4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Атомно-абсорбционное определение ртути в объектах окружающей среды и биологических материалах

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1468—1472—03

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21+51.23
А92

А92 **Атомно**-абсорбционное определение ртути в объектах окружающей среды и биологических материалах: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004.—59 с.

1. Разработаны: Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Минздрава России (Т. В. Юдина, Н. Е. Федорова, М. В. Егорова, В. Н. Волкова); Научно-производственной экологической фирмой «ЭкОН» (С. Ю Гладков, Е. А. Гладкова, И. В. Шебелова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно–эпидемиологическому нормированию при Минздраве России.

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации – Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации Г. Г. Онищенко 29 июня 2003 г.

4. Введены в действие 30 июня 2003 г.

5. Введены взамен МУК 4.1.005—4.1.008—94 «Определение содержания ртути в объектах окружающей среды и биологических материалах».

ББК 51.21+51.23

© Минздрав России, 2004
© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004

Содержание

Атомно-абсорбционное определение паров ртути
в атмосферном воздухе населенных мест
и воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1468—03 4

Атомно-абсорбционное определение массовой
концентрации ртути в питьевой,
природных и сточных водах: МУК 4.1.1469—03 11

Атомно-абсорбционное определение массовой
концентрации ртути в биоматериалах
(моче, волосах, конденсате альвеолярной влаги)
при гигиенических исследованиях: МУК 4.1.1470—03 27

Атомно-абсорбционное определение массовой
концентрации ртути в почвах и твердых
минеральных материалах: МУК 4.1.1471—03 40

Атомно-абсорбционное определение массовой
концентрации ртути в биоматериалах животного
и растительного происхождения
(пищевых продуктах, кормах и др.): МУК 4.1.1472—03 48

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра
здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
29 июня 2003 г.
Дата введения: 30 июня 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Атомно-абсорбционное определение массовой концентрации ртути в питьевой, природных и сточных водах

Методические указания МУК 4.1.1469—03

Настоящие методические указания устанавливают атомно-абсорбционный метод определения содержания ртути в природных, сточных водах, объектах водопользования, питьевой воде, растворах в диапазоне концентраций 0,00001—0,01 мг/дм^3.

1. Погрешность измерений

Характеристики погрешности измерения массовой концентрации ртути в анализируемых пробах воды приведены в табл. 1.

Таблица 1

Диапазон измеряемых значений массовой концентрации ртути, мг/дм^3	Характеристики (при P = 0,95)		
	случайная составляющая погрешности		погрешность МВИ (показатель точности), Δ, мг/дм^3
	показатель воспроизводимости $\sigma_{вх.}$, мг/дм^3	показатель сходимости σ (Δ), мг/дм^3	
От 0,00001 до 0,0001	0,15 С	0,21 С	0,42 С
Свыше 0,0001 до 0,01	0,07 С	0,10 С	0,19 С

2. Метод измерений

Определение основано на минерализации пробы, восстановлении различных форм ртути, содержащихся в растворе, до элементного состояния под действием химического восстановителя, переводе ртути в газовую фазу и последующем количественном определении ртути методом беспламенной атомно-абсорбционной спектроскопии.

При содержании ртути в пробе ниже 0,005 мг/дм^3 измерению мешают ионы йода и хлора в концентрациях, превышающих 10 мг/дм^3, селена и свинца – 0,1 мг/дм^3.

ПДК ртути в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: 0,0005 мг/дм^3.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

3.1. Средства измерений

Универсальный ртутеметрический комплекс УКР-1 (варианты исполнения УКР-1МЦ или УКР-1М), сертификат об утверждении типа средства измерений R.U.C.31.010 № 7567 (НПЭФ «ЭкОН», г. Москва)	ТУ 4317-001-41987679—00 № Госреестра 13455—00
Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г типа ВЛР-200	ГОСТ 24104
Колбы мерные 2-1000-2, 2-500-2, 2-200-2, 2-100-2, 2-50-2	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3	ГОСТ 29227
Пипетки Мора, вместимостью 50 см^3	ГОСТ 29227
Цилиндры мерные, вместимостью 50 и 100 см^3	ГОСТ 1770
Государственный стандартный образец состава раствора соли ртути (II) с массовой концентрацией ртути 1,00 мг/см^3	ГСО 7343—96

