МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.436-2011

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ КАДМИЯ В ВОДАХ
Методика измерений фотометрическим методом с кадионом

Ростов-на-Дону
2011

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд.хим.наук, И.А. Рязанцева

3 СОГЛАСОВАН с ГУ «НПО «Тайфун» 8.06.2011
и УМЗА Росгидромета 10.06.2011

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 14.06.2011

5 АТТЕСТОВАН ГУ ГХИ, свидетельство об аттестации методики измерений № 436.01.00175-2010 от 11.10.2010

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.436-2011 от 20.06.2011

7 ВЗАМЕН РД 52.24.436-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации кадмия в водах фотометрическим методом с кадионом»

© ГУ ГХИ, Росгидромет, 2011

Содержание

1 Область применения ... 1
2 Нормативные ссылки ... 1
3 Требования к показателям точности измерений ... 2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам ... 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства ... 3
4.2 Реактивы и материалы ... 4
5 Метод измерений ... 5
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды ... 5
7 Требования к квалификации операторов ... 5
8 Требования к условиям измерений ... 5
9 Подготовка к выполнению измерений ... 6
9.1 Отбор и хранение проб ... 6
9.2 Приготовление растворов и реактивов ... 6
9.2.1 Раствор карбоната натрия, 20 %-ный ... 6
9.2.2 Раствор гидроксида калия, 4 моль/дм^3 ... 6
9.2.3 Раствор ОП-10, 10 %-ный ... 6
9.2.4 Раствор кадиона, 0,02 %-ный ... 6
9.2.5 Раствор кадиона, 0,004 %-ный ... 7
9.2.6 Раствор сегнетовой соли, 10 %-ный ... 7
9.2.7 Раствор гидроксида калия, 50 %-ный ... 7
9.2.8 Раствор фторида калия, 1 моль/дм^3 ... 7
9.2.9 Раствор аскорбиновой кислоты, 1 %-ный ... 7
9.2.10 Раствор роданида аммония или роданида калия, 1 моль/дм^3 ... 7
9.2.11 Раствор формальдегида, 20 %-ный ... 7
9.2.12 Раствор цитрата натрия ... 7
9.2.13 Хелатный сорбент полиорг VII М ... 7
9.2.14 Раствор гидроксида натрия, 0,1 моль/дм^3 ... 8
9.2.15 Раствор соляной кислоты, 0,1 моль/дм^3 ... 8
9.2.16 Раствор азотной кислоты, 1 %-ный ... 8
9.3 Приготовление градуировочных растворов ... 8
9.4 Установление градуировочной зависимости ... 9
10 Порядок выполнения измерений ... 9
10.1 Концентрирование кадмия из воды ... 9
10.2 Измерение кадмия в концентрате ... 10
11 Обработка результатов измерений ... 10
12 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории ... 11
12.1 Общие положения ... 11
12.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок ... 12
13 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости ... 13

Введение

Природными источниками поступления кадмия в водную среду являются полиметаллические руды, а также почвы в районах их залегания.

Антропогенным источником появления кадмия в природных водах являются преимущественно сточные воды свинцово-цинковых заводов, предприятий горнодобывающей промышленности, ряда металлообрабатывающих и химических производств.

Соединения кадмия присутствуют в природных водах, в основном, в виде растворенных форм. В состав взвеси входят, как правило, сорбированные формы кадмия. В растворенном состоянии кадмий существует преимущественно в ионной форме, однако в водах с высоким значением pH существенная часть его может мигрировать в виде неорганических и органических комплексов. В целом комплексообразующая способность кадмия по сравнению с другими металлами невелика. В кислых водах преобладающей является наиболее токсичная ионная форма кадмия.

В поверхностных водах кадмий присутствует, как правило, в низких концентрациях - доли и единицы микрограммов в кубическом дециметре. Повышенные содержания кадмия оказывают токсичное воздействие на гидробионтов и на человека. Значение предельно допустимой концентрации (ПДК) растворенных форм кадмия для водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет 5 мкг/дм^3. В водных объектах для хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования нормируется валовое содержание кадмия и ПДК составляет 1 мкг/дм^3 .

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ КАДМИЯ В ВОДАХ
Методика измерений фотометрическим методом с кадионом

Дата введения - 2011-10 -03

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее - методика) массовой концентрации растворенных форм кадмия в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,8 до 5,0 мкг/дм^3 фотометрическим методом с кадионом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией кадмия, превышающей 5,0 мкг/дм^3, допускается выполнение измерений после разбавления пробы бидистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация кадмия в разбавленной пробе находилась в пределах указанного выше диапазона измеряемых концентраций.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

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

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

ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Примечание - Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4, А.3 и А.4 (приложение А).

