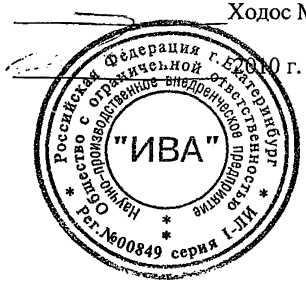
УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО НПВП "ИВА"
_____Ходос М.Я..
_____2010 г.



КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ МЕДИ, СВИНЦА, КАДМИЯ В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

ПНД Ф 14.1:2:4.63-96

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит научно-производственному внедренческому предприятию "ИВА", г.Екатеринбург.

Методика рассмотрена и одобрена Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и Главным метрологом Минприроды РФ

Главный метролог Минприроды РФ

Начальник ГУАК Г.М.Цветков

Адрес разработчика: научно-производственное внедренческое предприятие "ИВА"
620144 г.Екатеринбург, ГСП-985, ул. 8 Марта, 62.
тел.(343)257-24-15, 251-96-69

СОДЕРЖАНИЕ

1. НАЗНАЧЕНИЕ 4
2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ 4
3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ, РАСТВОРЫ 5
4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ 6
5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ 7
6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ 7
7. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ 7
8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ 7
9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ 12
10. ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ 13
11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА 15
12. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ 16

1. НАЗНАЧЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб природных и питьевых вод для определения в них ионов металлов при массовой концентрации кадмия от 0.1 до 1000 мкг/дм^3, свинца от 0.2 до 1000 мкг/ дм^3 и меди от 0.5 до 1000 мкг/ дм^3, а также проб сточных вод при массовой концентрации меди, свинца, кадмия от 0.5 до 1000 мкг/дм^3. Мешающее влияние органической составляющей вод при содержании органического углерода выше 10 мг/дм^3 устраняют предварительной обработкой пробы одним из возможных способов (химическим озолением или ультрафиолетовым облучением).

2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1.

Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости.

Элемент	Диапазон измерений, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности, P = 0.95), $\pm \delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности, P = 0.95), $\pm \delta$, %
Cu	от 0.5 до 5.0 включ.	15	22	25	50
	св. 5.0 до 1000 включ.	7	10	15	25
Pb	питьевые и природные воды				
	от 0.2 до 3.0 включ.	14	20	22	45
	св. 3.0 до 50 включ.	8	12	18	30
	св. 50 до 1000 включ.	6	9	10	20
	сточные воды				
	от 0.5 до 10 включ.	14	20	22	45
	св. 10 до 100 включ.	10	15	19	35
	св. 100 до 1000 включ.	7	10	15	25
Cd	питьевые и природные воды				
	от 0.1 до 0.5 включ.	10	15	20	36
	св. 0.5 до 5.0 включ.	8	13	15	30
	св. 5.0 до 1000 включ.	6	9	11	21
	сточные воды				
	от 0.5 до 10 включ.	8	12	18	30
	св. 10 до 1000 включ.	6	9	10	20

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в лаборатории.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ, РАСТВОРЫ

3.1. Анализатор инверсионный вольтамперометрический по ТУ 4215-001-05828695-95 (НПВП "ИВА", Екатеринбург) в комплекте с компьютером типа Pentium II или выше (операционная система Windows 95/98, свободный последовательный порт RS 232).

3.2. Ячейка электрохимическая, в состав которой входят:

- стакан стеклянный вместимостью 50 $см^3$ типа В-1-50ТС по ГОСТ 25336-82, который выполняет функции электролизера;
- вспомогательный электрод (стержень из стеклоуглерода диаметром 0.2 – 0.5 см или графита спектрально чистого диаметром 0.5 – 0.6 см);
- электрод индикаторный (рабочий) графитсодержащий: **тип I** (импрегнированный, **ИГЭ**) или **тип V** (толстопленочный модифицированный, **ТМГЭ**) (НПВП "ИВА", Екатеринбург);
- электрод сравнения – хлорсеребряный лабораторный насыщенный типа ЭВЛ-1М3 по ГОСТ 17792.

3.3. Мешалка магнитная.

