбіктену болса (сұйықтық барботер бұрылысына түседі), онда барботерге силикон майының 2 тамшысын қосады (мысалы, ГОСТ 13032 бойынша ПМС-300).

Пареллель бос сынамада дайындалған сынаптың массалық концентрациясын оған ұқсас өлшейді және бос сынамадағы сынаптың массалық концентрацияның мәні ретінде қабылдайтын орташа арифметикалық мәні есептеледі.

Егер бос сынамадағы сынаптың массалық концентрацияның өлшенген екі мәні шекаралық мәнінен аспайтын болса (көп жүрісті кюветамен жұмыс істеу кезінде 0,01 мкг/дм^3 немесе бір жүрісті кюветамен жұмыс істеу кезінде 0,1 мкг/дм^3), онда бос сынаманың мәні қабылдамалы деп саналады. Егер бір мәні ғана шекаралық мәнінен артатын болса, онда бос сынаманың орташа мәні есептеледі және шекаралық мәнімен салыстырылады. Егер орташа мәні шекаралық мәнінен артатын болса, онда нәтижелері сондай-ақ қабылданбалы деп танылады.

Пареллель бос сынамада сынаптың массалық концентрациясының орташа арифметикалық мәні шекаралық мәнінен артатын болса, онда мына шарттар тексеріледі.

$$| C_{хол,1} - C_{хол,2} | \leq 0,3 \cdot C_{хол} \quad (5)$$

мұндағы $C_{хол,1}$ $C_{хол,2}$ – Пареллель бос сынамада сынаптың массалық концентрациясының өлшенген мәні, мкг/дм^3;

$C_{хол}$ – орташа арифметикалық мәні $C_{хол,1}$ және $C_{хол,2}$.

(5) шарттары орындалмаған жағдайда тұрақсыздық себебі табылып жойылады. Егер **Ошибка! Источник ссылки не найден.** шарты орындалса,

онда бұл айтарлықтай ықтимал көзі химиялық реактивтер болып табылатын сынапты бос сынаманың ластанғанын куәландырады.

ЕСКЕРТПЕ Өлшеу нәтижелерінің шекаралық мәнінен жоғары бос сынама ластанған кезде, егер $C_{хол}$ мәні (5) шарттары орындалған кезде $C_{пр}$ мәнінің 50 % артық емес құрайтын жағдайда, нақты деп саналады.

12 Өлшеу нәтижелерін өңдеу

Сынамада сынаптың массалық концентрациясының (X, мкг/дм^3) формула бойынша программалық қамтамасыз ету пайдалану арқылы есептеледі:

$$X = (C_{пр} \cdot Q_1 - C_{хол}) \cdot Q_2 \quad (6)$$

мұндағы $C_{пр}$–11.2 бойынша дайындалған сынамада сынаптың салмақтық концентрациясы, мкг/дм^3;

$C_{хол}$ –11.2 бойынша бос сынамадағы сынаптың массалық концентрациясы (екі параллель мәні үшін орташа арифметикалық мәні), мкг/дм^3

Q_1 –(4) формула бойынша сұйылту коэффициенті, егер дайындалған сынама сұйылмайтын жағдайда, онда $Q_1 = 1$;

Q_2 – Сынама аликвотасының көлеміне дайындалған сынаманың түпкілікті көлемі қатынасына тең, сынаманы сұйылту коэффициенті (А әдісінде 35 см^3 немесе Б әдісінде 40 см^3), яғни, А әдісі үшін А Q_2 = 1,43, Б әдісі үшін Q_2 = 1,25.

(6) формула бойынша есептеулер әрбір параллель сынама үшін өткізіледі (0 т.) және (X_1 және X_2, мкг/дм^3), екі мәні алынады, содан соң олардың орташа арифметикалық мәні есептеледі ($\overline{X}$, мкг/дм^3):

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \quad (7)$$

Сынамадағы сынаптың массалық концентрациясының өлшеу нәтижесі ретінде мына шарттар орындалатын n = 2 параллель анықтаманың нәтижелерінің орташа арифметикалық мәні қабылданады:

$$| X_1 - X_2 | \leq 0{,}01 \cdot \overline{X} \cdot r_{отн} \quad (8)$$

мұндағы X_1 және X_2– параллель анықтама нәтижелері, мкг/дм^3;

X - параллель анықтама нәтижелері орташа арифметикалық мәні **Ошибка! Источник ссылки не найден.** формула бойынша, мкг/дм^3;

$r_{отн}$ - қайталанғыштық шегі (5-кесте), %.

5-кесте. P = 0,95 сенімді ықтималдығы үшін қайталанғыштығы мен өнімділік шегінің мәндері

Сынаптың массалық концентрациясының өлшеу ауқымы, мкг/дм^3	Шегі	
	Екі параллель анықтама нәтижелерінің қайталанғыштығы $r_{қаты}$, %	Екі бірлік өлшем нәтижелерінің өнімділігі $R_{қаты}$ %
А әдісі		
0,010 бастап 0,050 дейін қоса алғанда	63	**
050 бастап 0,20 дейін қоса алғанда	35	60
0,20 бастап 1,00 дейін қоса алғанда	25	40
1,00 бастап 2000 дейін қоса алғанда	17	25
Б әдісі		
0,010 бастап 0,030 дейін қоса алғанда	63	83
0,030 бастап 0,10 дейін қоса алғанда	36	49
0,10 бастап 1,00 дейін қоса алғанда	27	35
1,00 бастап 5,0 дейін қоса алғанда	17	25
** мәндері белгіленбеді		

(8) формула шарттары орындалмаған кезде ГОСТ ИСО 5725-6 стандартының 5-бөлімінің сәйкес параллель анықтамалар нәтижелерінің қабылдауды тексеру және түпкілікті нәтижені белгілеу әдістері пайдаланылуы мүмкін.

13 Өлшеу нәтижелерін рәсімдеу

Өлшеу нәтижесі мына түрде көрсетілуі мүмкін: $\bar{X} \pm U$, мкг/дм^3,

мұндағы $\bar{X}$ - n = 2 параллель анықтаманың нәтижелерінің орташа арифметикалық мәні , мкг/дм^3;

U - өлшеу дәлдігі көрсеткішінің мәні (2-қамту коэффициенті бар өлшемдердің кеңейтілген белгісіздігі), мкг/дм^3:

$$U = 0{,}01 \cdot U_{отн} \cdot \bar{X} \qquad (9)$$

$U_{қаты}$ мәндері 1-кестеде келтірілген.

Өлшеу нәтижелерінің жазба мысалдары:

(0,015 ± 0,008) мкг/дм^3, k=2;

(0,076 ± 0,022) мкг/дм^3, k=2;

(0,26 ± 0,05) мкг/дм^3, k=2;

(1,44 ± 0,20) мкг/дм^3, k= 2;

(152 ± 21) мкг/дм^3, k=2.

Егер өлшеу нәтижелері 1000 мкг/дм^3 артатын болса, онда (1,30 ± 0,18) мг/дм^3 массалық концентрациясының бірлігі ретінде пайдалану арқылы оны көрсету керек, k=2.

14 Өлшеу сапасын бақылау

14.1 Жалпы ережелер

Өлшеу сапасын бақылау

- градуирлеу сипаттамасының тұрақтылығы 14.2 бойынша;
- стандарттық үлгісін пайдалану арқылы өлшеу дәлдігін 14.3 бойынша бақылау;
- өлшеу дәлдігін қоспа әдісі арқылы 14.4 бойынша бақылау;
- өлшеу нәтижелерінің тұрақтылығын бақылау қарастырады.

14.2 Градуирлеу сипаттамасының тұрақтылығын бақылау

Градуирлеу сипаттамасының тұрақтылығын бақылау талданатын үлгінің өлшеу алдында жұмыс күні басында өткізіледі. Градуирлеу сипаттамасының тұрақтылығын бақылау үшін сынаптың бақылау ерітіндісі пайдаланылады.