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Вспомогательные устройства, материалы

Аквадистиллятор типа ДЭ-4-2	ТУ 16-1-721—79
Баня водяная лабораторная	ТУ 64-1-2850—80
Воронки химические В-75-110ХУ	ГОСТ 25336
Индикаторная бумага универсальная	
Колбы конические КН-5-100-29/32 ТС, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 25336
Колбы круглодонные КГУ-1-250-29/32 ТС, вместимостью 250 $см^3$	ТУ 92-891-029—91
Плитка электрическая бытовая	ГОСТ 14919
Фильтры обеззоленные «синяя лента» или мембранные с размером пор 0,45 мкм	ТУ 6-09-1678—83
Холодильник водяной обратный ХШ-1-400-29/32	ГОСТ 25336
Шкаф сушильный лабораторный типа СНОЛ – 2,5.2,5.2,6/2М-М01	ТУ 16-531-099—78

Допускается применение другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

3.3. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Гидроксиламин гидрохлорид, чда	ГОСТ 5456
Калий бромистый (бромид), ч	ГОСТ 4160
Калий бромновато-кислый (бромат), хч	ГОСТ 4457
Калий двухромово-кислый (бихромат), ч	ГОСТ 4220
Калий марганцово-кислый (перманганат), хч	ГОСТ 20478
Калий надсерно-кислый (персульфат), чда	ГОСТ 4146
Кислота азотная, осч	ГОСТ 11125
Кислота серная, осч	ГОСТ 14262
Натрия борогидрид, хч, или импортный	ТУ 1-92-162—90
Натрия гидроксид (едкий натр), чда	ГОСТ 4328

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений следует соблюдать требования безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007.

4.2. Не допускается работа с аналитическим блоком при отсутствии холодного водоснабжения.

4.3. Помещение, в котором проводят измерения, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

4.4. Работа с кислотами должна проводиться в резиновых перчатках, защитных очках и полиэтиленовом или резиновом фартуке.

4.5. При приготовлении разбавленных растворов кислот, необходимо строго соблюдать правила добавления кислоты в воду.

4.6. Сливы (отработанные растворы) кислот и оснований категорически запрещается сливать в водоотводящую систему (раковины, канализацию и т. п.). Сливы помещают в отдельные стеклянные бутыли или пластмассовые канистры, которые хранятся в соответствии с требованиями к хранению легковоспламеняющихся жидкостей и кислот. Емкости со сливами утилизируют в соответствии с установленным порядком.

4.7. Ввиду высокой токсичности ртути и ее соединений, использованные ртутьсодержащие растворы следует обезвреживать. С этой целью растворы сливают в специальный сосуд вместимостью три литра, содержащий 250 $см^3$ подкисленного 5 %-ного раствора перманганата калия. В сосуд после его наполнения добавляют 10 %-ный раствор серноватисто-кислого натрия в 20 %-ном растворе гидроксида натрия до исчезновения малиновой окраски и прекращения выпадения осадка. Осадок отделяют декантацией и собирают в стеклянную банку, которую после заполнения подвергают захоронению в специально отведенных местах для токсических отходов или сдают на специализированные предприятия по переработке ртутьсодержащих отходов.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускаются специалисты, имеющие высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшие соответствующий инструктаж, освоившие метод в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха (20 ± 5) °С;
- атмосферное давление 84,0—106,7 кПа (630—800 мм рт. ст.);
- относительная влажность воздуха ниже 85 % при 25 °С;
- напряжение в сети питания переменного тока (220 ± 22) В.
- концентрации мешающих определению и агрессивных компонентов в воздухе не должны превышать ПДК для воздуха рабочей зоны.

7. Подготовка к проведению измерений

Перед выполнением измерений необходимо произвести отбор и консервирование проб, приготовление необходимых для работы растворов, подготовку универсального ртутеметрического комплекса к работе, его градуировку, минерализацию образцов.

7.1. Отбор и консервирование проб

7.1.1. Общие требования к отбору проб изложены в ГОСТ Р 51592. Отбор проб питьевой воды – по ГОСТ Р 51593. Объем отбираемой пробы составляет не менее 200 $см^3$. Незаконсервированную пробу необходимо проанализировать в течение 3 ч с момента отбора.

