ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»



Г.М. Цветков

августа 2002 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ ОБЩЕЙ В СТОЧНЫХ, ПРИРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДИТИЗОНОМ.

ПНД Ф 14.1:2:3.172-2000

Методика допущена к применению в сфере государственного регулирования

Номер в реестре аттестованных методик Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений

ФР.1.31.2005.01753



МОСКВА 2000г.
(издание 2017 г.)

gost.e-ecolog.ru

Методика рассмотрена и одобрена научно-техническим советом ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия (ФГУ «ФЦАО»).

Протокол заседания НТС ФГУ «ФЦАО» от 15 августа 2005г.

Директор Г.М.Цветков

Методика аттестована Федеральным Государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС»). Свидетельство об аттестации **№ 16-05 от 01 марта 2005 года.**

Методика внесена в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Регистрационный код методики в реестре Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений **ФР.1.31.2005.01753.**

Актуализированное издание 2017г. с изменениями №1, взамен издания 2005 г.

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика предназначена для измерения массовой концентрации ртути общей в промышленных, хозяйственно-бытовых сточных водах до и после биологической очистки, природных поверхностных и подземных водах фотометрическим методом с дитизоном.

Диапазон измерений массовой концентрации ртути общей от 0,0015 мг/дм^3 до 60,0 мг/дм^3.

При содержании ртути от 0,0015 мг/дм^3 до 0,005 мг/дм^3 пробу концентрируют. При содержании ртути выше 0,12 мг/дм^3 исходная вода требует разбавления.

Мешающее влияние оказывают ионы металлов с массовой концентрацией железа – свыше 0,5 мг/дм^3, цинка, меди, свинца, никеля – свыше 0,1 мг/дм^3; органических примесей (ХПК) – более 500 мг/дм^3, нефтепродуктов - более 10 мг/дм^3, солесодержание - свыше 2 г/дм^3. Устранение мешающих влияний предусмотрено в ходе выполнения измерений.

2 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в соответствии с методикой значение погрешности (и её составляющих) результатов измерений не превышает значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1- Метрологические характеристики

Диапазон измерений массовой концентрации ртути общей, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности) ±δ, %, при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости, σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, %, P=0,95, n=2
От 0,0015 до 0,005 вкл.	47	17	24	47
Св. 0,005 до 0,030 вкл.	30	13	15	36
Св. 0,030 до 1,0 вкл.	15	6	7	17
Св. 1,0 до 60,0 вкл.	10	3	4	8

3 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОМУ ОБОРУДОВАНИЮ, ПОСУДЕ, РЕАКТИВАМ И МАТЕРИАЛАМ

3.1 Средства измерений

3.1.1 Фотоколориметр любого типа с набором кювет, обеспечивающий измерение оптической плотности при длине волны (490 ± 10) нм.

3.1.2 pH-метр универсальный любого типа, обеспечивающий измерение pH в диапазоне 1-14 с абсолютная погрешностью не более ± 0,05 ед.pH.

3.1.3 Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 210 г, по ГОСТ OIML R 76-1-2011.

3.1.4 Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 500 г, по ГОСТ OIML R 76-1-2011.

3.1.5 Бюретка вместимостью I-1-2-50-0,1 по ГОСТ 29251-91.

3.1.6 Колбы мерные 1-50-2, 1-100-2, 1-500-2, 1-1000-2 по ГОСТ 1770-74.

3.1.7 Пипетки с одной отметкой 1-2-1, 1-2-2, 1-2-5, 1-2-10 по ГОСТ 29169-91.

3.1.8 Пипетки градуированные 1-2-2-1, 1-2-2-5, 1-2-2-10, 1-2-2-25 по ГОСТ 29227-91.

3.1.9 Цилиндры мерные 1-25-2, 1-50-2, 1-100-2, 1-500-2 по ГОСТ 1770-74.

3.1.10 ГСО 7343-96 состава раствора ионов ртути (II), с массовой концентрацией ионов ртути (0,95 - 1,05) мг/см^3, относительная погрешность аттестованного значения ± 1,0 % при P=0,95.