Бақылау ерітіндісінің массалық концентрациясы талданатын сынамада сынаптың ұсынылатын құрамына негізделе таңдалады.

Көп жүрісті кюветаны пайдалану кезінде 0,20 мкг/дм^3 массалық концентрациясының (10.4.6), бір жүрісті кювета пайдалану кезінде массалық концентрациясы 10 мкг/дм^3 (см. 10.4.3) сынап ерітіндісі ұсынылады.

Бақылау ерітіндісі 10.7 сәйкес екі рет талданады.

Жұмыс градуирлеу сипаттамасын пайдалану арқылы әрбір енгізу үшін сынаптың массалық концентрациясы есептеледі ($C_{к,1}$ және $C_{к,2}$, мкг/дм^3 сәйкесінше).

Градуирлеу сипаттамасы егер әрбір алынған мәні $C_{к,i}$ (i = 1, 2) үшін (10) шарт орындалатын болса, тұрақты деп саналады:

$$|C_{к,i} - C_0| \leq 0{,}10 \cdot C_0 \qquad (10)$$

мұндағы C_0 – бақылау ерітіндідегі сынаптың массалық концентрациясы алдын ала жазылған мәні, мкг/дм^3;

$C_{к,1}$ – Бақылау ерітіндісінің өлшеу нәтижесі, мкг/дм^3;

мұндағы i=1,2

Ошибка! Источник ссылки не найден. шарттары орындалмаған кезде бақылау нәтижелерінің кемінде біреуі қайталанады. Аталған норматив қайта арту кезінде ауа шығыны тексеріледі, 10.1.1 бойынша бақылау ерітіндісін дайындау үшін барботер және ыдыс жуылады, сынаптың бақылау ерітіндісі тағы да дайындалады және бақылау қайталанады. Кері нәтиже болатын жағдайда, жаңа градуирлеу сипаттамасы белгіленеді.

Әдістеме тұрақты қолдану кезінде ГОСТ ИСО 5725-6 стандартын басшылыққа ала отырып, бақылау картасындағы нәтижелерді тіркеу қажет (орташа мәндер картасында және тербелу картасында).

14.3 Стандарттық үлгілер пайдаланылған өлшеу дәлдігін бақылау

Стандарттық үлгілер пайдаланылған өлшеу дәлдігін бақылау ауыз су, оның ішінде ыдысқа құйылған ауыз су сынамаларын талдау кезінде ұсынылады.

Өлшеу дәлдігін бақылау кезеңділігі Зертхана сапасы бойынша нұсқауда белгіленуге тиіс. Өлшеу нәтижелерін кезектен тыс бақылау жұмыста ұзақ үзілістен соң өткізіледі, реактивтерді ауыстырған соң, сондай-ақ алынған нәтижелердің анықтығында күмән туындаған кезде өткізіледі.

Өлшеу дәлдігін бақылауға арналған үлгілер ГСО 8004-93 сынап иондары ерітіндісі құрамының МСҮ кезеңді сұйылту арқылы дайындалған градуирлеу сипаттамасының әрекет ету ауқымындағы сынап ерітінділері болып табылады (10.4.1 – 10.4.7).

Бақылау үлгісіндегі сынаптың массалық концентрациясы талданатын сынамадағы сынаптың массалық концентрациясы ауқымына сәйкес келуге тиіс.

Бақылауға арналған үлгі және бос сынама (бос сынама ретінде 10.3.3. бойынша сұйылту ерітіндісі пайдаланылады) әдістемеде қарастырылған талдаудың барлық сатысы арқылы өткізіледі, яғни 11.1.1 немесе 11.1.2 бойынша минералдау өткізіледі, 11.2 сәйкес минералдау кезінде алынған сынаптың массалық концентрациясы өлшенеді, содан кейін 12 сәйкес үлгіде минералдау кезінде алынған сынаптың массалық концентрациясының өлшеу нәтижелері есептеледі ($X_к$, мкг/дм^3).

Бақылау нәтижелері, егер мына теңсіздік орындалатын жағдайда, қанағаттандырарлық деп саналады.

$$|\bar{X}_к - C_0| \leq 0{,}01 \cdot C_0 \cdot K_0 \qquad (11)$$

мұндағы C_0 - бақылау үлгісіндегі сынаптың массалық концентрациясы алдын ала жазылған мәні, мкг/дм^3.

K_0 - өлшеу дәлдігін бақылау нормативі, %.

K_o нормативі 0,84·$U_{қаты}$ тең деп қабылданады, мұндағы $U_{отн}$ – 1-кестеде келтіргпн k=2 қамту коэффициенті кезіндегі өлшемнің салыстырмалы кеңейтілген белгісіздігі.

Егер **Ошибка! Источник ссылки не найден.** теңсіздігі орындалса, онда бақылау процедурасы қайталанады.

Осы шарттар қайта орындалмаған жағдайда, қанағаттанғысыз нәтижеге әкелетін себептер жойылады және оларды жою бойынша шаралар қабылданады.

14.4 Қосу әдісімен өлшеу дәлдігін бақылау

Қосу әдісін пайдалану арқылы өлшеу дәлдігін бақылау теңіз, ағынды және минералды суды қоса, табиғи су сынамаларын талдау кезінде, сондай-ақ осы әдістемесі бойынша зертханада бұрын талданбаған су типтерімен жұмыс істеу кезінде өткізіледі.

Жарамдылығын бақылауға арналған іріктелген сынама көлемі әдістеме бойынша талдау өткізу үшін қажетті екі есе көлеміне сәйкес келуге тиіс. Іріктелген көлем екіге бөлінеді, порцияның жартысын сынап қоспасына қосады. Қоспа шамасы бастапқы сынамадағы сынап мөлшерінің 50 % - 150 % дейін құрауға тиіс. Қоспа көлемі сынама көлемінің 5 % аспауға тиіс.

Қоспа шамасы ($C_д$, мкг/дм^3) мына формула бойынша есептеледіҮ

$$C_д = \frac{C_o \cdot V_o}{V} \qquad (12)$$

мұндағы C_o - қоспаны енгізуге үшін пайдаланылатын градуирлеу ерітіндісіндегі сынаптың массалық концентрациясы алдын ала жазылған мәні, мкг/дм^3;

V_o - Қоспа ретінде енгізілген градуирлеу ерітіндісі көлемі, см^3;

V - Сынама көлемі, см^3.

Осы әдістемеге сәйкес толық қосылған сынаманы және бастапқы сынама талданады және талдау нәтижелері алынады ($\bar{X}$ және $\bar{X}'$, мкг/дм^3 екі параллель анықтаманың ортасы сияқты сәйкесінше). Әдістеме жарамдылығын бағалау нәтижесі шарттарды орындау кезінде оң деп табылады:

$$|\bar{X}' - \bar{X} - C_д| \leq K_{пр} \qquad (13)$$

$K_{пр}$ бақылау нормативі формула бойынша есептеледі

$$K_{пр} = 0{,}7 \cdot \sqrt{r_X^2 + r_{X'}^2} \qquad (14)$$

Мұндағы r_x және $r_{x'}$ - Бастапқы сынама және қоспалы сынама үшін P = 0,95 сенімді ықтималдығы кезінде қайталанғыштық шегі (абсолюттік мәні), мкг/дм^3.