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не превышают значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации кадмия X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
От 0,8 до 5,0 включ.	0,1	0,2	0,3	0,5

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией кадмия свыше 5,0 мкг/дм^3 после соответствующего разбавления границы погрешности измерений ($\pm\Delta$), мкг/дм^3 массовой концентрации кадмия в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta=(\pm\Delta_1)\cdot\eta, \qquad (1)$$

где $\pm\Delta_1$ - показатель точности измерения массовой концентрации свинца в разбавленной пробе, мкг/дм^3, приведенный в таблице 1;

η - степень разбавления.

Предел обнаружения кадмия 0,6 мкг/дм^3.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

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

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-3, КФК-2, СФ-46, СФ-56 и др.).

4.1.2 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

4.1.3 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

4.1.4 Государственный стандартный образец состава раствора ионов кадмия ГСО 7773-2000 (*далее* – ГСО) – 1 шт.

4.1.5 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ - 10 шт.; 50 $см^3$ - 2 шт.; 100 $см^3$ - 2 шт.; 1000 $см^3$ - 1 шт.

4.1.6 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ - 6 шт.; 2 $см^3$ - 3 шт.; 5 $см^3$ - 7 шт.; 10 $см^3$ - 2 шт.

4.1.7 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 $см^3$ - 1 шт.; 20 $см^3$ - 1 шт.; 50 $см^3$ - 1 шт.

4.1.8 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ – 3 шт.; 50 $см^3$ – 2 шт.; 100 $см^3$ – 2 шт.; 250 $см^3$ – 1 шт.; 500 $см^3$ – 1 шт.; 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.9 *Пробирка градуированные исполнения 1 по ГОСТ 1770-74* вместимостью 10 $см^3$ - 1 шт.

4.1.10 Стаканы В исполнения 1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 $см^3$ – 2 шт.; 100 $см^3$ – 12 шт.; 250 $см^3$ – 2 шт.; 600 $см^3$ – 1 шт.; 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.11 *Колбы Кн исполнения 2, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью* 1-2 $дм^3$ – 10 шт.

4.1.12 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-14/8 - 2 шт.; СВ-19/9 - 2 шт.; СВ-24/10 - 2 шт.; СВ-34/12 - 2 шт.

4.1.13 Капельницы исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 $см^3$ - 4 шт.

4.1.14 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм - 4 шт.; 56 мм - 1 шт.

4.1.15 Палочки стеклянные длиной 25 - 30 см по ГОСТ 27460-87 – 10 шт.

4.1.16 Склянки для хранения растворов вместимостью 50 $см^3$; 100 $см^3$; 1000 $см^3$.

4.1.17 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 100 $см^3$; 1000 $см^3$.

4.1.18 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

4.1.19 Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

4.1.20 Холодильник бытовой.

Примечание - Допускается использование других типов средств измерений, посуды и оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Кадион (4-нитробензолдиазоаминобензол-4′-азобензол), импортный или изготовленный по заказу.

4.2.2 Аммоний роданистый (роданид аммония) по ГОСТ 27067-86, ч.д.а. или калий роданистый (роданид калия) по ГОСТ 4139-75, ч.д.а.

4.2.3 Калий фтористый 2-водный (фторид калия) по ГОСТ 20848-75, ч.д.а.

4.2.4 Натрий лимоннокислый 5,5-водный (цитрат натрия) по ГОСТ 22280-76, ч.д.а.

4.2.5 Натрий углекислый (карбонат натрия) по ГОСТ 83-79, х.ч.

4.2.6 Калий-натрий виннокислый 4-водный (сегнетова соль) по ГОСТ 5845-79, ч.д.а.

4.2.7 Калия гидроокись (гидроксид калия) по ГОСТ 24363-80, ч.д.а.

4.2.8 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, х.ч.

4.2.9 Формалин технический (40%-ный раствор формальдегида) по ГОСТ 1625-89.

4.2.10 Кислота азотная по ГОСТ 4461-77, х.ч.

4.2.11 Кислота соляная, стандарт-титр 0,1 моль/$дм^3$ по ТУ 6-09-2540-87.

4.2.12 Кислота аскорбиновая фармакопейная по ФС 42-2668-95.

4.2.13 Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87.

4.2.14 Полиоргс VII М, сорбент по ТУ 7-84-1527-81.

4.2.15 Вещество вспомогательное ОП-10 (далее – ОП-10) по ГОСТ 8433-81 или тритон Х-100, импортный.

4.2.16 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм по ТУ 6-55-221-1-29-89 .

4.2.17 Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181-76.

4.2.18 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.19 Вода бидистиллированная - вода дистиллированная, перегнанная повторно в стеклянных емкостях.