3.1.11 Трилон Б, стандарт-титр, по ТУ 2642-001-07500602-97.

3.2 Вспомогательные оборудование и посуда

3.2.1 Стаканчики для взвешивания СВ-14/8, СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82

3.2.2 Воронки стеклянные В-75-110, В-100-150 по ГОСТ 25336-82.

3.2.3 Воронки делительные ВД-1-100, ВД-1-500 по ГОСТ 25336-82.

3.2.4 Колбы конические, Кн-1-250-40 ТХС, Кн-1-500-50 ТХС, Кн-1-1000-50 ТХС по ГОСТ 25336-82.

3.2.5 Стаканы химические В-1-25 ТС, В-1-250 ТС по ГОСТ 25336-82.

3.2.6 Холодильник обратный, ХПТ-1-400-14/23 по ГОСТ 25336-82.

3.2.7 Плитка электрическая закрытого типа по ГОСТ 14919-83.

3.2.8 Емкости стеклянные для отбора и хранения проб, вместимостью не менее 1000 см^3.

3.3 Реактивы и материалы

3.3.1 Аммиак водный, квалификации «х.ч.», по ГОСТ 3760-79.

3.3.2 Аммоний хлористый, квалификации «ч.д.а.», по ГОСТ 3773-72.

3.3.3 Дитизон, квалификации «ч.д.а.», массовая доля основного вещества не менее 99,5% по ТУ 6-09-07-1684-89.

3.3.4 Гидроксиламин солянокислый, квалификации «ч.д.а.», по ГОСТ 5456-79.

3.3.5 Калий бромистый, квалификации «х.ч.», по ГОСТ 4160-74.

3.3.6 Калий двухромовокислый, квалификации «х.ч.», по ГОСТ 4220-75.

3.3.7 Калия карбонат, квалификации «ч.д.а.», по ГОСТ 4221-76.

3.3.8 Калий марганцовокислый, квалификации «ч.д.а.», по ГОСТ 20490-75.

3.3.9 Калий роданистый, квалификации «х.ч.», по ГОСТ 4139-75.

3.3.10 Кислота азотная, квалификации «х.ч», по ГОСТ 4461-77.

3.3.11 Кислота аскорбиновая по ТУ 42-26-68-89.

3.3.12 Кислота серная, квалификации «х.ч.», по ГОСТ 4204-77.

3.3.13 Кислота соляная, квалификации «х.ч.», по ГОСТ 3118-77.

3.3.14 Кислота уксусная квалификации «х.ч. ледяная», по ГОСТ 61-75.

3.3.15 Натрий фосфорно-кислый двузамещенный 12-водный, квалификации «ч.д.а.», по ГОСТ 4172-76.

3.3.16 Натрий сернистый 9-водный, квалификации «ч.д.а.», по ГОСТ 2053-77.

3.3.17 Натрия гидроокись, квалификации «ч.д.а.», по ГОСТ 4328-77.

3.3.18 Натрий углекислый кислый, квалификации «х.ч.», по ГОСТ4201-79.

3.3.19Ртуть (II) азотнокислая 1-водная, квалификации «х.ч.», по ГОСТ 4520-78.

3.3.20 Трилон Б, квалификации «х.ч.», по ГОСТ 10652-73.

3.3.21 Хлороформ очищенный по ГОСТ 20015-88.

3.3.22 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

3.2.23 Бумага индикаторная "универсальная" по ТУ 6-09-1181-89.

3.2.24 Фильтры обеззоленные "белая лента" по ТУ 2642-001-68085491-2011.

Примечания

1 Допускается применение других средств измерений утвержденного типа, вспомогательного оборудования, посуды, реактивов и материалов (в т.ч. импортных), метрологические и технические характеристики которых не хуже указанных выше и обеспечивают нормируемую точность измерений.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленном порядке.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию ртути общей в водах измеряют фотометрическим методом при длине волны (490 ± 10) нм.