Өз кезегінде осы мәндер мына формула бойынша есептелуі мүмкін

$$r_X = 0{,}01 \cdot r_{отн,X} \cdot \overline{X} \qquad (15)$$
$$r_{X'} = 0{,}01 \cdot r_{отн,X'} \cdot \overline{X}'$$

Мұндағы $r_{отн,X}$ және $r_{отн,X'}$ -5-кестеге сәйкес бастапқы сынама және қоспалы сынама үшін сәйкесінше P = 0,95 сенімді ықтималдығы кезінде қайталанғыштық шегі (салыстырмалы мәні), мкг/дм^3

Егер **Ошибка! Источник ссылки не найден.** теңсіздігі орындалса, онда бақылау процедурасы қайталанады.

Осы шарттар қайта орындалмаған жағдайда, қанағаттанғысыз нәтижеге әкелетін себептер жойылады және оларды жою бойынша шаралар қабылданады.

Библиография

[1] «Сынаппен және оның қосылыстары және сынап толтырылған құралмен жұмыс істеу кезіндегі санитарлық ережелер» 04 сәуір 88 ж. № 4607-88.

ӘОЖ 389.14:006.354 **МКС 13.060.20**

Түйінді сөздер: атомды – абсорбциялық әдіс, электртермикалық атомизация, өлшемді орындау әдістемесі

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ВОДА

Определение содержания ртути методом «холодного пара

СТ РК 2324-2013

Издание официальное

**Комитет технического регулирования и метрологии
Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан
(Госстандарт)**

Астана

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Республиканским государственным предприятием «Казахстанский институт метрологии» и ООО «Люмэкс-маркетинг», г. Санкт-Петербург

2 **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Приказом Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан от 07 октября 2013 года № 493-од

3 Настоящий стандарт разработан на основе М 01-42-2008 «Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути в пробах природных, питьевых, поверхностных, морских и очищенных сточных вод атомно-абсорбционным методом с зеемановской коррекцией неселективного поглощения на анализаторе ртути», разработанной ООО «Люмэкс-Маркетинг» (г. Санкт-Петербург, Российская Федерация)

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ **2018 год**
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ **5 лет**

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом указателе «Нормативные документы по стандартизации», а текст изменений – в ежемесячных информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (отмены) или замены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе «Национальные стандарты»

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан

Содержание

1	Область применения	1
2	Нормативные ссылки	1
3	Термины и определения	3
4	Требования к показателям точности измерений	3
5	Метод измерений	4
6	Средства измерений, вспомогательные устройства реактивы и материалы,	5
7	Требования безопасности, охраны окружающей среды	7
8	Требования к квалификации оператора	7
9	Требования к условиям измерений	7
10	Подготовка к выполнению измерений	7
11	Порядок выполнения измерения	15
12	Обработка результатов измерений	18
13	Оформление результатов измерений	19
14	Контроль качества измерений	20
	Библиография	23

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ВОДА
Определение содержания ртути методом «холодного пара»

Дата введения 2014-07-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методику измерений массовой концентрации общей и растворенной ртути в пробах природных (в том числе поверхностных и морских), питьевых (в том числе расфасованных в емкости), минеральных, сточных вод атомно-абсорбционным методом с зеемановской коррекцией неселективного поглощения на анализаторе ртути.

Перед проведением измерений пробы воды минерализуют. Выбор минерализации связанных соединений ртути зависит от типа матрицы пробы.

Стандарт устанавливает два метода. Метод А (Перманганатная минерализация) предполагает использование жестких условий минерализации и рекомендуется для подготовки проб со сложной матрицей для природных, питьевых и сточных вод.

Диапазон измерений массовой концентрации общей или растворенной ртути от 0,010 мкг/дм^3 до 2000 мкг/дм^3.

Метод Б (Бромид-броматная минерализация) предполагает более мягкие условия минерализации для подготовки проб природных (в том числе морских), минеральных, питьевых (в том числе расфасованных в емкости) и очищенных сточных вод.

Диапазон измерений массовой концентрации общей или растворенной ртути от 0,0100 мкг/дм^3 до 5,0 мкг/дм^3.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные нормативные документы:

Закон Республики Казахстан от 7 июня 2000 года № 53-II «Об обеспечении единства измерений».

СТ РК 2.1-2009 Государственная система обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Термины и определения.

СТ РК 2.4-2007 Государственная система обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Поверка средств измерений. Организация и порядок проведения.

СТ РК 2.21-2007 Государственная система обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Порядок проведения испытаний и утверждения типа средств измерений.

Издание официальное

СТ РК 2.30-2007 Государственная система обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Порядок проведения метрологической аттестации средств измерений.

СТ РК 2.79-2004 Государственная система обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов зарубежного выпуска. Порядок допуска к применению. Основные положения.

СТ РК ГОСТ Р 51592-2003 Вода. Общие требования к отбору проб.

СТ РК ГОСТ Р 51593-2003 Вода питьевая. Отбор проб.

СТ РК ГОСТ Р 52109-2003 Вода питьевая, расфасованная в емкости. Общие технические условия.

ГОСТ 12.0.004-90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.

ГОСТ 12.1.007 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

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

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия.

ГОСТ 4146-74 Реактивы. Калий надсернокислый. Технические условия.

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 4220-75 Реактивы. Калий двухромовокислый. Технические условия.

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 4457-74 Реактивы. Калий бромновато-кислый. Технические условия.

ГОСТ 5456-79 Реактивы. Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия.

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

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 11125-84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия.

ГОСТ 13032-77 Жидкости полиметилсилоксановые. Технические условия.

ГОСТ 14261-77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия.

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия.

ГОСТ 20490-75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия.

ГОСТ 23268.0-91 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы. Основные параметры и размеры.

ГОСТ 7торная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

ГОСТ Р 12.1.019-2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ПРИМЕЧАНИЕ При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Нормативные документы по стандартизации» по состоянию на текущий год и соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применяются термины по Закону Республики Казахстан «Об обеспечении единства измерений» и СТ РК 2.1.

4 Требования к показателям точности измерений

Значения показателя точности измерений - относительной расширенной неопределенности измерений по настоящему стандарту при коэффициенте охвата k=2 приведены в Таблице 1.

Таблица 1 - Значения относительной расширенной неопределенности измерений

Диапазон измерений массовой концентрации ртути, мкг/дм^3	Относительная расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата k=2*, $U_{отн}$, %
Метод А	
От 0,010 до 0,050 включит.	$32+\frac{0,40}{X}$
Свыше 0,050 до 0,20 включит.	40
Свыше 0,20 до 1,00 включит.	20
Свыше 1,00 до 2000 включит.	14
Метод Б	
От 0,010 до 0,030 включит.	$20+\frac{0,45}{X}$
Свыше 0,030 до 0,10 включит.	35
Свыше 0,10 до 1,00 включит.	20
Свыше 1,00 до 5,0 включит.	14
* Соответствует характеристике погрешности измерений (доверительным границам относительной погрешности измерений для доверительной вероятности P = 0,95)	

5 Метод измерений

Метод измерений основан на минерализации пробы методом А или Б с последующим восстановлением катионов ртути раствором хлорида олова (II), переносе атомарной ртути в аналитическую кювету анализатора током воздуха (метод «холодного пара») и измерении атомного поглощения ртути на резонансной длине волны 253,7 нм. Массовая концентрация ртути в пробе автоматически определяется по величине интегрального аналитического сигнала на основании градуировочной характеристики, предварительно установленной с использованием градуировочных растворов, приготовленных путем разбавления стандартного образца состава водного раствора ионов ртути.

В зависимости от предполагаемого содержания ртути в пробе используют либо одноходовую, либо многоходовую аналитическую кювету (10.7). Если массовая концентрация ртути в пробе превышает верхний предел диапазона градуировочной характеристики, то пробу разбавляют (11.2).