3.4. Государственные стандартные образцы (ГСО) состава водных растворов ионов кадмия, свинца и меди с погрешностью не более 1% отн. при P = 0.95 с концентрацией 1 $мг/см^3$.

3.5. Медь сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165-78, х.ч.

3.6. Кадмий сернокислый 8/3-водный по ГОСТ 4456-75, х.ч.

3.7. Свинец высокой чистоты по ГОСТ 22861-93.

3.8. Весы лабораторные аналитические общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г, по ГОСТ 24104-2001.

3.9. Колбы мерные наливные стеклянные 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 исполнения 1 или 2 вместимостью 1000 $см^3$, 500 $см^3$, 200 $см^3$, 100 $см^3$ и 50 $см^3$ с притертыми пробками.

3.10. Цилиндры вместимостью 250 $см^3$, 50 $см^3$ и 25 $см^3$ по ГОСТ 1770-74.

3.11. Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91-градуированные, вместимостью 10 $см^3$ исполнения 2 или 3, вместимостью 5 $см^3$ исполнения 1, вместимостью 1 $см^3$ исполнения 4 или 5.

3.12. Дозаторы типа ПЛ-01-20, ПЛ-01-200, ПЛ-01-100 или другие с дискретностью установки доз 1.0 или 2.0 мкл.

3.13. Аппарат для приготовления бидистиллированной воды (стеклянный) типа АСД-4 по ГОСТ 15150-69, ТУ 25-1173, 103-84.

3.14. Установка для обработки проб ультрафиолетовым облучением типа 705 UV-Digester ("Metrohm", Швейцария).

3.15. Установка для фильтрования под вакуумом с приспособлением для создания вакуума.
3.16. Электрическая плитка бытовая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.
3.17. Кислота хлористоводородная по ГОСТ 14261-77, ос.ч. плотностью 1.19 г/см^3 и растворы с(HCL) = 6 моль/дм^3, 0.5 моль/дм^3 и 0.1 моль/дм^3, приготовленные на тридистиллированной воде.
3.18. Кислота азотная по ГОСТ 11125-84, ос.ч. плотностью 1.40 г/см^3.
3.19. Кислота серная по ГОСТ 14262-78, ос.ч. плотностью 1.83 г/см^3.
3.20. Ртуть азотнокислая 1-водная ($Hg(NO_3)_2 * H_2O$) по ГОСТ 4520-78, х.ч.
3.21. Гидроксид натрия по ГОСТ 4328-77, х.ч.
3.22. Перекись водорода 30% по ГОСТ 10929-76, х.ч.
3.23. Калий марганцевокислый по ГОСТ 20490-75, х.ч.
3.24. Вода бидистиллированная по ТУ 6-09-2502-77.
3.25. Вода тридистиллированная.
Воду тридистиллированную готовят перегонкой бидистиллированной воды в стеклянном или кварцевом аппарате без резиновых соединений в присутствии серной кислоты и раствора калия марганцевокислого (2 – 3 см^3 5% раствора калия марганцевокислого и 0.5 см^3 концентрированной серной кислоты на 1 дм^3 бидистиллированной воды).
3.26. Шкурка шлифовальная с зернистостью 40 мкм (М 40) по ГОСТ 10054 – 82.
3.27. Шкурка шлифовальная тканевая с зернистостью 20 - 28 мкм типа ЛМ 28/20 по ТУ 2-036-0224450-014-89.
3.28. Шкурка шлифовальная тканевая с зернистостью 2-3 мкм типа ЛМ 3/2 по ТУ 2-037-150-86.
3.29. Фильтры обеззоленные (синяя лента), ТУ 6-09-1678-86.
3.30. Фильтры мембранные со средним диаметром пор 0.5 мкм. Диаметр диска 35 – 55 мм.
Реактивы по пп. 3.5 – 3.7 применяются при отсутствии ГСО.