Метод основан на образовании желто-оранжевого комплекса дитизоната ртути (II) в кислой среде (pH=1,5 - 2,0). В качестве реагента используют раствор дитизона.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1 При выполнении анализов соблюдают требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 При работе с электроустановками необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

5.3 Помещения лаборатории должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5.4 Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к приборам. Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004-15.

5.5 Помещения лаборатории должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-08.

5.6 При проведении всех работ, связных с использованием ртути и её соединений следует также руководствоваться следующими документами:

- Приказ Главного государственного санитарного врача СССР от 31.12.1987 N 4545-87 «Методические рекомендации по контролю за организацией текущей и заключительной демеркуризацией и оценке ее эффективности».
- ГОСТ 12.3.031-83 - Система стандартов безопасности труда. Работы со ртутью. Требования безопасности.
- Санитарные правила при работе со ртутью, ее соединениями и приборами с ртутным заполнением (утверждены Главным государственным санитарным врачом СССР 04.04.1988 N 4607-88).

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалистов, имеющих высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедших соответствующий инструктаж, освоивших метод в процессе тренировки.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха	от 15 ^{0}C до 25 ^{0}C;
- атмосферное давление	от 84 до 106 кПа;
- относительная влажность воздуха, не более	80 %;
- напряжение переменного тока, В	(220^{+22}_{-33});
- частота переменного тока, Гц	(50±1).

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка посуды

8.1.1 Всю посуду и вспомогательные материалы для отбора и хранения проб тщательно моют и очищают «хромовой смесью».

8.1.2 Приготовление «хромовой смеси»

17,0 г калия двухромовокислого взвешивают на технических весах, растворяют в 500 см^3 концентрированной азотной кислоты.

8.1.3 Проверка посуды на чистоту

Вымытую «хромовой смесью» посуду моют раствором натрия углекислого кислого, затем раствором соляной кислоты (приготовленной по п.8.2) и промывают дистиллированной водой. В вымытую таким образом посуду вносят 10 см^3 0,0005 % раствора дитизона в хлороформе (приготовленного по п.8.3.3), встряхивают в течение (2 ± 0,1) минут. Операцию повторяют до тех пор, пока не перестанет изменяться темно-зеленый цвет дитизона. После этого посуду промывают хлороформом и бидистиллированной водой.

8.1.4 Сливы водных слоев и растворителей после обработки посуды утилизируют в установленном порядке.

8.2 Приготовление раствора соляной кислоты (2:1)

Мерными цилиндрами соответствующего объема смешивают 1 объем бидистиллированной воды и 2 объема концентрированной соляной кислоты.

8.3 Приготовление растворов дитизона

8.3.1 Очистка дитизона

1,0 г сухого дитизона растворяют в 100 $см^3$ хлороформа и помещают в делительную воронку вместимостью 500 $см^3$. Добавляют 10 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты с массовой долей 3 % и 100 $см^3$ водного раствора аммиака, в объемном соотношении аммиак: вода (1:100). Смесь встряхивают в течение 2 мин, затем дают отстояться для разделения слоев. Дитизон переходит в водный слой и окрашивает его в красновато-оранжевый цвет. Нижний, хлороформный слой, сливают в другую делительную воронку. При этом необходимо следить за тем, чтобы в оранжевом водном аммиачном растворе не осталось капель хлороформа (водный слой отфильтровывают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ через бумажный фильтр "белая лента", предварительно промытый раствором соляной кислоты с массовой долей 1 % и бидистиллятом). К хлороформному слою приливают новую порцию водного раствора аммиака и аскорбиновой кислоты с массовой долей 3 %, содержимое воронки вновь встряхивают в течение двух минут. Операцию извлечения дитизона повторяют до тех пор, пока новые порции водно-аммиачного раствора не окрасятся в желтый цвет (5 - 6 раз).

Аммиачные экстракты, содержащие дитизон, собирают вместе в делительную воронку, и, при помешивании, нейтрализуют соляной кислотой с объемным соотношением вода: кислота (1:2), пока дитизон не выпадет в виде темных хлопьев, а цвет раствора из оранжевого не перейдет в бледно-зеленоватый.