6 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

6.1 Средства измерений

Анализатор ртути с приставкой для реализации метода «холодного пара» (например, РП-91, РП-92)	
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности вместимостью 1, 5, 10 $см^3$	ГОСТ 29169
Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, 1000 $см^3$	ГОСТ 1770
Мерный цилиндр вместимостью 50, 100, 200 $см^3$	ГОСТ 1770
Весы лабораторные высокого класса точности с предельной нагрузкой до 220 г и ценой деления (дискретностью отсчета) 0,001 г.	ГОСТ Р 53228
Весы лабораторные с погрешностью взвешивания ± 0,0002 г и ± 0,02 г.	ГОСТ 24104
Термометр ртутный лабораторный стеклянный, обеспечивающий возможность измерения температуры от 50 °С до 100 °С и с ценой деления 1 °С.	
Дозаторы пипеточные одноканальные переменного объема 1 - 5 $см^3$	
Государственный стандартный образец состава раствора ионов ртути (номинальное значение массовой концентрации 1 $г/дм^3$, погрешность ± 1,0 %)	МСО 0013:1998

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки. Допускается использование других средств измерений и стандартных образцов, имеющих аналогичные или лучшие метрологические характеристики.

6.2 Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Азотная кислота	ГОСТ 11125
Хлорид олова (II) двухводный	
Серная кислота	ГОСТ 4204
Бихромат калия стандарт-титр или бихромат калия,	ГОСТ 4220

Гидроксид натрия,	ГОСТ 4328
Гидроксиламина гидрохлорид,	ГОСТ 5456
Дополнительно для метода А:	
Перманганат калия,	ГОСТ 20490
Персульфат калия,	ГОСТ 4146
Дополнительно для метода Б:	
Бромид калия,	
Бромат калия,	ГОСТ 4457
Соляная кислота,	ГОСТ 14261

Допускается использование химических реактивов других производителей, имеющих аналогичные или лучшие характеристики, в том числе импортных.

6.3 Вспомогательное оборудование

Стаканы термостойкие вместимостью 50, 500 и 1000 $см^3$	ГОСТ 25336
Колбы конические термостойкие вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 25336
Мембранные фильтры с размером пор 0,45 мкм	
Дополнительно для метода А:	
Плита нагревательная любого типа с возможностью установки температуры нагрева	ГОСТ 14919
Колбы плоскодонные вместимостью 100 $см^3$ с пришлифованной пробкой (П-1-100-29/32)	ГОСТ 25336
Холодильники типа ХТП-1или ХШ-1	ГОСТ 25336
Переход П1-1-29/32-14/23	ГОСТ 25336

6.4 Средства сбора и обработки информации

Сбор, обработку и вывод результатов анализа проводят с помощью персонального компьютера (ПК), на котором установлено программное обеспечение к анализатору. Минимальные требования к ПК приведены в руководстве пользователя программного обеспечения.

ПРИМЕЧАНИЕ Допускается использование других типов средств измерений и стандартных образцов с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками. Используемые средства измерений подлежат испытаниям с целью

утверждения типа в соответствии с СТ РК 2.21 или метрологической аттестации в соответствии с СТ РК 2.30, регистрации в реестре государственной системы обеспечения единства измерений Республики Казахстан и поверке в соответствии с СТ РК 2.4.

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении измерений необходимо соблюдать требования [1], а также требования техники безопасности при работе с реактивами по ГОСТ 12.1.007.

Утилизацию растворов, содержащих ртуть, проводят в соответствии по [1].

Электробезопасность обеспечивают согласно ГОСТ Р 12.1.019, организацию обучения работающих безопасности труда - по ГОСТ 12.0.004.

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

8 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее либо среднее специальное образование или опыт работы в химической лаборатории, изучившего настоящую методику, руководство по эксплуатации анализатора ртути (РЭ), руководство по эксплуатации приставки для реализации метода «холодного пара» (РЭ приставки), руководство пользователя программного обеспечения (РП ПО), прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе обучения и получившего удовлетворительные результаты при оперативном контроле процедуры измерений.

9 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха (20 ± 5) °С;
- напряжение питания от 198 В до 242 В;
- влажность воздуха не более 80 % ……. 25 °С;
- атмосферное давление от 84,0 кПа до 106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.).

10 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка и контроль чистоты посуды, приготовление растворов, отбор и подготовка проб, градуировка и контроль стабильности градуировочной характеристики.

Массовая концентрация паров ртути в воздухе рабочего помещения не должна превышать 100 нг/м^3. Контроль массовой концентрации паров ртути в воздухе проводится в соответствии с РЭ анализатора.

10.1 Подготовка стеклянной посуды

Всю посуду моют горячей водопроводной водой, затем горячим (от 60 °С до 70 °С) раствором азотной кислоты (1:1) или хромовой смесью (см. 10.3.1), после чего тщательно ополаскивают, не менее 5 раз водопроводной водой, затем не менее 3-х раз дистиллированной водой.

Посуду рекомендуется хранить в двойных закрытых полиэтиленовых пакетах.

10.2 Контроль чистоты посуды

Контроль чистоты посуды, используемой при отборе, подготовке и хранении проб, проводят, анализируя контрольную пробу.

Контрольную пробу готовят, ополаскивая 100 см^3 дистиллированной воды каждые 10 единиц посуды. Затем по 10.30.1; измеряют содержание ртути в контрольной пробе, дважды анализируя аликвоты по 5 см^3. В соответствии с РП ПО регистрируют площадь пика, которая не должна превышать 200 единиц.

В противном случае необходимо заново вымыть посуду по 10.1 и повторить контроль.

10.3 Приготовление вспомогательных растворов

10.3.1 Хромовая смесь

Навеску 5 г бихромата калия помещают в термостойкий стакан вместимостью 250 см^3, растворяют в 10 см^3 дистиллированной воды, а затем при непрерывном перемешивании приливают 100 см^3 концентрированной серной кислоты. После охлаждения переносят в емкость из тёмного стекла с притертой пробкой. Срок хранения – 3 месяца.

10.3.2 Раствор бихромата калия, массовая концентрация 0,5 г/дм^3 (для консервации проб по методу Б)

В термостойкий стакан помещают 15 см^3 дистиллированной воды, вносят навеску 50 мг бихромата калия, после растворения осторожно приливают, тщательно перемешивая, 15 см^3 концентрированной азотной кислоты (d=1,37 г/см^3). Переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см^3, и доводят дистиллированной водой до метки. Срок хранения в темном месте - 1 месяц.

10.3.3 Раствор разбавления

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 500 - 600 см^3 дистиллированной воды, вносят навеску 200 мг бихромата калия, после растворения осторожно приливают, тщательно перемешивая, 50 см^3 концентрированной азотной кислоты (d=1,37 г/см^3), и доводят дистиллированной водой до метки. Срок хранения в темном месте - 3 месяца.

Контроль чистоты раствора разбавления проводят, дважды анализируя аликвоты по 5 $см^3$. В соответствии с РП ПО регистрируют площадь пика, которая не должна превышать 500 единиц.

В противном случае находят и устраняют причину загрязнения.

10.3.4 Раствор гидроксиламина гидрохлорида, массовая концентрация 100 $г/дм^3$

В мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ помещают навеску 2,5 г гидроксиламина гидрохлорида, растворяют в 10-15 $см^3$ дистиллированной воды и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Срок хранения 3 дня в холодильнике.

10.3.5 Раствор гидроксида натрия, массовая доля 30 %

В термостойкий стакан вместимостью 200 $см^3$ помещают 70 $см^3$ дистиллированной воды и осторожно вносят 30 г гидроксида натрия, растворяют, охлаждают до комнатной температуры и переносят в посуду из полиэтилена или фторопласта. Срок хранения 3 месяца.

10.3.6 Восстановительный раствор

Восстановительный раствор готовят в зависимости от выбранного метода минерализации:

- для метода А - по 10.3.6.1;
- для метода Б - по 10.3.6.1 либо по 10.3.6.2.