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения массовой концентрации ионов меди, свинца и кадмия выполняют методом, основанным на концентрировании определяемого металла в виде амальгамы на поверхности графитсодержащего электрода в результате предварительного электролиза анализируемого раствора при потенциале предельного диффузионного тока с последующей регистрацией величины максимального анодного тока электрорастворения осадка.
Рабочий электрод **тип I (ИГЭ)** формируется путем выделения *in situ* тонкой пленки ртути из разбавленных растворов ее соли на поверхности графитового диска площадью 0.03 см^2. В этом случае электроосаждение ртути и определяемого металла осуществляется одновременно.
Рабочий электрод **тип V (ТМГЭ)** предварительно модифицирован малым количеством нерастворимого соединения ртути. Перед использованием **ТМГЭ** модифицирующий слой на его поверхности восстанавливают электрохимически. При этом на поверхности электрода формируется тонкая

пленка ртути. В этом случае электроосаждение определяемого металла происходит на предварительно сформированную пленку ртути. Величина аналитического сигнала, регистрируемого при электрорастворении осадка, прямо пропорционально зависит от концентрации ионов определяемого металла в растворе в интервале 0.1 – 500 мкг/дм^3 для Cd (II), 0.2 – 500 мкг/дм^3 для Pb (II) и 0.5 – 500 мкг/дм^3 для Cu (II). Массовую концентрацию элемента в растворе определяют методом добавки аттестованного раствора ионов определяемого элемента.

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

5.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.
5.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.
5.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.
5.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой вольтамперометрического анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации анализатора инверсионного вольтамперометрического.

7. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях.
Температура окружающего воздуха 20 ± 10 °С
Атмосферное давление (97 ± 10) кПа
Относительная влажность (65 ± 15) %
Частота переменного тока (50 ± 1) Гц
Напряжение в сети (220 ± 22) В

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Отбор и хранение проб воды.

8.1.1. Химическую посуду, применяемую в процессе анализа и для отбора проб, обезжиривают 10% водным раствором гидроксида натрия в течение 10 – 12

часов, промывают бидистиллированной водой, промывают раствором 1 моль/дм^3 азотной кислоты и ополаскивают бидистиллированной водой. Затем посуду обрабатывают концентрированной серной кислотой, промывают тридистиллированной водой, заливают хлористоводородной кислотой квалификации ос.ч. разбавленной тридистиллированной водой в соотношении 1:100, выдерживают в течение 2-3-х часов, после чего вновь промывают тридистиллированной водой.

8.1.2. Пробы воды отбирают в полиэтиленовые бутыли, предварительно промытые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы воды должен быть не менее 100 см^3.

8.1.3. Отобранные пробы воды консервируют хлористоводородной кислотой *квалификации ос.ч., добавляя 0.5 см^3 концентрированной кислоты на объем* пробы 100 см^3 и выдерживают не менее 3 – 4 часов перед выполнением измерений. Если требуется определение растворенной формы определяемых элементов, то перед консервированием проводят фильтрование пробы через плотный фильтр (синяя лента). Фильтрование природных вод, содержащих небольшое количество мелкодисперсных взвешенных веществ, возможно проводить с использованием мембранных фильтров со средним диаметром пор ≈ 0.5 мкм под небольшим вакуумом. После фильтрования законсервированные таким образом пробы хранят в холодильнике при 4 – 6°С не более 1 месяца. Пробы питьевых вод и слабо загрязненных морских и океанических вод допустимо не фильтровать.

8.1.4. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:
- цель анализа, предполагаемые загрязнители;
- место, время отбора;
- номер пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8.2. Подготовка электрохимической ячейки к выполнению измерений.

Стеклянный стакан (электролизер) после проведения анализа обрабатывают концентрированной серной кислотой и промывают тридистиллированной водой. Электроды (индикаторный, вспомогательный, сравнения) промывают тридистиллированной водой.

8.3. Приготовление растворов, необходимых для выполнения измерений.

8.3.1. Приготовление основных растворов (ОР) меди, свинца и кадмия с массовой концентрацией элемента 0.1 мг/см^3.

8.3.1.1. Приготовление основных растворов меди, свинца и кадмия из государственных стандартных образцов состава меди, свинца и кадмия с аттестованной концентрацией элемента 1 мг/см^3.

В мерные колбы вместимостью 50 см^3 вводят по 5 см^3 стандартного образца состава меди, свинца и кадмия (каждого элемента в отдельную колбу) и доводят объем раствора до метки на колбах раствором хлористоводородной кислоты концентрации 0.1 моль/дм^3.