Полученный дитизон фильтруют через бумажный фильтр "белая лента", осадок на фильтре (2 – 3) раза промывают 10 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты с массовой долей 3 % и собирают струей из сосуда для промывания в нижнюю часть фильтра, затем высушивают на воздухе в течение 24 часов, накрыв фильтровальной бумагой.

Сухой очищенный дитизон хранят в бюксе или пробирке с притертой пробкой в темном месте не более года. Все работы с дитизоном необходимо проводить в вытяжном шкафу.

8.3.2 Приготовление основного раствора дитизона с массовой долей 0,01 %

Навеску 0,010 г воздушно-сухого очищенного дитизона помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в небольшом количестве хлороформа и доводят объем раствора до метки хлороформом.

Раствор хранят в склянке из темного стекла под слоем раствора серной кислоты с массовой долей 1 %. Срок хранения – 1 месяц при температуре от 0°С до 5°С.

8.3.3 Приготовление раствора дитизона с массовой долей 0,0005 %

Раствор дитизона с массовой долей 0,0005 % готовят в день применения. Пипеткой вместимостью 5 $см^3$ отбирают 2,5 $см^3$ раствора дитизона с массовой долей 0,01 %, приливают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, объем доводят до метки хлороформом.

8.4 Проверка чистоты бидистиллированной воды и дополнительное очищение её дитизоном

В делительную воронку наливают 300 $см^3$ бидистиллированной воды, пипеткой вместимостью 25 $см^3$ добавляют 15 $см^3$ раствора с массовой долей дитизона 0,0005 % в хлороформе и встряхивают в течение (2 ± 0,1) мин. Экстракцию повторяют до тех пор, пока зеленый цвет дитизона не перестанет меняться. Затем в очищенную воду добавляют 10 $см^3$ хлороформа и встряхивают для очистки воды от следов дитизона. Для приготовления растворов используют очищенную таким образом бидистиллированную воду.

Бидистиллированную воду не хранят, используют свежеприготовленной.

Примечание - Все растворы, приготовленные по 8.5; 8.6; 8.9; 8.10; 8.12, проверяют на чистоту и при необходимости очищают таким же образом, как бидистиллированную воду.

8.5 Приготовление раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией 6 $моль/дм^3$

Отмеряют мерным цилиндром 343 $см^3$ ледяной уксусной кислоты (ρ= 1,0503 $г/см^3$, масс. доля 99,8 %), переносят в мерную колбу вместимостью 1$дм^3$ и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

Срок хранения 1 год.

8.6 Приготовление раствора трилона Б с молярной концентрацией 0,2 $моль/дм^3$

В мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ вносят 2 ампулы стандарт-титра трилона Б с молярной концентрацией 0,1 $моль/дм^3$, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

Можно для приготовления раствора использовать сухую соль. В этом случае 74,448 г сухой соли количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и доводят объём раствора до метки бидистиллированной водой.

Срок хранения раствора 3 месяца.

8.7 Приготовление основного раствора ртути (Hg II) с массовой концентрацией 1,00 $мг/см^3$

8.7.1 В качестве основного раствора ртути (Hg II) с массовой концентрацией 1,00 $мг/см^3$ используют ГСО состава раствора ионов ртути или готовят аттестованную смесь (п.8.7.2).

8.7.2 1,7080 г ртути (II) азотнокислой 1-водной ($Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$) количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, растворяют раствором азотной кислоты с массовой долей 2 % (без оксидов азота), и доводят объем раствора до метки этим же раствором кислоты.

Раствор азотной кислоты с массовой долей 2 % (без оксидов азота) готовят по ГОСТ 4517-87 «Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе».

Срок хранения раствора 1 год.

8.8 Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией ртути 0,001 мг/см^3

Пипеткой вместимостью 1 см^3 в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 приливают 1 см^3 основного стандартного раствора ртути (II), объем раствора доводят до метки раствором азотной кислоты (без оксидов азота) с массовой долей 2 %. Готовят в день проведения анализа.