10.3.6.1 Раствор хлорида олова (II) в серной кислоте

В термостойкую колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают 100 $см^3$ дистиллированной воды, осторожно добавляют 30 $см^3$ концентрированной серной кислоты, вносят 20 г хлорида олова (II) двухводного. Осторожно нагревают, избегая кипения, до полного растворения хлорида олова, и после охлаждения добавляют 50 $см^3$ дистиллированной воды. Допускается легкое помутнение раствора. Срок хранения в холодильнике 14 дней.

10.3.6.2 Раствор хлорида олова (II) в соляной кислоте В термостойкую колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают 40 $см^3$ дистиллированной воды и осторожно приливают при перемешивании 20 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, вносят навеску 4,0 г хлорида олова (II) двухводного и растворяют при нагревании. После охлаждения добавляют 135 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения в холодильнике 1 неделя.

10.3.7 Растворы для минерализации по методу А

10.3.7.1 Раствор перманганата калия, массовая концентрация 50 $г/дм^3$

Навеску 5 г перманганата калия помещают в термостойкий стакан, растворяют при нагревании в 30-50 $см^3$ дистиллированной воды, затем количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Срок хранения в емкости из темного стекла 3 месяца.

10.3.7.2 Раствор персульфата калия, массовая концентрация 50 $г/дм^3$

Навеску 1,25 г персульфата калия помещают в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, растворяют в 10-15 $см^3$ дистиллированной воды и

доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор готовят в день использования.

10.3.8 Растворы для минерализации по методу Б

10.3.8.1 Раствор соляной кислоты, молярная концентрация 4 моль/дм^3 В термостойкую плоскодонную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 200 см^3 дистиллированной воды и осторожно приливают при перемешивании 167 см^3 концентрированной соляной кислоты. После охлаждения переносят раствор в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Срок хранения не ограничен.

10.3.8.2 Раствор бромата калия, молярная концентрация 0,033 моль/дм^3

Навеску 0,56 г бромата калия растворяют в 50 см^3 дистиллированной воды, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и разбавляют до метки дистиллированной водой. Срок хранения в темном месте 1 месяц.

10.3.8.3 Раствор бромида калия, молярная концентрация 0,2 моль/дм^3 Навеску 2,38 г бромида калия растворяют в 50 см^3 дистиллированной воды, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и разбавляют до метки дистиллированной водой. Срок хранения в темном месте 1 месяц.

10.3.8.4 Бромид-броматная смесь

Смешивают растворы бромата калия (см. 10.3.4.2) и бромида калия (см. 10.3.4.3) в соотношении 1:1. Раствор готовят в вытяжном шкафу непосредственно перед употреблением.

10.4 Приготовление градуировочных растворов

10.4.1 Раствор ртути номинального значения массовой концентрации 10 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 30 см^3 раствора разбавления (10.3.3), пипеткой вносят 1,0 см^3 ГСО состава раствора ионов ртути массовой концентрации 1,0 г/дм^3, доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают. Приписанное значение массовой концентрации ртути вычисляют по Формуле (1):

$$C_{реф} = C_{исх} \cdot \frac{V_a}{V_к} \qquad (1)$$

где $C_{реф}$ – приписанное значение массовой концентрации ртути в растворе, мг/дм^3;

$C_{исх}$ - аттестованное значение массовой концентрации ртути в стандартном образце состава раствора ртути (по паспорту), мг/дм^3;

V_a - объем аликвоты, см^3;

$V_к$ - объем мерной колбы, см^3.

Срок хранения в холодильнике - 6 месяцев.

10.4.2 Раствор ртути массовой концентрации 100 мкг/дм^3 (номинальное значение)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 30 см^3 раствора разбавления (см. 10.3.3), пипеткой вносят 1 см^3 раствора ртути массовой концентрации 10 мг/дм^3 (см. 10.4.1), доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают. Срок хранения в холодильнике - 1 месяц.

Приписанное значение массовой концентрации ртути в растворе вычисляют здесь и далее (см. 10.4.1) по Формуле **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, используя в качестве $C_{исх}$ приписанное значение массовой концентрации ртути в растворе, использованном для приготовления данного раствора. При этом значения $C_{реф}$ и $C_{исх}$ выражают в мкг/дм^3.

10.4.3 Раствор ртути массовой концентрации 10 мкг/дм^3 (номинальное значение)

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 30 см^3 раствора разбавления (см. 10.3.3), пипеткой вносят 5 см^3 раствора ртути массовой концентрации 100 мкг/дм^3 (см. 10.4.2), доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают. Срок хранения в холодильнике - 10 дней.

10.4.4 Раствор ртути массовой концентрации 1,0 мкг/дм^3 (номинальное значение)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 30 см^3 раствора разбавления (см. 10.3.3), пипеткой вносят 1 см^3 раствора ртути массовой концентрацией 100 мкг/дм^3 (см. 10.4.2), доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают. Срок хранения в холодильнике - 5 дней.

10.4.5 Раствор ртути массовой концентрации 0,50 мкг/дм^3 (номинальное значение)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 30 см^3 раствора разбавления (см. 10.3.3), пипеткой вносят 5 см^3 раствора ртути массовой концентрацией 10 мкг/дм^3 (см. 10.4.3), доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают. Срок хранения в холодильнике - 5 дней.

10.4.6 Раствор ртути массовой концентрации 0,20 мкг/дм^3 (номинальное значение)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 30 см^3 раствора разбавления (см. 10.3.3), пипеткой вносят 2,0 см^3 раствора ртути массовой концентрации 10 мкг/дм^3 (см. 10.3.4) и раствора разбавления (см. 10.3.3) доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают. Раствор используют свежеприготовленным.

10.4.7 Раствор ртути массовой концентрации 0,01 мкг/дм^3 (номинальное значение)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 30 см^3 раствора

разбавления см. (10.3.3), пипеткой вносят 1,0 $см^3$ раствора ртути с массовой концентрацией 1,00 мкг/$дм^3$ (см. 10.4.4), раствора разбавления, (см. 10.3.3), доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают. Раствор используют свежеприготовленным.

10.5 Отбор и консервирование проб

Общие требования к отбору проб по СТ РК ГОСТ Р 51592, требования к отбору проб питьевой воды по СТ РК ГОСТ Р 51593, воды, расфасованной в емкости по СТ РК ГОСТ Р 52109, поверхностных вод - по ГОСТ 17.1.5.05, минеральных вод - по ГОСТ 23268.0, сточных вод - согласно ПНД Ф 12.15.1-08.

Объем отбираемой пробы составляет не менее 200 $см^3$. Для хранения и транспортировки пробы используют сосуды из политетрафторэтилена (PTFE), фторированного полиэтилен-пропилена (FEP), боросиликатного стекла или кварца, проверенные на чистоту и герметично упакованные в полиэтиленовые пакеты.

При определении суммы растворенных и взвешенных форм ртути (общая ртуть) пробу не фильтруют. При определении растворенных форм ртути пробу до консервации фильтруют через мембранные фильтры с размером пор 0,45 мкм, отбрасывая первые 25 $см^3$ фильтрата. Время хранения пробы до фильтрования не должно превышать 3 часов.

ПРИМЕЧАНИЕ Для фильтрования допускается использование фильтров «синяя лента».

Незаконсервированную пробу необходимо проанализировать в течение 3-х часов с момента отбора. Консервирование проб проводят в зависимости от выбранного метода минерализации пробы:

По методу А: добавляют 1 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 1 $см^3$ раствора перманганата калия (см. 10.3.7.1), на каждые 200 $см^3$ пробы. Срок хранения законсервированной пробы 3 дня в холодильнике.

По методу Б: добавляют 1 $см^3$ раствора бихромата калия (см. 10.3.2), на каждые 100 $см^3$ пробы. Срок хранения законсервированной пробы 3 дня в холодильнике.