Отбор проб воды возможно производить в соответствии с рекомендациями нормативных документов Росгидромета Р 52.24.353—94 и международных стандартов серии ИСО 5667—1,3,4.

7.1.2. Перед отбором проб необходимо несколько раз (не менее трех) ополоснуть используемую для отбора посуду отбираемой пробой.

7.1.3. Первичная подготовка проб зависит от целей дальнейшего их использования. При необходимости раздельного определения растворенных и взвешенных форм ртути пробы фильтруют через воронку с использованием обеззоленных («синяя лента») или мембранных фильтров. В случае определения суммарного содержания ртути исследуют нефильтрованные пробы.

7.1.4. При необходимости длительного (более 3 ч) хранения или транспортирования проб проводят их консервацию. При раздельном определении растворенных и взвешенных составляющих консервацию проводят после фильтрования. Для консервации проб природных, промышленных, сточных вод и вод, предназначенных для хозяйственно-бытовых нужд, доводят pH отобранной пробы до значения, меньшего или равного 1 (контроль по индикаторной бумаге), добавляя концентрированную азотную кислоту. Для консервации пресных, соленых и пить-

евых вод используют бромазотную смесь, приготовленную по п. 7.2.4. Бромазотную смесь добавляют из расчета 2 $см^3$ на 100 $см^3$ пробы.

7.1.5. Для отбора проб и их кратковременного хранения используют стеклянную или полиэтиленовую посуду. Для длительного хранения профильтрованных и консервированных проб наилучшими характеристиками обладает посуда из тефлона, кварца или пирекса.

7.1.6. Используемую для отбора проб и анализа посуду моют хромовой смесью, промывают водопроводной и ополаскивают дистиллированной водой.

7.1.7. Высушенную в сушильном шкафу посуду закрывают крышками (пробками) и помещают в полиэтиленовый мешок для хранения до дальнейшего использования.

7.2. Приготовление растворов

7.2.1. Приготовление раствора перманганата калия.

Растворяют 25 г перманганата калия ($KMnO_4$) в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ и доводят водой до метки.

7.2.2. Приготовление раствора персульфата калия.

Растворяют 5 г персульфата калия ($K_2S_2O_8$) в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки водой.

7.2.3. Приготовление раствора гидроксиламина соляно-кислого.

Растворяют 10 г гидроксиламина соляно-кислого ($NH_2OH{\cdot}HCl$) в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки водой.

7.2.4. Приготовление бромазотной смеси.

7.2.4.1. Приготовление бромид-броматной смеси.

В коническую колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят навески бромида калия (KBr) массой 3,72 г и бромата калия ($KBrO_3$) массой 0,52 г. Мерным цилиндром отмеряют 100 $см^3$ дистиллированной воды и при перемешивании порциями приливают к смеси солей до их полного растворения. Колбу закрывают пробкой. Полученный раствор устойчив для хранения.

7.2.4.2. Приготовление раствора азотной кислоты концентрации 10 моль/$дм^3$.

Мерным цилиндром отмеряют 20 $см^3$ дистиллированной воды, прибавляют 67 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и доводят водой до 100 $см^3$.

7.2.4.3. Смешивают равные объемы бромид-броматной смеси и приготовленного раствора азотной кислоты. За счет выделяющегося брома раствор приобретает бурую окраску. Раствор используют в течение дня.

7.2.5. Приготовление раствора восстановительного реагента.

Для приготовления восстановительного реагента навеску гидроксида натрия массой 1,0 г помещают в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$, колбу на $^2/_3$ объема заполняют дистиллированной водой и растворяют навеску при перемешивании. В полученный раствор гидроксида натрия помещают навеску или таблетку борогидрида натрия массой 1,00 г, растворяют ее и доводят объем раствора дистиллированной водой до 200 $см^3$. Полученный раствор содержит 0,5 % гидроксида натрия и 0,5 % борогидрида натрия. Раствор переливают в склянку с притертой крышкой и хранят в холодильнике до использования. Срок хранения раствора – 1 месяц.

7.2.6. Приготовление раствора разбавления.

Мерным цилиндром вместимостью 50 $см^3$ отмеривают 50 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают примерно 500 $см^3$ дистиллированной воды и осторожно переливают из цилиндра азотную кислоту. Перемешивают содержимое и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 000 $см^3$. Тщательно перемешивают. Раствор используют для приготовления градуировочных растворов. Срок хранения не ограничен.