8.9 Приготовление буферной смеси

Навеску 150,0 г гидроортофосфата натрия ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) и навеску 38,0 г карбоната калия (K_2CO_3) количественно переносят в колбу вместимостью 1 дм^3 и растворяют в 200 см^3 бидистиллированной воды. Объем раствора доводят бидистиллированной водой до метки.

pH полученного раствора (10,3 ± 0,1) контролируют на pH-метре.

Срок хранения – 1 месяц в бутыли из темного стекла при температуре (4 ± 1)°С.

8.10 Приготовление раствора гидроксиламина солянокислого с массовой долей 20 %

20,00 г гидроксиламина солянокислого (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) растворяют в 80 см^3 бидистиллированной воды.

Срок хранения раствора один год.

8.11 Приготовление раствора перманганата калия с массовой долей 3%

3,00 г калия перманганата (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) растворяют в 97 см^3 бидистиллированной воды.

Раствор устойчив в течение года в склянке из темного стекла.

8.12 Приготовление раствора роданистого калия с массовой долей 10 %

10,00 г калия роданистого (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) растворяют в 90 см^3 бидистиллированной воды.

Раствор устойчив в течение года в склянке из темного стекла.

8.13 Приготовление раствора бромистого калия с массовой долей 40 %

40,00 г калия бромистого растворяют в 60 см^3 бидистиллированной воды.

Раствор устойчив в течение года в склянке из темного стекла. Перед применением хорошо перемешивают до растворения образовавшихся кристаллов.

8.14 Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,25 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 помещают небольшое количество бидистиллированной воды, добавляют 20 см^3 концентрированной соляной кислоты (ρ= 1,19 г/см^3) и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

8.15 Приготовление водного раствора аммиака в объемном соотношении аммиак : вода – (1:100)

В стакан вместимостью 250 см^3 к 100 см^3 бидистиллированной воды пипеткой вместимостью 1 см^3 вносят 1,0 см^3 аммиака водного концентрированного, раствор хорошо перемешивают.

Хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 месяцев.

8.16 Приготовление раствора аскорбиновой кислоты с массовой долей 3 %

3,00 г аскорбиновой кислоты (результат взвешивания записывают с точностью до второго десятичного знака) количественно переносят в стакан вместимостью 250 см^3 и цилиндром вместимостью 100 см^3 прибавляют 97,0 см^3 бидистиллированной воды.

Срок хранения раствора 1 месяц.

8.17 Приготовление насыщенного раствора сульфида натрия 9-ти водного

Навеску 25,0 г сульфида натрия 9-ти водного растворяют в 100 см^3 бидистиллированной воды в стакане вместимостью 250 см^3.

8.18 Приготовление раствора гидроксида натрия с массовой долей 30%

Навеску 30 г гидроксида натрия, при перемешивании, растворяют в 70 см^3 бидистиллированной воды.

Хранят в полиэтиленовой посуде не более 6 месяцев.

8.19 Приготовление раствора серной кислоты с массовой концентрацией 1 %

В термостойкий стакан вместимостью 500 см^3, предварительно заполненный 200 см^3 бидистиллированной воды, вносят (осторожно!), 2,9 см^3 концентрированной серной кислоты (ρ= 1,834 г/см^3) перемешивают и охлаждают. Затем добавляют 295 см^3 бидистиллированной воды.

Срок хранения раствора 1 год.

8.20 Приготовление раствора серной кислоты с объемным соотношением вода:кислота – (1 :1)

Смешивают 1 объем бидистиллированной воды и 1 объем концентрированной серной кислоты плотностью 1,84 г/см^3, осторожно приливая кислоту в воду.

Срок хранения раствора 6 месяцев.

8.21 Градуировка фотоколориметра

Градуировочные растворы готовят в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2 - Градуировочные растворы.