8.3.1.2. Приготовление основных растворов меди, свинца, кадмия при отсутствии ГСО:

- в химическом стакане взвешивают на аналитических весах 0.3929 г $CuSO_4*5H_2O$ и растворяют в небольшом количестве тридистиллированной воды, содержащей 1 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$. Объем раствора доводят до метки тридистиллированной водой;
- в химическом стакане взвешивают на аналитических весах 0.1000 г металлического свинца, измельченного в тонкую стружку, растворяют в 20 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной тридистиллированной водой в соотношении 1:1. Раствор упаривают до 2 – 3 $см^3$, добавляют 15 $см^3$ концентрированной хлористоводородной кислоты и снова упаривают до 2 – 3 $см^3$ (упаривание повторяют еще 2 раза). К полученному раствору хлористого свинца добавляют 250 $см^3$ хлористоводородной кислоты, разбавленной тридистиллированной водой в соотношении 1:1. Если выделяются кристаллы хлористого свинца, раствор нагревают до полного растворения кристаллов. Затем раствор помещают в мерную колбу емкостью 1 $дм^3$, добавляют еще 250 $см^3$ хлористоводородной кислоты, разбавленной тридистиллированной водой в соотношении 1:1, охлаждают и разбавляют тридистиллированной водой до метки;
- в химическом стакане взвешивают на аналитических весах 0.2281 г $CdSO_4*8/3H_2O$ и растворяют в небольшом количестве тридистиллированной воды, содержащей 1 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$. Объем раствора доводят до метки на колбе тридистиллированной водой.

Основные растворы устойчивы в течение 6 месяцев.

8.3.2. Приготовление аттестованных растворов (АР) меди, свинца, кадмия.

Аттестованные растворы с содержанием каждого элемента по 10000, 1000, 100 и 10 $мкг/дм^3$ готовят последовательным разбавлением в 10, 100, 1000 и 10000 раз основных растворов в мерных колбах вместимостью 50 $см^3$ в соответствии с таблицей 2. Разбавление основных растворов проводят раствором хлористоводородной кислоты концентрации 0.1 $моль/дм^3$.

Таблица 2.

Концентрация исходного раствора для приготовления АР, $мкг/дм^3$	Объем исходного раствора, отбираемый для приготовления АР, $см^3$	Концентрация приготовленного АР, $мкг/дм^3$	Код раствора	Погрешность, обусловленная процедурой приготовления, %
100000	5	10000	АР-1	2.0
10000	5	1000	АР-2	2.5
1000	5	100	АР-3	3.0
100	5	10	АР-4	3.5

АР-1 хранят 1 месяц.

АР-2 хранят 1 неделю.

АР-3 и АР-4 готовят ежедневно.

8.3.3. Приготовление раствора хлористоводородной кислоты концентрации 6 моль/дм^3.
В мерную колбу вместимостью 100 см^3, содержащую небольшое количество тридистиллированной воды, приливают 50 см^3 раствора концентрированной хлористоводородной кислоты. Объем раствора доводят до метки на колбе тридистиллированной водой.

8.3.4. Приготовление раствора хлористоводородной кислоты концентрации 0.5 моль/дм^3.
В мерную колбу вместимостью 500 см^3, содержащую небольшое количество тридистиллированной воды, приливают 22.5 см^3 раствора концентрированной хлористоводородной кислоты. Объем раствора доводят до метки на колбе тридистиллированной водой.

8.3.5. Приготовление раствора хлористоводородной кислоты концентрации 0.1 моль/дм^3.
В мерную колбу вместимостью 500 см^3, содержащую небольшое количество тридистиллированной воды, приливают 4.5 см^3 раствора концентрированной хлористоводородной кислоты. Объем раствора доводят до метки на колбе тридистиллированной водой.

8.3.6. Приготовление раствора ртути азотнокислой с массовой концентрацией ионов ртути (II) 1 мг/см^3.
На аналитических весах взвешивают в химическом стакане 0.1708 г ртути азотнокислой и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Приливают 0.2 см^3 концентрированной азотной кислоты и объем раствора доводят до метки бидистиллированной водой.