7.3. Приготовление градуировочных растворов

7.3.1. Градуировочный раствор $С_1$ с массовой концентрацией ртути 25 мкг/$см^3$ готовят из ГСО состава раствора ионов ртути (II) с массовой концентрацией ртути 1 мг/$см^3$, находящегося в ампуле. Ампулу вскрывают, отбирают сухой пипеткой 2,5 $см^3$ раствора ГСО и помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Заполняют колбу на $^2/_3$ объема раствором разбавления, тщательно перемешивают содержимое и дополняют до 100 $см^3$ раствором разбавления. В 1 $см^3$ этого раствора содержится 25 мкг ртути. Раствор может храниться в холодильнике в течение 3 месяцев.

7.3.2. Градуировочный раствор $С_2$ с массовой концентрацией ртути 0,1 мкг/$см^3$ готовят из раствора $С_1$. Пипеткой вместимостью 1 $см^3$ отбирают 1 $см^3$ раствора $С_1$ и помещают в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$. Заполняют колбу на $^2/_3$ объема раствором разбавления, тщательно перемешивают содержимое и дополняют до 250 $см^3$ раствором разбав-

ления. В 1 $см^3$ этого раствора содержится 0,1 мкг ртути. Раствор может храниться в холодильнике в течение 1 месяца.

7.3.3. Градуировочный раствор $С_3$ с массовой концентрацией ртути 0,02 мкг/$см^3$ готовят из раствора $С_2$. Пипеткой вместимостью 10 $см^3$ отбирают 10 $см^3$ раствора $С_2$ и помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Заполняют колбу на $^2/_3$ объема раствором разбавления, тщательно перемешивают содержимое и дополняют до 50 $см^3$ раствором разбавления. В 1 $см^3$ этого раствора содержится 0,02 мкг (20 нг) ртути. Раствор должен быть использован в течение дня.

7.3.4. Градуировочный раствор $С_4$ с массовой концентрацией ртути 0,01 мкг/$см^3$ готовят из раствора $С_2$. Пипеткой вместимостью 5 $см^3$ отбирают 5 $см^3$ раствора $С_2$ и помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Заполняют колбу на $^2/_3$ объема раствором разбавления, тщательно перемешивают содержимое и дополняют до 50 $см^3$ раствором разбавления. В 1 $см^3$ этого раствора содержится 0,01 мкг (10 нг) ртути. Раствор должен быть использован в течение дня.

7.3.5. Градуировочный раствор $С_5$ с массовой концентрацией ртути 0,005 мкг/$см^3$ готовят из раствора $С_2$. Пипеткой вместимостью 5 $см^3$ отбирают 5 $см^3$ раствора $С_2$ и помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Заполняют колбу на $^2/_3$ объема раствором разбавления, тщательно перемешивают содержимое и дополняют до 100 $см^3$ раствором разбавления. В 1 $см^3$ этого раствора содержится 0,005 мкг (5 нг) ртути. Раствор должен быть использован в течение дня.

7.3.6. Градуировочный раствор $С_6$ с массовой концентрацией ртути 0,001 мкг/$см^3$ готовят из раствора $С_4$. Пипеткой вместимостью 5 $см^3$ отбирают 5 $см^3$ раствора $С_4$ и помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Заполняют колбу на $^2/_3$ объема раствором разбавления, тщательно перемешивают содержимое и дополняют до 50 $см^3$ раствором разбавления. В 1 $см^3$ этого раствора содержится 0,001 мкг (1 нг) ртути. Раствор должен быть использован в течение дня.

7.3.7. Градуировочный раствор $С_7$ с массовой концентрацией ртути 0,0005 мкг/$см^3$ готовят из раствора $С_5$. Пипеткой вместимостью 5 $см^3$ отбирают 5 $см^3$ раствора $С_5$ и помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Заполняют колбу на $^2/_3$ объема раствором разбавления, тщательно перемешивают содержимое и дополняют до 50 $см^3$ раствором разбавления. В 1 $см^3$ этого раствора содержится 0,0005 мкг (0,5 нг) ртути. Раствор должен быть использован в течение дня.