№ градуировочного раствора	Вместимость пипетки, $см^3$	Объем добавленного градуировочного раствора, $см^3$	Концентрация градуировочного раствора, $мг/см^3$	Полученная концентрация, $мг/100\ см^3$
1	-	0,0	0,0	0,0000
2	1,0	0,5	0,001	0,0005
3	1,0	0,8	0,001	0,0008
4	1,0	1,0	0,001	0,001
5	2,0	2,0	0,001	0,002
6	5,0	2,5	0,001	0,0025
7	5,0	5,0	0,001	0,005
8	10,0	6,0	0,001	0,006
9	10,0	8,0	0,001	0,008
10	10,0	10,0	0,001	0,01
11	10,0	12,0	0,001	0,012

Градуировочные растворы готовят в мерных колбах вместимостью 100 $см^3$. Объем раствора в колбах доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Содержимое мерных колб переносят в колбы с обратным холодильником и далее выполняют операции в соответствии с разделом 10.

В случае, если пробы воды предварительно подвергаются минерализации, устранению солей и других мешающих влияний, градуировочные смеси также подвергаются соответствующим операциям, указанным в пп.10.1 – 10.3

Для построения градуировочного графика проводят измерения не менее, чем из 3-х серий растворов.

При этом градуировочный раствор ионов ртути (Hg II) с массовой концентрацией 0,001 $мг/см^3$ по п.8.8 готовят заново для каждой серии измерений.

Измеряют оптическую плотность каждой серии растворов, в качестве раствора сравнения используют хлороформ. По полученным данным методом наименьших квадратов рассчитывают градуировочный коэффициент

$$K = \frac{\sum_{i=1}^{n} (X_i \cdot \overline{D_i})}{\sum_{i=1}^{n} \overline{D_i^2}}, \qquad (1)$$

где X_i- массовая концентрация ртути в i-ом градуировочном растворе, мг;

D_i - среднее значение оптической плотности i-ого градуировочного раствора.

Контроль стабильности градуировочного коэффициента проводят по трем градуировочным растворам, с массовой концентрацией (0,0005; 0,005; 0,012) $мг/100\ см^3$.

При проведении процедуры контроля по трём вышеуказаннным смесям рассчитывают градуировочный коэффициент К: при отклонении полученного значения от первоначального более, чем на 5% повторяют все операции по п.8.21 и рассчитывают новый градуировочный коэффициент.

Градуировочный коэффициент используется для обработки результатов измерений лишь в диапазоне оптических плотностей, полученных при выполнении градуировки.

Периодичность контроля при постоянной работе приборов не реже одного раза в месяц, при периодической работе - перед началом проведения работ, а также после поверки приборов, перемещения приборов, использования новой партии реактивов.

9 ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБ

9.1 Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ Р 31861-2012 "Вода. Общие требования к отбору проб".

9.2 Объем пробы должен быть не менее 1 $дм^3$.

9.3 Сразу после отбора каждой пробы pH в ней доводят до значения, не превышающего 1-2, добавляя концентрированную азотную кислоту и контролируя pH по индикаторной бумаге. Если анализ проводится не в первые сутки, то кроме азотной кислоты добавляют 4 $см^3$ раствора перманганата калия с массовой долей 3 % на 1 $дм^3$ исследуемой пробы. В случае, если раствор обесцвечивается, добавляют дополнительное количество перманганата калия до получения стойкой фиолетовой окраски.

9.4 Пробу, обработанную таким образом, хранят в течение 1 месяца в стеклянных емкостях с плотно закрывающейся крышкой.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Проведение анализа

К 100 $см^3$ пробы (в том числе подготовленной по п.9.2 или п.9.3), помещенной в колбу с обратным холодильником вместимостью 250 $см^3$, приливают 10 $см^3$ раствора серной кислоты (1 : 1), по каплям добавляют раствор перманганата калия с массовой долей 3 %, до появления розового цвета и кипятят 10 мин. При этом следят, чтобы кипение не было бурным (при бурном кипении возможны потери ртути). Если при кипении раствор обесцветится, добавляют еще по каплям раствор перманганата калия. Розовая окраска раствора должна сохраняться в течение 15 мин.

После кипячения обратный холодильник ополоскивают небольшим количеством бидистиллята, который собирают в ту же колбу. Колбу отсоединяют и через (2 - 3) минуты избыток окислителя удаляют добавлением в горячий раствор 10 капель раствора гидроксиламина солянокислого с массовой долей 20 %. При этом раствор в колбе должен обесцветиться. После охлаждения до комнатной температуры пробу переносят в делительную воронку.