8.4. Подготовка к работе и регенерация поверхности индикаторного электрода.
8.4.1. Подготовка поверхности **ИГЭ (тип I)**.
Перед началом работы 1 раз в день торцевую поверхность электрода следует:
- обработать на шкурке шлифовальной с зернистостью 40 мкм, затем – на шкурке шлифовальной тканевой с зернистостью 20 – 28 мкм;
- промыть бидистиллированной водой и осушить фильтровальной бумагой;
- отполировать на шкурке шлифовальной тканевой с зернистостью 2 – 3 мкм;
- промыть бидистиллированной водой и протереть мягкой бумажной салфеткой;
- отполировать до зеркального блеска на фильтре обеззоленном (синяя лента);
- промыть раствором хлористоводородной кислоты концентрации 0.1 моль/дм^3, затем – тридистиллированной водой.
Для проведения следующего анализа торцевую поверхность электрода перед погружением в раствор необходимо:

- протереть мягкой бумажной салфеткой для удаления отработанной пленки ртути, промыть бидистиллированной водой и осушить фильтровальной бумагой;
- отполировать на шкурке шлифовальной тканевой с зернистостью 2 – 3 мкм;
- промыть бидистиллированной водой и протереть мягкой бумажной салфеткой;
- отполировать до зеркального блеска на фильтре обеззоленном (синяя лента);
- промыть раствором хлористоводородной кислоты концентрации 0.1 моль/л, затем – тридистиллированной водой.

8.4.2. Подготовка поверхности **ТМГЭ (тип V)**.

Перед использованием **ТМГЭ** его модифицирующий слой восстанавливают электрохимически. С этой целью в стеклянный стакан (электролизер) помещают 10 $см^3$ раствора 0.5 моль/$дм^3$ HCl, опускают **ТМГЭ**, электрод сравнения и вспомогательный электрод и поляризуют **ТМГЭ** ступенчато при потенциалах:

- E_1 = -0.8 В в течение 60 сек (1)
- E_2 = -1.0 В в течение 60 сек (2)
- E_3 = -1.2 В в течение 60 сек (3)
- E_4 = -1.5 В в течение 180 сек (4)
- E_5 = -0.1 В в течение 30 сек (5)

После процедуры восстановления **ТМГЭ** возможно использовать в течение 8 – 12 часов. Между измерениями **ТМГЭ** обязательно помещают в би(три)дистиллированную воду.

8.4.3. Регенерация поверхности индикаторного электрода.

После регистрации каждой вольтамперограммы для удаления следов металлов из ртутной пленки электрод поляризуют анодными развертками потенциала (10 разверток) в интервале от потенциала концентрирования до (–0.1) – 0.0 В, либо выдерживают при постоянном потенциале (–0.1) – 0.0 В в течение 15 – 60 сек.

При работе с сильно загрязненными пробами между анализами рекомендуется проводить дополнительную очистку **ТМГЭ**. С этой целью в электролизер, подготовленный по п.8.2, помещают 10 $см^3$ раствора 0.1 моль/$дм^3$ HCl, опускают **ТМГЭ**, электрод сравнения и вспомогательный электрод и поляризуют **ТМГЭ** при потенциале 0.0 В в течение 30 – 60 сек. Затем электролизер и электроды промывают тридистиллированной водой.

*Перед утилизацией **ТМГЭ** следует выдержать в растворе пробы после анализа при потенциале +0.4 В не менее 3 минут.*

8.5. Подготовка приборов к работе.

Подготовку к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. *Анализ питьевых, пресных природных и сточных вод.*

9.1.1. Пробы с низким (менее 10 мг/дм^3) содержанием органического углерода. В стеклянный стакан (электролизер) помещают аликвотную часть пробы, подготовленной по п.8.1.3 (9 см^3 при содержании ионов металла до 250 мкг/дм^3 или 2 см^3 при содержании ионов металла свыше 250 мкг/дм^3), 0.2 см^3 раствора HCl концентрации 6 моль/дм^3. Общий объем раствора доводят тридистиллированной водой до 10 см^3.