7.3.8. Градуировочный раствор $С_8$ с массовой концентрацией ртути 0,0001 мкг/$см^3$ готовят из раствора $С_4$. Пипеткой вместимостью 1 $см^3$

отбирают 1 см^3 раствора C_4 и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Заполняют колбу на $^2/_3$ объема раствором разбавления, тщательно перемешивают содержимое и дополняют до 100 см^3 раствором разбавления. В 1 см^3 этого раствора содержится 0,0001 мкг (0,1 нг) ртути. Раствор должен быть использован в течение дня.

7.4. Градуировка универсального ртутеметрического комплекса

7.4.1. Универсальный ртутеметрический комплекс УКР-1М или УКР-1МЦ готовят к работе в соответствии с руководством по эксплуатации.

7.4.2. Градуировку прибора проводят в соответствии с руководством по эксплуатации УКР-1 перед введением комплекса в эксплуатацию или после перерыва в работе более 1 месяца.

7.4.3. Градуировку прибора выполняют путем анализа градуировочных растворов C_7—C_3 (п.п. 7.3.3—7.3.8) не менее чем в двухкратной повторности. Для градуировки используют растворы (не менее трех), массовые концентрации ртути в которых охватывают ожидаемый диапазон концентраций в анализируемых пробах. Измерения осуществляют от низких концентраций к более высоким. Перед анализом градуировочных растворов измеряют величину «фона» (N_0) раствора разбавления.

В процессе выполнения градуировки проводят оперативный контроль сходимости результатов в соответствии с п. 11.2.

7.4.4. Объем градуировочного раствора в реакционной ячейке при проведении градуировки должен быть равен объему анализируемой пробы и составлять от 1 до 20 см^3.

7.4.5. Коэффициент градуировочной характеристики (K_0) представляют в виде:

$$K_0 = \frac{\sum[(N_{\Gamma i,\,ср} - N_{ф,\,ср}) \cdot M_i]}{\sum_i (N_{\Gamma i,\,ф} - N_{ф,\,ср})^2}, \text{ где} \qquad (1)$$

M_i – масса ртути в 1 см^3 i-ого градуировочного раствора, нг;

$N_{Гi,\ ср}$ – среднее арифметическое значение результатов 2-кратного измерения массы ртути в i-ом градуировочном растворе, нг;

$N_{ф, ср}$ – среднее арифметическое значение результатов 2-кратного измерения массы ртути в растворе разбавления, нг.

7.5. Минерализация проб воды

7.5.1. Минерализация природных, промышленных, сточных вод и вод, предназначенных для хозяйственно-бытовых нужд.

Анализируемую пробу объемом 50 см^3 или ее аликвотную часть, разбавленную до 50 см^3, с содержанием ртути не более 2 мкг помещают в круглодонную колбу вместимостью 250 см^3. Добавляют 5 см^3 концентрированной серной кислоты и 1,25 см^3 концентрированной азотной кислоты, каждый раз хорошо перемешивая. Приливают 7,5 см^3 5 %-ного раствора перманганата калия (приготовленного по п. 7.2.1), если интенсивность окраски не сохраняется, то добавляют еще не более 7,5 см^3 раствора перманганата калия. Затем добавляют 4 см^3 5 %-ного раствора персульфата калия (приготовленного по п. 7.2.2). Подсоединяют колбу к обратному водяному холодильнику и нагревают на водяной бане при температуре 95 °С в течение 2 ч. Дают остыть при комнатной температуре. Для нейтрализации избытка окислителя добавляют 1 см^3 10 %-ного раствора гидроксиламина соляно-кислого (приготовленного по п. 7.2.3) до обесцвечивания и полного растворения оксида марганца. Минерализованную пробу переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки.

7.5.2. Минерализация пресных, соленых и питьевых вод, а также к других типов вод, содержащих небольшое количество органических веществ.

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 отбирают 10—40 см^3 пробы, добавляют к ней 2 см^3 бромазотной смеси (приготовленной в соответствии с п. 7.2.4) на каждые 10 см^3 раствора. Колбу закрывают пробкой, помещают в термостат (сушильный шкаф) и выдерживают при температуре (45 ± 5) °С в течение 3 ч. Затем колбу охлаждают при комнатной температуре, прибавляют 1 см^3 10 %-ного раствора гидроксиламина соляно-кислого (приготовленного по п. 7.2.3), доводят до метки дистиллированной водой и тщательно размешивают.