При наличии в пробе большого количества красителей и других органических веществ, обуславливающих неисчезающую окраску раствора, пробу обрабатывают порциями по (10 - 20) $см^3$ хлороформа до тех пор, пока последний экс-

тракт не станет бесцветным. При этом избавляются от взвешенных веществ, мешающих определению.

Затем в делительную воронку пипеткой вместимостью 10 $см^3$ приливают 10 $см^3$ раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией 6 моль/$дм^3$, 5 $см^3$ 0,2 н раствора трилона Б, пипеткой вместимостью 1 $см^3$ приливают 0,5 $см^3$ раствора роданистого калия с массовой долей 10 % и все тщательно перемешивают.

После этого к пробе пипеткой вместимостью 10 $см^3$ добавляют 10 $см^3$ раствора дитизона с массовой долей 0,0005 % и встряхивают в течение 2 мин. Окраска дитизона в присутствии ртути изменяется от зеленой до оранжево-желтой. После расслоения дитизоновый слой сливают в пробирку, а затем в кювету фотоколориметра.

При наличии коллоидов дитизоновый слой сливают через вату, вложенную в воронку. Пробу сразу фотометрируют в кювете с длиной оптического слоя 10 мм при $\lambda = (490 \pm 10)$ нм. Раствором сравнения является хлороформ. Одновременно проводят холостое определение со 100 $см^3$ бидистиллированной воды.

10.2 Определение содержания ртути при высоком содержании металлов и органических веществ

Полученный по 10.1 экстракт дитизоната ртути переносят в делительную воронку, прибавляют 50 $см^3$ раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,25 моль/$дм^3$ (0,25 н) и 5 $см^3$ раствора бромида калия с массовой долей 40 %. Смесь энергично встряхивают в течение 1 мин, ртуть при этом переходит в водную фазу. Экстракцию повторяют еще раз. Экстракты собирают в другую делительную воронку. Дитизоновый экстракт отбрасывают. К кислому раствору добавляют 20 $см^3$ буферной смеси, чтобы довести pH до 6, а затем дважды проводят реэкстракцию ртути, внося пипеткой вместимостью 10 $см^3$ по 10 $см^3$ раствора дитизона с массовой долей 0,0005 %, как при обычном анализе.

Количественное определение проводят, как и в предыдущем варианте. Следует иметь в виду, что окраска получается несколько иного оттенка и менее интенсивная, чем в первом варианте, поэтому градуировочные растворы необходимо подвергать тем же операциям.

Оптическая плотность холостой пробы должна соответствовать значению оптической плотности, определенной по 8.21 для градуировочного раствора № 1. В противном случае реактивы заменяют или подвергают дополнительной очистке. В процессе эксплуатации контролируют чистоту кюветы.

10.3 Выполнение измерений при содержании ртути больше 0,12 мг/$дм^3$

При высоком содержании ртути в исходной пробе, что определяется по интенсивности окраски дитизоната ртути (или по значениям оптической плотности), необходимо новую порцию исходной пробы (не менее 1 $см^3$) разбавить бидистиллированной водой (не более, чем в 500 раз). Аликвотную часть полученного раствора (100 $см^3$) помещают в плоскодонную колбу и проводят операции по 10.1. При столь сильном разбавлении в большинстве случаев можно пренебречь влиянием мешающих веществ и исключить пробоподготовку. Кратность разбавления пробы должна быть учтена при вычислении результатов КХА.

При выполнении измерений анализируют 2 параллельные пробы.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Массовую концентрацию ртути общей X, мг/дм^3, в анализируемой пробе рассчитывают по формуле

$$X = \frac{D \cdot K \cdot 1000}{V}, \qquad (2)$$

где D - оптическая плотность по шкале фотоколориметра, е.о.п.;
K - градуировочный коэффициент, мг/е.о.п.;
V – объем исходной пробы, взятый на анализ, см^3.

Если применялось дополнительное разбавление, результат анализа умножают на кратность разбавления.