Примечание - Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не хуже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Измерение массовой концентрации кадмия основано на образовании в сильнощелочной среде окрашенного в малиновый цвет комплексного соединения кадмия с органическим реагентом кадионом. Образующееся соединение устойчиво в присутствии ОП-10 (или тритона Х-100).

Оптическую плотность полученного раствора измеряют при 480 нм.

Ионы кадмия, содержащиеся в пробе воды, предварительно концентрируют сорбцией на хелатообразующем сорбенте Полиоргс VII М с последующей десорбцией раствором соляной кислоты.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации кадмия в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2-му и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Вредно действующие вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами.

6.5 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее года, освоивших методику.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±5) °С;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50±1) Гц.

9 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

9.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Пробы фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 10 мин в 1 %-ном растворе соляной кислоты, затем - бидистиллированной воде. Первую порцию фильтрата отбрасывают. Фильтрат подкисляют концентрированной азотной кислотой из расчета 3 $см^3$ на 1 $дм^3$ воды и хранят до анализа в полиэтиленовой (полипропиленовой) посуде.

Объём отбираемой пробы не менее 1000 $см^3$.

9.2 Приготовление растворов и реактивов

9.2.1 Раствор карбоната натрия, 20 %-ный

Взвешивают 20 г карбоната натрия и растворяют в 80 $см^3$ бидистиллированной воды.

9.2.2 Раствор гидроксида калия, 4 моль/$дм^3$

Растворяют 22,4 гидроксида калия в 100 $см^3$ бидистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде.

9.2.3 Раствор ОП-10, 10 %-ный

Растворяют 10 г ОП-10 в 90 $см^3$ бидистиллированной воды при температуре от 60 °С до 70 °С. Раствор устойчив в течение месяца.

9.2.4 Раствор кадиона, 0,02 %-ный

Взвешивают на весах высокого класса точности 0,010 г кадиона, 0,055 г гидроксида калия, переносят их в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и растворяют в этиловом спирте. Объем раствора доводят до метки этиловым спиртом, перемешивают. Раствор хранят в холодильнике не более 1 мес.

9.2.5 Раствор кадиона, 0,004 %-ный

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ приливают 1 $см^3$ 20 %-ного раствора карбоната натрия, 12 $см^3$ раствора гидроксида калия, 4 моль/$дм^3$, 20 $см^3$ этилового спирта, 2 $см^3$ ОП-10, 10 $см^3$ 0,02 %-ного раствора кадиона, доводят до метки бидистиллированной водой, перемешивают. Раствор хранят в холодильнике не более двух недель.

9.2.6 Раствор сегнетовой соли, 10 %-ный

Растворяют 10 г сегнетовой соли в 90 $см^3$ бидистиллированной воды. Раствор устойчив в течение месяца.

9.2.7 Раствор гидроксида калия, 50 %-ный

К 50 г гидроксида калия прибавляют 50 $см^3$ бидистиллированной воды, перемешивают. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде.

9.2.8 Раствор фторида калия, 1 моль/$дм^3$

Растворяют 5,8 г фторида калия в 100 $см^3$ бидистиллированной воды. Раствор устойчив, хранят в темной склянке.

9.2.9 Раствор аскорбиновой кислоты, 1 %-ный

Растворяют 0,25 г аскорбиновой кислоты в 25 $см^3$ бидистилированной воды. Хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой не более 7 дней.

9.2.10 Раствор роданида аммония или роданида калия, 1 моль/$дм^3$

Растворяют 7,6 г роданида аммония или 9,7 г роданида калия в 100 $см^3$ бидистилированной воды. Хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой не более 6 мес.

9.2.11 Раствор формальдегида, 20 %-ный

К 50 $см^3$ формалина (40 %-ного раствора формальдегида) приливают 50 $см^3$ бидистиллированной водой, перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в темном месте не более 2 недель.

9.2.12 Раствор цитрата натрия

Растворяют 8,8 г цитрата натрия в 25 $см^3$ бидистиллированной воды. Раствор устойчив в течение месяца.

9.2.13 Хелатный сорбент полиоргс VII М

Перед использованием полиоргс VII М переводят в ОН-форму.

Для этого в стакан вместимостью 600 $см^3$ наливают 400 $см^3$, прибавляют раствор гидроксида натрия 0,1 моль/$дм^3$ до pH 9-10 по универсальной индикаторной бумаге и добавляют около 4 г сорбента. Оставляют сорбент в щелочном растворе до следующего дня, затем сливают раствор и промывают сорбент 50 $см^3$ бидистиллированной воды, придерживая его палочкой. Обработанный таким образом сорбент используют в течение рабочего дня.