Опускают в электролизер индикаторный электрод **ТМГЭ (тип V)**, электрод сравнения и вспомогательный электрод и проводят анализ при следующих условиях:

1. **Предварительное концентрирование:**

потенциал	(-0.8) В для Cu(II); (-1.2) В для Pb(II) и Cd(II)
продолжительность	5 – 180 с

2. **Успокоение:**

потенциал	(-0.8) В для Cu(II); (-1.0) В для Pb(II) и Cd(II)
продолжительность	10 с

3. **Регистрация анодной вольтамперограммы:**

скорость линейной развертки потенциала	1.00 В/с
интервал развертки потенциала	(-0.8) – (0.0 – 0.1) В для Cu(II); (-1.0) – (-0.3) В для Pb(II) и Cd(II)
потенциал АС: меди	(-0.2) ± (0.1) В
свинца	(-0.4) ± (0.1) В
кадмия	(-0.6) ± (0.1) В

4. **Регенерация:** по п.8.4.3

Проводят процесс предварительного концентрирования ионов меди (II) из раствора подготовленной пробы. Регистрируют аналитический сигнал (АС) меди для пробы (операцию повторяют 2 – 3 раза). Затем в электролизер с помощью дозатора или пипетки вносят добавку аттестованного раствора (АР) ионов меди в таком количестве, чтобы величина АС меди увеличилась в 1.5 – 2 раза по сравнению с первоначальной. Объем добавки не должен превышать 0.2 см^3. Регистрируют АС пробы с добавкой в тех же условиях, что и АС пробы (операцию повторяют 2 – 3 раза).

Затем определяют содержание кадмия(II) и свинца(II) методом стандартной добавки аналогично определению меди(II).

Содержание Cu(II), Pb(II) и Cd (II) в холостой (контрольной) пробе определяют для каждой новой партии используемых реактивов.

9.1.2. Пробы с высоким (более 10 мг/дм^3) содержанием органического углерода.

9.1.2.1. *Химическая подготовка.*

100 см^3 пробы помещают в термостойкий химический стакан, приливают 1 см^3 концентрированной серной кислоты и 1 см^3 концентрированной азотной кислоты. Упаривают пробу на плитке до остаточного объема 2 – 5 см^3 и охлаждают. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой.

Анализ проводят по п.9.1.1. Определение содержания металлов в холостой (контрольной) пробе проводят для каждой новой партии используемых реактивов.

9.1.2.2. Обработка пробы ультрафиолетовым облучением.

К 10 см^3 пробы приливают 0.1 см^3 30% перекиси водорода и подвергают пробу ультрафиолетовому облучению для разрушения органических веществ при температуре 90 °С в течение 1 – 2 часов в соответствии с руководством по эксплуатации установки для обработки проб ультрафиолетовым облучением.

Анализ проводят по п.9.1.1. Определение содержания металлов в холостой пробе проводят для каждой новой партии используемых реактивов.

9.2. *Анализ морских и океанических вод.*

Определение содержания ионов меди (II) и свинца (II), кадмия (II) проводят из разных аликвотных частей пробы.

В стеклянный стакан (электролизер) помещают 9 см^3 пробы, 0.8 см^3 раствора HCl концентрации 6 моль/дм^3 и 0.2 см^3 раствора $Hg(NO_3)_2$ концентрации 1 мг/см^3. Опускают в электролизер индикаторный электрод **ИГЭ (тип I)**, электрод сравнения и вспомогательный электрод и проводят анализ при условиях п.9.1.1.

10. ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1. При работе на анализаторе ИВА-5 процедуры обработки вольтамперограмм и вычисления результатов анализа предусмотрены программным обеспечением и проводятся автоматически по формуле:

$$X = \frac{H_1 \times C_д \times V_д}{(H_2 - H_1) \times V_{ал}} - C_{хол}, \text{ мкг/дм}^3$$

где

H_1 – среднее значение величины аналитического сигнала металла для пробы;

H_2 – среднее значение величины аналитического сигнала металла для пробы с добавленным аттестованным раствором ионов металла;

$C_д$ - концентрация аттестованного раствора металла, из которого делают добавку в пробу, мкг/дм^3;

$V_д$ - объем аттестованного раствора металла, добавленный в электролизер, см^3;

$V_{ал}$ – объём аликвотной части пробы, помещенный в электролизер, см^3;

$C_{хол}$ - концентрация ионов металла в контрольной (холостой) пробе (мкг/дм^3).