11.2 За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r \qquad (3)$$

где X_1, X_2 – результаты параллельных определений массовой концентрации ртути общей, мг/дм^3;
r – значение предела повторяемости (таблица 1), %.

11.3 Если условие (3) не выполняется, получают еще два результата в полном соответствии с данной методикой. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условие

$$\frac{4 \cdot |X_{max} - X_{min}| \cdot 100}{(X_1 + X_2 + X_3 + X_4)} \le CR_{0,95}(n) \qquad (4)$$

где X_{max}, X_{min} – максимальное и минимальное значения из полученных четырех результатов параллельных определений массовой концентрации ртути общей, мг/дм^3;
$CR_{0,95}(n)$ – значение критического диапазона для уровня вероятности P=0,95 и n – результатов определений.

$$CR_{0,95} = f(n) \cdot \sigma_r$$

Для n=4

$$CR_{0,95} = 3,6 \cdot \sigma_r \qquad (5)$$

Если условие (4) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями МВИ.

11.4 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\overline{X} \pm 0,01 \cdot \delta \cdot \overline{X}, \text{ при P=0,95,}$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми (11.2-11.3), мг/дм^3.

$\pm\delta$ – границы относительной погрешности измерений, % (таблица 1).

Если полученный результат измерений ртути общей ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, производят следующую запись: «менее 0,0015 мг/дм^3 (более 60,0 мг/дм^3)».

12 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

а) при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;

б) при проверке совместимости результатов измерений, полученных при сличительных испытаниях (при проведении аккредитации лабораторий, при проведении процедур подтверждении компетентности аккредитованных лабораторий, при арбитражных измерениях).

Для проведения проверки приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости каждая лаборатория использует пробы, оставленные на хранение (резервные пробы).

Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле

$$\frac{2\cdot\left|X_{cp1}-X_{cp2}\right|\cdot 100}{(X_{cp1}+X_{cp2})}\le CD_{0,95} \qquad (6)$$

где X_{cp1}, X_{cp2} - средние значения массовой концентрации ртути общей, полученные в первой и второй лабораториях, мг/дм^3;

$CD_{0,95}$ - значение критической разности, рассчитывают по формуле

$$CD_{0,95}=\sqrt{R^2-r^2\cdot\left(1-\frac{1}{2n_1}-\frac{1}{2n_2}\right.} \qquad (7)$$

где R - предел воспроизводимости, %, R =2,77$б_R$;
где $б_R$ – показатель воспроизводимости, % (таблица 1);

r - предел повторяемости, % (таблица 1);

n - количество параллельных определений.

Если критическая разность не превышена, то приемлемы оба результата измерений, проводимых двумя лабораториями, и в качестве окончательного результата используют их среднее арифметическое значение. Если критическая разность превышена, то выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (5.3.3).

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности по п.6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6 и контроль показателя правильности по п.6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ
ВНИИМС

119361 Москва, Озёрная ул., д. 46 E-mail gost.e-ecolog.ru Тел. (095) 437 9419
Факс: (095) 437 5666

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 16-05

ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути общей в сточных, природных поверхностных и подземных водах фотометрическим методом с дитизоном

Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути общей в сточных, природных поверхностных и подземных водах фотометрическим методом с дитизоном, разработанная НТФ "Хромос" и ОАО "Каустик", аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–96 и ГОСТ Р ИСО 5725–2002 (Части 1-6).

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований МВИ.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на обороте настоящего свидетельства.

При реализации методики в лаборатории обеспечивают контроль стабильности результатов анализа на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения промежуточной прецизионности и показателя правильности.

Дата выдачи *1 марта 2005 года*

Заместитель директора В. Н. Яншин

РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Диапазон измерения массовой концентрации ртути общей, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности) ±δ, %, при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, %, P=0,95, n=2
От 0,0015 до 0,005 вкл.	47	17	24	47
Св. 0,005 до 0,030 вкл.	30	13	15	36
Св. 0,030 до 1,0 вкл.	15	6	7	17
Св. 1,0 до 60 вкл.	10	3	4	8

Начальник сектора О. Л. Рутенберг

gost.e-ecolog.ru