Одновременно готовят «холостую пробу консервации», используя вместо пробы соответствующие объемы дистиллированной воды, к которой добавлены те же количества реагентов, что и при консервировании пробы.

10.6 Подготовка к работе

Подготавливают анализатор к работе с использованием метода холодного пара в соответствии с РЭ прибора, РЭ приставки, а также РП ПО.

Выбирают рабочую кювету в зависимости от ожидаемой массовой концентрации ртути в пробах и устанавливают требуемый расход воздуха, периодически контролируя его в процессе измерений согласно Таблице 2.

Для защиты газового тракта от попадания паров кислот в барботёр, соединенный с кюветой (защитный барботёр), вводят 5-7 $см^3$ раствора гидроксида натрия (см. 10.3.5). После окончания работы раствор сливают и тщательно промывают барботёр дистиллированной водой.

Таблица 2 - Условия измерений

Кювета	Диапазон измерений, $мкг/дм^3$	Расход воздуха, $дм^3/мин$
Многоходовая	0,01 – 5	4
Одноходовая	0,5 – 200	1

10.7 Установление градуировочной характеристики

Градуировка анализатора заключается в установлении зависимости между массой ртути в пробе m и интегральным аналитическим сигналом (S - S_0) по Формуле **Ошибка! Источник ссылки не найден.**:

$$S - S_0 = a \cdot m \quad (2)$$

где S – площадь пика аналитического сигнала для градуировочного раствора;

S_0 – площадь пика аналитического сигнала для фонового раствора;

m – масса ртути в аликвоте градуировочного раствора, нг;

a – градуировочный коэффициент.

При этом масса ртути рассчитывается по Формуле **Ошибка! Источник ссылки не найден.**:

$$m = V \cdot C_{гр} \quad (3)$$

где V – объем аликвоты градуировочного раствора, $см^3$;

$C_{гр}$ – приписанное значение массовой концентрации ртути в градуировочном растворе, $мкг/дм^3$.

Градуировочную характеристику устанавливают во всем диапазоне линейности от 0,05 нг до 25 нг для многоходовой кюветы и от 5 нг до 1000 нг для одноходовой, что при объеме аликвоты 5 $см^3$ соответствует диапазонам, приведенном в таблице 2. Рекомендуется использовать диапазон от 0,05 нг до 5 нг для многоходовой кюветы и 5 - 500 нг, что соответствует диапазоном массовой концентрации ртути от 0,01 $мкг/дм^3$ до 1 $мкг/дм^3$ и от 1,0 $мкг/дм^3$ до 100 $мкг/дм^3$ соответственно (при аликвоте 5 $см^3$).

Для проведения градуировки используют растворы, приведенные в Таблице 3. Каждый раствор анализируют два раза.

В окне «Анализ проб» программного обеспечения выбирают режим «Градуировка» и запускают развертку графика измерений.

Вводят дозатором в реакционный сосуд (барботёр, соединенный с защитным барботёром) 4 $см^3$ восстановительного раствора по 10.3.3, и выжидают не менее 20 с для стабилизации базовой линии. При этом среднее квадратическое отклонение (СКО) сигнала не должно превышать 2 единиц.

Таблица 3 – Растворы для проведения градуировки

Кювета	$C_{реф}$, мкг/$дм^3$ (в скобках - пункт приготовления)			
	Раствор разбавления	Градуировочные растворы		
Многоходовая	0 (10.3.3)	0,01 (10.4.7)	0,20 (10.4.6)	1,00 (10.4.4)
Одноходовая	0 (10.3.3)	0,50 (10.4.5)	10,0 (10.4.3)	100 (10.4.2)
ПРИМЕЧАНИЕ В зависимости от ожидаемой концентрации ртути в пробах допускается использовать градуировочные растворы других концентраций, лежащих в пределах диапазона измерений по Таблице 2. Число растворов для градуировки должно быть не менее 4.				

Вводят дозатором в реакционный сосуд 5 $см^3$ раствора для градуировки согласно Таблице 3 и, после возвращения сигнала на базовую линию, но не ранее, чем через 30 с, интегрируют аналитический сигнал. Сливают отработанный раствор из реакционного сосуда и промывают барботёр дистиллированной водой.

При анализе раствора разбавления фиксируют значение интегрального аналитического сигнала S_0, а при анализе градуировочных растворов - соответствующие значения S.

Используя средства программного обеспечения, устанавливают градуировочную характеристику, представляющую собой линейную зависимость аналитических сигналов от массы ртути.

10.8 Проверка приемлемости градуировочной характеристики

Проверку приемлемости градуировочной характеристики проводят непосредственно после ее установления по 10.7. Используя ПО РАПИД, вычисляют коэффициент корреляции и относительное отклонение (d, %) значения массовой концентрации ртути, рассчитанного по градуировочной характеристике, от приписанного значения массовой концентрации ртути в градуировочном растворе.

Градуировочная характеристика признается приемлемой при выполнении следующих условий:

- коэффициент корреляции не менее 0,99;
- значение относительного отклонения d, %, для каждой градуировочной точки не превышает по абсолютной величине 10 %.

В противном случае находят и устраняют причины неудовлетворительных результатов, после чего градуировку повторяют.

Градуировку проводят заново при отрицательных результатах контроля стабильности градуировочной характеристики по 14.4.

11 Порядок выполнения измерения

11.1 Подготовка пробы к анализу

Из исходной пробы воды отбирают две аликвоты для проведения двух параллельных определений, которые далее по тексту называют «две параллельные пробы».

С каждой серией анализируемых проб проводят анализ холостой пробы (не менее двух параллельных; далее - «параллельные холостые пробы»).

Если пробы были законсервированы, то в качестве холостой пробы используют «холостую пробу консервации». Иначе в качестве холостой пробы используют дистиллированную воду, объем которой равен объему аликвоты пробы. Холостую пробу проводят через все стадии, предусмотренные 11.1.1 или 11.1.2.

Перед отбором аликвоты пробу интенсивно встряхивают не менее 1 мин.

Минерализацию проб проводят в вытяжном шкафу.

11.1.1 Метод А (перманганатная минерализация)

Аликвоту пробы объемом 35 $см^3$ помещают в термостойкую коническую колбу со шлифом вместимостью 100 $см^3$. Руководствуясь Таблицей 4, добавляют концентрированную серную кислоту, концентрированную азотную кислоту, раствор перманганата калия (см. 10.3.7.1). Перемешивают, выдерживают 10 мин и, если фиолетовая окраска разрушается, добавляют еще 2 $см^3$ раствора перманганата калия. Затем добавляют раствор персульфата калия (см. 11.3.7.2).

Нагревают колбы в течение 2 часов при 100 °С с обратным холодильником, либо оставляют на 16 - 24 ч при комнатной температуре, в этом случае колбу закрывают пришлифованной пробкой. Если минерализат пробы нагревали, то охлаждают его до комнатной температуры. Непосредственно перед измерением удаляют избыток окислителя, добавляя по каплям раствор гидроксиламина гидрохлорида (см. 10.3.4), и тщательно перемешивая до обесцвечивания раствора. Разбавляют содержимое колб до 50 $см^3$ дистиллированной водой.

ПРИМЕЧАНИЕ Допускается перенесение минерализата в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и разбавление содержимого колбы до метки дистиллированной водой. В этом случае необходимо тщательно соблюдать и контролировать чистоту посуды.