Параллельно проводят минерализацию холостой пробы тем же методом, что и анализируемой пробы, заменив анализируемый образец равным объемом дистиллированной воды.

8. Выполнение измерений

8.1. Для выполнения измерений снимают реакционную ячейку и вводят в нее 2 см^3 раствора восстановителя. Отбирают пипеткой нуж-

ный объем (1—20 $см^3$) пробы (холостой пробы, градуировочного раствора или рабочей пробы), нажимают кнопку «ПУСК» анализатора. После появления звукового сигнала (через 30 с после нажатия кнопки) вводят анализируемую пробу в реактор через воронку барботера. По окончанию измерения снимают показания (N, нг) с цифрового табло анализатора. Если измерения проводятся с использованием персонального компьютера (программа «УКР-аналитика»), результаты измерений автоматически заносятся в память компьютера.

Время, предназначенное для ввода пробы, ограничено интервалом в 24 с. По окончанию этого интервала звуковой сигнал прекращается. Если проба введена после окончания звукового сигнала, то полученный результат не учитывают при расчете концентрации, а цикл измерения повторяют.

Рекомендуемый диапазон показаний составляет 1,00—20,00 нг. Если показания находятся вне рекомендуемого диапазона, то объем пробы соответственно увеличивают или уменьшают (или разбавляют ее). Минимально допустимая величина показаний для диапазона 0,00001—0,0001 мг/$дм^3$ составляет 0,20 нг.

8.2. После проведения измерения снимают реакционную ячейку и сливают раствор из ячейки в сосуд для отработанных проб. Промывают ячейку водопроводной и споласкивают дистиллированной водой.

8.3. Повторяют измерение концентрации ртути в пробе.

8.4. При проведении анализа на содержание ртути в случаях, когда проводилась консервация или минерализация проб, следует учитывать содержание ртути в холостых пробах (N_0). Для определения величины N_0 необходимо провести измерения, вводя в реактор с восстановителем холостую пробу, приготовленную из дистиллированной воды с добавлением консерванта и реактивов для минерализации в тех же соотношениях, что и для рабочей пробы. В каждой серии параллельно с рабочими ставится одна холостая проба.

9. Обработка результатов измерений

9.1. Результат единичного определения ртути в анализируемой пробе C_i (мг/$дм^3$) рассчитывают по формуле:

$$C_i = \frac{K_0 \cdot (N_i - N_{0,ср}) \cdot V_к \cdot n}{V_{пр} \cdot V_a} \cdot 10^{-3}, \text{ где} \qquad (2)$$

K_0 – коэффициент градуировочной характеристики;

N_i – величина сигнала от анализируемой пробы, нг;

$N_{0\,ср}$ – средняя величина сигнала, полученного в холостых опытах, нг;

$V_{пр}$ – объем пробы, взятой на минерализацию, см^3;

$V_к$ – объем колбы для разбавления пробы после минерализации, см^3;

$V_а$ – объем аликвоты, взятой для анализа после минерализации, см^3;

n – кратность разбавления.

9.2. Массовую концентрацию ртути в анализируемой пробе С (мг/дм^3) рассчитывают как среднее арифметическое из результатов параллельных определений.

10. Оформление результатов измерений

Результаты измерений представляют в виде:

$$(C \pm \Delta),\ \text{мг/дм}^3 \text{ или } C\ \text{мг/дм}^3 \pm (\Delta/C) \cdot 100\ \%,\ \text{где} \qquad (3)$$

C – массовая концентрация ртути в пробе, мг/дм^3;

Δ – характеристика погрешности измерений массовой концентрации ртути при доверительной вероятности Р = 0,95, мг/дм^3 (табл. 1).

Результаты измерений заносят в журнал по форме таблицы, рекомендуемая форма которой приведена в прилож. 1.

Результаты измерений оформляются в виде протокола (прилож. 2).

11. Внутренний оперативный контроль

11.1. Нормативы контроля

Внутренний оперативный контроль показателей качества результатов количественного химического анализа (сходимости, точности) проводят в процессе текущих измерений по установленным нормативам оперативного контроля (табл. 2).