За результат анализа $\overline{X}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2.

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le r \frac{X_1 + X_2}{200} \qquad (1)$$

где r – предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Значения предела повторяемости при вероятности P = 0.95

Элемент	Диапазон измерений, мкг/дм^3	**Предел повторяемости** (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), **r**, %
Cu	от 0.5 до 5.0 включ.	42
	св. 5.0 до 1000 включ.	20
Pb	питьевые и природные воды	
	от 0.2 до 3.0 включ.	39
	св. 3.0 до 50 включ.	22
	св. 50 до 1000 включ.	17
	сточные воды	
	от 0.5 до 10 включ.	39
	св. 10 до 100 включ.	28
	св. 100 до 1000 включ.	20
Cd	питьевые и природные воды	
	от 0,10 до 0,50 включ.	28
	св. 0,50 до 5.0 включ.	22
	св. 5,0 до 1000 включ.	17
	сточные воды	
	от 0,5 до 10 включ.	22
	св. 10 до 1000 включ.	17

При невыполнении условия (1) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений, и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

10.2. Оценка приемлемости результатов, получаемых в условиях воспроизводимости.
Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

Таблица 4.

Значения предела воспроизводимости при вероятности P = 0.95

Элемент	Диапазон измерений, мкг/дм^3	**Предел воспроизводимости** (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Cu	от 0.5 до 5.0 включ.	65
	св. 5.0 до 1000 включ.	28
Pb	**питьевые и природные воды**	
	от 0.2 до 3.0 включ.	56
	св. 3.0 до 50 включ.	34
	св. 50 до 1000 включ.	25
	сточные воды	
	от 0.5 до 10 включ.	56
	св. 10 до 100 включ.	42
	св. 100 до 1000 включ.	28
Cd	**питьевые и природные воды**	
	от 0.1 до 0.5 включ.	42
	св. 0.5 до 5.0 включ.	36
	св. 5.0 до 1000 включ.	25
	сточные воды	
	от 0.5 до 10 включ.	34
	св. 10 до 1000 включ.	25

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

11.1. Результаты анализа (мкг/дм^3) выдаются на мониторе ПК в виде протокола.
В протокол рекомендуется вводить следующие данные:
- номер протокола;
- исполнитель (Ф.И.О. исполнителя);

- объект анализа (наименование анализируемой пробы);
- условия анализа по усмотрению исполнителя (способ пробоподготовки, фоновый электролит, время и потенциал предварительного концентрирования, объем аликвотной части пробы, взятый для анализа).

11.2. Результат анализа $\overline{X}$ в документах, выдаваемых лабораторией, может быть представлен в виде:

$\overline{X} \pm \Delta_X$, P = 0.95

где $\Delta_X = 0.01 * \delta_X * \overline{X}$ ($\overline{X}$ - массовая концентрация элемента в пробе).
Значения δ_X приведены в таблице 1.

Допустимо представлять результаты в виде:

$\overline{X} \pm \Delta_Л$, P = 0.95, при условии $\Delta_Л < \Delta_X$,

где $\Delta_Л$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

ПРИМЕЧАНИЕ: допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_Л = 0.84\ \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

12.1. Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:
- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

12.2. Алгоритм контроля процедуры анализа с использованием метода добавок.
Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля $\mathbf{К_д}$. Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left|\overline{X'} - \overline{X} - C\right|$$

где $\overline{X'}$ - результат контрольного измерения содержания элемента в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости **r**. Значение **r** приведено в таблице 3;

$\overline{X}$ - результат контрольного измерения содержания элемента в рабочей пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости **r**. Значение **r** приведено в таблице 3;

C – величина добавки.