Таблица 4 - Объемы растворов, необходимые для минерализации

Наименование реактива	Объем, $см^3$
Объем аликвоты пробы	35
Серная кислота	3,5
Азотная кислота	1,0
Раствор перманганата калия	2,0
Раствор персульфата калия	1,5
Конечный объем пробы после разбавления минерализата дистиллированной водой	50

11.1.2 Метод Б (бромид-броматная минерализация)

Мерным цилиндром вместимостью 50 $см^3$ отбирают аликвоту пробы 40 $см^3$ и помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, приливают 7,5 $см^3$ раствора соляной кислоты (см. 10.3.8.1), 1 $см^3$ бромид-броматной смеси (см. 10.3.8.4). Перемешивают и, если желтая окраска разрушается, добавляют еще 1 $см^3$ бромид-броматной смеси. Не ранее чем через 30 мин, непосредственно перед измерением, добавляют 0,5 $см^3$ раствора гидроксиламина гидрохлорида (см. 10.3.4), хорошо перемешивают до исчезновения желтой окраски. Доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

11.2 Проведение измерений

В зависимости от предполагаемого содержания ртути в пробах выбирают рабочую кювету в соответствии с Таблицей 2. При отсутствии информации о содержании ртути в пробе рекомендуется начинать анализ с использованием одноходовой кюветы.

Подготавливают анализатор к работе в соответствии с 10.6.

В окне «Анализ проб» ПО выбирают режим «Анализ», выбирают соответствующую градуировочную характеристику, запускают развертку графика измерений.

Проводят контроль стабильности градуировочной характеристики согласно 14.2. В случае положительных результатов приступают к анализу проб.

Вводят дозатором в реакционный сосуд 4 $см^3$ восстановительного раствора по 10.3.6. Выжидают не менее 20 с для стабилизации базовой линии, при этом абсолютное СКО сигнала не должно превышать 2 единиц. Вводят дозатором в реакционный сосуд 5 $см^3$ подготовленной по 11.1.1 или 11.1.2 пробы. После возвращения сигнала на базовую линию, но не ранее, чем через 30 с, интегрируют аналитический сигнал. Сливают отработанный раствор из реакционного сосуда и промывают барботёр дистиллированной водой.

Используя программное обеспечение, вычисляют массовую концентрацию ртути ($C_{пр}$, мкг/дм^3).

Если значение $C_{пр}$ превосходит верхнюю границу диапазона градуировочной характеристики, установленной по 10.7, то подготовленную пробу разбавляют дистиллированной водой так, чтобы массовая концентрация ртути находилась в середине диапазона измерений, и повторяют измерения. Коэффициент разбавления (Q_1) рассчитывают по Формуле **Ошибка! Источник ссылки не найден.**:

$$Q_1 = \frac{V_к}{V_а} \quad (4)$$

где $V_к$ – объем колбы, см^3

$V_а$ – объем подготовленной пробы, отобранный для разбавления, см^3.

При использовании многоходовой кюветы в случае превышения верхней границы диапазона 5 мкг/дм3 можно вместо разбавления подготовленной пробы провести измерения с использованием одноходовой кюветы.

ПРИМЕЧАНИЕ Если при анализе происходит сильное вспенивание (жидкость попадает в отвод барботера), то добавляют 2 капли силиконового масла (например, ПМС-300 по ГОСТ 13032) в барботер.

Аналогичным образом измеряют массовую концентрацию ртути в подготовленных параллельных холостых пробах и вычисляют среднее арифметическое значение, которое принимают за значение массовой концентрации ртути в холостой пробе.

Если оба измеренных значения массовой концентрации ртути в подготовленных холостых пробах не превышают граничное значение (0,01 мкг/дм^3 при работе с многоходовой кюветой или 0,1 мкг/дм^3 – с одноходовой), то значение холостой пробы признается приемлемым. Если только одно значение превышает граничное, то рассчитывают среднее значение холостой пробы и сравнивают с граничным значением. Если среднее значение не превышает граничное, то результаты также признают приемлемыми.

Если среднее арифметическое значение массовой концентрации ртути в параллельных холостых пробах превышает граничное значение, то проверяют выполнение условия

$$|C_{хол,1} - C_{хол,2}| \leq 0{,}3 \cdot C_{хол} \quad (5)$$

где $C_{хол,1}$ и $C_{хол,2}$ – измеренные значения массовой концентрации ртути в параллельных холостых пробах, мкг/дм^3;

$C_{хол}$ – среднее арифметическое значений $C_{хол,1}$ и $C_{хол,2}$.

При невыполнении условия **Ошибка! Источник ссылки не найден.** находят и устраняют причины нестабильности. Если условие

Ошибка! Источник ссылки не найден. выполняется, то это свидетельствует о наличии значимого загрязнения холостой пробы ртутью, наиболее вероятным источником которого являются химические реактивы.

ПРИМЕЧАНИЕ При загрязнении холостой пробы выше граничного значения результаты измерений могут считаться достоверными, если значение $C_{хол}$ при выполнении условия **Ошибка! Источник ссылки не найден.** составляет не более 50 % от $C_{пр}$.

12 Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию ртути в пробе (X, мкг/дм^3) вычисляют, используя программное обеспечение, по Формуле:

$$X = (C_{пр} \cdot Q_1 - C_{хол}) \cdot Q_2 \quad (6)$$

где $C_{пр}$– массовая концентрация ртути в подготовленной пробе по 11.2, мкг/дм^3;

$C_{хол}$ – массовая концентрация ртути в холостой пробе по 11.2 (среднее арифметическое для двух параллельных), мкг/дм^3;

Q_1 – коэффициент разбавления, вычисленный по формуле **Ошибка! Источник ссылки не найден.** если подготовленную пробу не разбавляют, то $Q_1 = 1$;

Q_2 – коэффициент разбавления пробы, равный отношению конечного объема подготовленной пробы (50 см^3) к объему аликвоты пробы (35 см^3 в методе А или 40 см^3 в методе Б), т.е. для метода А $Q_2 = 1{,}43$, для метода Б $Q_2 = 1{,}25$.

Вычисления по формуле **Ошибка! Источник ссылки не найден.** проводят для каждой параллельной пробы (см. п.0) и получают два значения (X_1 и X_2, мкг/дм^3), а затем рассчитывают их среднее арифметическое значение ($\bar{X}$, мкг/дм^3):

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \quad (7)$$

За результат измерений массовой концентрации ртути в пробе принимают среднее арифметическое значение результатов $n = 2$ параллельных определений, для которых выполняется условие:

$$| X_1 - X_2 | \leq 0{,}01 \cdot \bar{X} \cdot r_{отн} \quad (8)$$

где X_1 и X_2– результаты параллельного определений, мкг/дм^3;

$\bar{X}$ - среднее арифметическое результатов параллельных определений по Формуле **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, мкг/дм^3;

$r_{отн}$ - предел повторяемости (см. Таблицу 5), %.

Таблица 5 - Значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентраций общей ртути, мкг/дм^3	Предел	
	повторяемости результатов двух параллельных определений $r_{отн}$, %	воспроизводимости результатов двух единичных измерений $R_{отн}$, %
Метод А		
От 0,010 до 0,050 вкл.	63	**
Свыше 0,050 до 0,20 вкл.	35	60
Свыше 0,20 до 1,00 вкл.	25	40
Свыше 1,00 до 2000 вкл.	17	25
Метод Б		
От 0,010 до 0,030 вкл.	63	83
Свыше 0,030 до 0,10 вкл.	36	49
Свыше 0,10 до 1,00 вкл.	27	35
Свыше 1,00 до 5,0 вкл.	17	25
** значения не установлены		

При невыполнении условия **Ошибка! Источник ссылки не найден.** могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно ГОСТ ИСО 5725-6 (5 раздел).

13 Оформление результатов измерений

Результат измерения в полном формате представляют в виде: $\bar{X} \pm U$, мкг/дм^3,

где $\bar{X}$ - среднее арифметическое значение результатов $n = 2$ параллельных определений, мкг/дм^3;

U - значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2), мкг/дм^3:

$$U = 0,01 \cdot U_{отн} \cdot \bar{X} \quad (9)$$

Значения $U_{отн}$ приведены в Таблице 1.