Таблица 2

Диапазон значений массовой концентрации ртути, мг/дм^3	Норматив оперативного контроля при Р = 0,95	
	сходимость d, мг/дм^3	точность К, мг/дм^3
от 0,00001 до 0,001 от 0,001 до 0,01	0,42 С 0,19 С	$0{,}42\sqrt{C_{1ср}^2 + C_{2ср}^2}$

		$0{,}19\sqrt{C_{1ср}^2 + C_{2ср}^2}$
С – найденная массовая концентрация ртути, мг/дм^3;		
$C_{1ср}$ – массовая концентрация ртути в объеме пробы, взятой для анализа, мг/дм^3;		
$C_{2ср}$ – массовая концентрация ртути в анализируемом объеме пробы с добавкой, мг/ дм^3.		

11.2. Оперативный контроль сходимости

11.2.1. Оперативный контроль сходимости результатов измерений массовой концентрации ртути проводят при получении каждого результата измерения, предусматривающего проведение параллельных определений в градуировочных растворах или в рабочих пробах.

11.2.2. Оперативный контроль сходимости проводят методом сравнения расхождения двух результатов параллельных определений при измерении массовой концентрации ртути в жидких пробах с нормативом оперативного контроля сходимости (табл. 2).

11.2.3. Сходимость результатов параллельных определений признают удовлетворительной, если

$$d_k = |C_1 - C_2| \le d \quad \text{, где}$$

C_1 и C_2 – значения первого и второго результатов измерений, мг/дм^3;

d – норматив оперативного контроля сходимости, мг/дм^3 (табл. 2).

11.3. Оперативный контроль погрешности (показателя точности)

11.3.1. Для проведения оперативного контроля погрешности МВИ отбирают две одинаковые (дубликаты) пробы воды, помещают их в разные колбы и готовят к анализу по п. 7.5.

11.3.2. Выполняют измерение массовой концентрации ртути в одной из колб и получают результат $C_{1,ср}$. В другую колбу вносят добавку 0,1—1,0 см^3 одного из градуировочных растворов, выполняют измерения и получают результат $C_{2,ср}$. Концентрация добавки в объеме пробы, взятом для анализа ($C_Д$), должна составлять от 50 до 150 % $C_{1,ср}$.

11.3.3. При отсутствии ртути в исходном растворе добавка должна составлять 0,1 см^3 градуировочного раствора C_4 (0,01 мг/дм^3).

11.3.4. Анализ проб без добавки и с добавкой выполняют в одно время и в одинаковых условиях.

11.3.5. Результат контроля $К_к$ признают удовлетворительным, если выполняется условие:

$$К_к = |С_{2,ср} - С_{1,ср} - С_Д| \le К, \text{ где}$$

К – норматив оперативного контроля погрешности МВИ (табл. 2).

11.3.6. Оперативный контроль погрешности МВИ проводят в каждой серии проб, но не реже чем через 20 проб.

Результаты оперативного контроля показателей сходимости и точности заносят в рабочий журнал (прилож. 1).

Приложение 1

Рекомендуемая форма заполнения рабочего журнала регистрации результатов измерения массовой концентрации ртути в пробах

Дата	Наименование, условное обозначение, шифр пробы	Масса ртути в пробе, нг		Массовая концентрация ртути в пробе, мг/дм^3	Результат оперативного контроля			
		первое измер.	второе измер.		d_k	d	K_k	K
1	2	3	4	5	6	7	8	9

Приложение 2

Аттестат аккредитации № от «____» _____200 г.

Протокол №

Наименование и адрес заказчика _____

_____

_____

Наименование, характеристика и шифр анализируемых проб _____

_____

_____

Дата получения проб _____ Дата проведения анализа _____
Методика выполнения измерений _____

_____

_____

Тип прибора _____ Заводской номер_____
Дата поверки прибора_____
Пробоподготовка _____
Градуировка _____
Отклонения от регламента выполнения МВИ _____

Результаты измерений

№ п/п	Наименование и шифр пробы	Содержание ртути в пробе		Среднее содержание ртути $C \pm \Delta C$	Единицы измерения
1	2	3	4	5	6

Измерения произвел (подпись) (фамилия)
Руководитель
лаборатории (подпись) (фамилия)

«____» _____200 г.

gost.e-ecolog.ru