Норматив контроля $\mathbf{K_д}$ рассчитывают по формуле:

$$K_л = \sqrt{\left(\Delta_{л\overline{X'}}\right)^2 + \left(\Delta_{л\overline{X}}\right)^2}$$

где $\Delta_{л\overline{X'}}$, $\Delta_{л\overline{X}}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие содержанию элеменита в пробе с добавкой и в рабочей пробе, соответственно.

$\Delta_{л\overline{X}} = 0.01 * \delta_{л\overline{X}} * \overline{X}$ ($\overline{X}$ - содержание определяемого компонента в пробе);

$\Delta_{л\overline{X'}} = 0.01 * \delta_{л\overline{X'}} * \overline{X'}$ ($\overline{X'}$ - содержание определяемого компонента в пробе с добавкой).

Значения $\delta_{л\overline{X}}$ ($\delta_{л\overline{X'}}$) установлены в лаборатории.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K_л$$

При невыполнении данного условия эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

003385

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.10.83 / 2010

Методика измерений массовых концентраций ионов кадмия, меди и свинца в
наименование измеряемой величины: объекта
питьевых, природных и сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии,
и метода измерений
разработанная ООО НПВП «ПВА» (г. Екатеринбург)
наименование организации (предприятия), разработавшей методику измерений
и регламентированная в стандарте организации.
обозначение и наименование документа

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений

вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке методики измерений, теоретическое или экспериментальное исследование методики измерений, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики методики измерений на 1 листе

Зам. директора по научной работе **С.В. Медведевских**

Зав. лабораторией И.И. Терентьев

Дата выдачи: 30.06.2010

Срок действия:

МП:

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская,4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39, E-mail: uniim@uniim.ru

ЭЛЕТРОН

Приложение к свидетельству № 223.1.01.10.83 / 2010
об аттестации методики измерений массовых концентраций ионов кадмия, меди и свинца в питьевых, природных и сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ_R,%	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm \delta_c$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm$ δ,%
Питьевые, природные, сточные воды				
Медь				
от 0,0005 до 0,005 включ.	15	22	25	50
св. 0,005 до 1 включ.	7	10	15	25
Питьевые и природные воды				
Кадмий				
от 0,0001 до 0,0005 включ.	10	15	20	36
св. 0,0005 до 0,005 включ.	8	13	15	30
св. 0,005 до 1 включ.	6	9	11	21
Свинец				
от 0,0002 до 0,003 включ.	14	20	22	45
св. 0,003 до 0, 05 включ.	8	12	18	30
св. 0,05 до 1 включ.	6	9	10	20
Сточные воды				
Кадмий				
от 0,0005 до 0,01 включ.	8	12	18	30
св. 0,01 до 1 включ.	6	9	10	20
Свинец				
от 0,0005 до 0,01 включ.	14	20	22	45
св. 0,01 до 0,1 включ.	10	15	19	35
св. 0,1 до 1 включ.	7	10	15	25

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Питьевые, природные, сточные воды		
Медь		
от 0,0005 до 0,005 включ.	42	65
св. 0,005 до 1 включ.	20	28

[1] Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата k=2

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Питьевые и природные воды		
Кадмий		
от 0,0001 до 0,0005 включ.	28	42
св. 0,0005 до 0,005 включ.	22	36
св. 0,005 до 1 включ.	17	25
Свинец		
от 0,0002 до 0,003 включ.	39	56
св. 0,003 до 0, 05 включ.	22	34
св. 0,05 до 1 включ.	17	25
Сточные воды		
Кадмий		
от 0,0005 до 0,01 включ.	22	34
св. 0,01 до 1 включ.	17	25
Свинец		
от 0.0005 до 0,01 включ.	39	56
св. 0,01 до 0,1 включ.	28	42
св. 0,1 до 1 включ.	20	28

3 Контроль стабильности результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости и промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности, организуют и проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и РМГ 76-2004. Периодичность получения результатов контрольных процедур и формы их регистрации приводят в документах лаборатории, устанавливающих порядок и содержание работ по организации методов контроля стабильности результатов измерений в пределах лаборатории.

Старший научный сотрудник
лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» Кочергина О.В.Кочергина

gost.e-ecolog.ru