Примеры записи результатов измерений:

(0,015 ± 0,008) мкг/дм^3, k=2;

(0,076 ± 0,022) мкг/дм^3, k=2;

(0,26 ± 0,05) мкг/дм^3, k=2;

(1,44 ± 0,20) мкг/дм^3, k= 2;

(152 ± 21) мкг/дм^3, k=2.

Если результат измерений превышает 1000 мкг/дм^3, то его рекомендуется представлять, используя в качестве единицы массовой концентрации мг/дм^3: (1,30 ± 0,18) мг/дм^3, k=2.

14 Контроль качества измерений

14.1 Общие положения

Контроль качества измерений предусматривает:

- контроль стабильности градуировочной характеристики по 14.2;
- контроль точности измерений с использованием стандартных образцов по 14.3;
- контроль точности измерений методом добавок по 14.4;
- контроль стабильности результатов измерений.

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале рабочего дня перед измерениями анализируемых образцов. Для контроля стабильности градуировочной характеристики используют контрольный раствор ртути.

Массовую концентрацию контрольного раствора ртути выбирают, исходя из предполагаемого содержания ртути в анализируемых пробах. При использовании многоходовой кюветы рекомендуется раствор ртути массовой концентрации 0,20 мкг/дм^3 (см. 10.4.6), а при использовании одноходовой кюветы - массовой концентрации 10 мкг/дм^3 (см. 10.4.3).

Контрольный раствор анализируют два раза согласно 10.7. Используя рабочую градуировочную характеристику, вычисляют массовую концентрацию ртути для каждого ввода ($C_{к,1}$ и $C_{к,2}$, мкг/дм^3 соответственно).

Градуировочная характеристика признается стабильной, если для каждого полученного значения $C_{к,i}$ (i = 1, 2) выполняется условие **Ошибка! Источник ссылки не найден.**:

$$|C_{к,i} - C_0| \leq 0{,}10 \cdot C_0 \qquad (10)$$

где C_0 – приписанное значение массовой концентрации ртути в контрольном растворе, мкг/дм^3;

$C_{к,1}$ – результат измерений контрольного раствора, мкг/дм^3;

где i=1,2.

При невыполнении условия **Ошибка! Источник ссылки не найден.** хотя бы для одного из результатов контроль повторяют. При повторном превышении указанного норматива проверяют расход воздуха, моют барботеры и посуду для приготовления контрольного раствора по 10.1.1, заново готовят контрольный раствор ртути и повторяют контроль. В случае отрицательного результата устанавливают новую градуировочную характеристику.

При постоянном применении методики рекомендуется регистрировать

результаты на контрольных картах (карте средних значений и карте размахов), руководствуясь ГОСТ ИСО 5725-6.

14.3 Контроль точности измерений с использованием стандартных образцов

Проведение контроля точности измерений с использованием стандартных образцов рекомендуется при анализе проб питьевых вод, в том числе питьевых вод, расфасованных в емкости.

Периодичность контроля точности измерений должна быть установлена в Руководстве по качеству лаборатории. Внеочередной контроль точности измерений проводят после длительных перерывах в работе, после смены реактивов, а также при возникновении сомнений в достоверности получаемых результатов.

Образцами для контроля точности измерений являются растворы ртути в диапазоне действия градуировочной характеристики, приготовленные путем последовательных разбавлений ГСО состава раствора ионов ртути ГСО 8004-93 (см. 10.4.1 – 10.4.7).

Массовая концентрация ртути в образце контроля должна соответствовать диапазону массовых концентраций ртути в анализируемых пробах.

Образец для контроля и холостую пробу (в качестве холостой пробы используется раствор разбавления по 10.3.3) проводят через все стадии анализа, предусмотренные методикой, т.е. проводят минерализацию по 11.1.1 или 11.1.2, измеряют массовую концентрацию ртути в полученных минерализатах в соответствии с 11.2 и затем рассчитывают результат измерений массовой концентрации ртути в образце согласно 12 ($X_к$, мкг/дм^3).

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется неравенство:

$$|\bar{X}_к - C_0| \leq 0{,}01 \cdot C_0 \cdot K_o \qquad (11)$$

где C_0 - приписанное значение массовой концентрации ртути в образце для контроля, мкг/дм^3.

K_0 - норматив контроля точности измерений, %.

Норматив K_o принимают равным $0{,}84 \cdot U_{отн}$, где $U_{отн}$ -относительная расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата k=2, приведенная в Таблице 1.

Если неравенство **Ошибка! Источник ссылки не найден.** не выполняется, то процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14.4 Контроль точности измерений методом добавок

Контроль точности измерений с использованием методом добавок проводят при анализе проб природных вод, включая морские, сточных и

минеральных вод, а также при работе с типами вод, ранее не анализировавшимися в лаборатории по данной методике.

Объем отобранной пробы для оценки пригодности должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Отобранный объем делят пополам и в одну из порций вводят добавку ртути. Величина добавки должна составлять от 50 % до 150 % от содержания ртути в исходной пробе. Объем добавки не должен превышать 5 % объема пробы.

Величину добавки ($C_д$, мкг/дм^3) рассчитывают по Формуле:

$$C_д = \frac{C_o \cdot V_o}{V} \quad (12)$$

где C_o - приписанное значение массовой концентрации ртути в градуировочном растворе, использованном для внесения добавки, мкг/дм^3;

V_o - объем градуировочного раствора, внесенного в качестве добавки, см^3;

V - объем пробы, см^3

Анализируют исходную пробу и пробу с добавкой в полном соответствии с настоящей методикой и получают результаты анализа ($\bar{X}$ и $\bar{X}'$, мкг/дм^3 соответственно как среднее двух параллельных определений) Результат оценки пригодности методики признается положительным при выполнении условия:

$$|\bar{X}' - \bar{X} - C_д| \le K_{пр} \quad (13)$$

Норматив контроля $K_{пр}$ рассчитывают по формуле

$$K_{пр} = 0{,}7 \cdot \sqrt{r_X^2 + r_{X'}^2} \quad (14)$$

где r_x и $r_{x'}$ - пределы повторяемости (абсолютные значения) при вероятности P = 0,95 для исходной пробы и пробы с добавкой соответственно, мкг/дм^3.

В свою очередь, эти значения могут быть вычислены по Формулам:

$$r_X = 0{,}01 \cdot r_{отн,X} \cdot \bar{X} \quad r_{X'} = 0{,}01 \cdot r_{отн,X'} \cdot \bar{X}' \quad (15)$$

где $r_{отн,X}$ и $r_{отн,X'}$ - пределы повторяемости (относительные значения) для вероятности P = 0,95 для исходной пробы и пробы с добавкой соответственно, согласно Таблице 5, %.

Если неравенство **Ошибка! Источник ссылки не найден.** не выполняется, то процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Библиография

[1] «Санитарные правила при работе с ртутью и ее соединениями и приборами с ртутным заполнением» от 04.04.88 г. № 4607-88.

УДК 389.14:006.354 **МКС 13.060.20**

Ключевые слова: атомно-абсорбционный метод, электротермическая атомизация, методика выполнения измерений

Басуға _____ ж. қол қойылды Пішімі 60х84 1/16
Қағазы офсеттік. Қаріп түрі «KZ Times New Roman»,
«Times New Roman»
Шартты баспа табағы 1,86. Таралымы ____ дана. Тапсырыс ____

«Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты»
республикалық мемлекеттік кәсіпорны
010000, Астана қаласы, Орынбор көшесі, 11 үй,
«Эталон орталығы» ғимараты
Тел.: 8 (7172) 79 33 24

gost.e-ecolog.ru