Регенерацию сорбента проводят следующим образом: использованный сорбент (0,5 г) промывают 20 $см^3$ бидистиллированной воды, затем обрабатывают 25 $см^3$ раствора гидроксида натрия 0,1 моль/$дм^3$ и промывают бидистиллированной водой до pH 6-7.

9.2.14 Раствор гидроксида натрия, 0,1 моль/$дм^3$

Растворяют 4 г гидроксида натрия в 1 $дм^3$ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

9.2.15 Раствор соляной кислоты, 0,1 моль/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ переносят содержимое ампулы стандарт-титра и доводят объем раствора до метки на колбе бидистиллированной водой. Хранят в склянке с притертой пробкой. Раствор устойчив.

9.2.16 Раствор азотной кислоты, 1 %-ный

Смешивают 3 $см^3$ концентрированной азотной кислоты с 200 $см^3$ бидистиллированной воды.

9.3 Приготовление градуировочных растворов

9.3.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией кадмия 1,00 мг/$см^3$.

Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Для приготовления градуировочного раствора № 1 отбирают 5,00 $см^3$ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 5 $см^3$ и переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Добавляют 0,3 $см^3$ азотной кислоты, доводят объём раствора до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация кадмия в градуировочном растворе № 1 составит 50,0 мкг/$см^3$. Раствор хранят в плотно закрытой склянке не более 6 мес.

9.3.2 Для приготовления градуировочного раствора № 2 отбирают 2,0 $см^3$ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Добавляют 0,3 $см^3$ азотной кислоты, доводят объём раствора до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация кадмия в градуировочном растворе № 2 соста-

вит 1,0 мкг/см^3. Раствор хранят в плотно закрытой склянке не более 1 мес.

Если концентрация кадмия в ГСО не равна точно 1,00 мг/см^3, рассчитывают массовую концентрацию кадмия в градуировочных растворах № 1 и № 2 в соответствии с концентрацией конкретного образца.

9.4 Установление градуировочной зависимости

Для приготовления градуировочных образцов в конические колбы вместимостью 1-2 дм^3 приливают 1,0 дм^3 бидистиллированной воды, с помощью градуированной пипетки вместимостью 5 см^3 вносят 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см^3 градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией кадмия 1,00 мкг/дм^3 и тщательно перемешивают. Массовая концентрация ионов кадмия в полученных образцах составляет 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мкг/дм^3. Далее выполняют обработку полученных образцов и измерение оптической плотности, как описано в разделе 9. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности образцов, содержащих раствор кадмия.

Градуировочные зависимости оптической плотности образцов от массовой концентрации кадмия рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочные зависимости устанавливают один раз в год, а также при замене измерительного прибора.

10 Порядок выполнения измерений

При выполнении измерений выполняют следующие операции:

10.1 Концентрирование кадмия из воды

В коническую колбу вместимостью 1-2 дм^3 отбирают 1000 см^3 анализируемой воды, проверяют pH воды с помощью универсальной индикаторной бумаги и, при необходимости, доводят его величину до 6-7 растворами соляной кислоты или гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/дм^3. Прибавляют четыре капли раствора цитрата натрия, 3 см^3 10 %-ного раствора сегнетовой соли, 0,5 г сорбента полиорг с VII М в ОН-форме. Пробу с сорбентом выдерживают в течение 30 мин, периодически перемешивая (примерно через 2-3 мин). Затем воду из колбы сливают, придерживая сорбент палочкой, переносят его в стакан вместимостью 100 см^3 и промывают бидистиллированной водой три раза порциями по 25 см^3, тщательно отжимая сорбент каждый раз стеклянной палочкой.

10.2 Измерение кадмия в концентрате

10.2.1 К сорбенту, содержащему кадмий, прибавляют 5 $см^3$ раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ и оставляют на 30 мин. Затем кислоту сливают в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$. Сорбент промывают еще 5 $см^3$ раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/$дм^3$. Промывной раствор соляной кислоты сливают в ту же колбу.

В мерную колбу с концентратом пробы прибавляют 50 мг аскорбиновой кислоты, 3 $см^3$ раствора сегнетовой соли, 2 $см^3$ раствора карбоната натрия, семь капель 50 %-ного раствора гидроксида калия, 1 $см^3$ раствора роданида аммония или калия, 1 $см^3$ раствора фторида калия, 3 $см^3$ 0,004 %-ного раствора кадиона и 1 $см^3$ 20 %-ного раствора формальдегида. Объем раствора в мерной колбе доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Оптическую плотность полученного раствора измеряют на фотометре (спектрофотометре) в кювете с толщиной поглощающего слоя 3 см при длине волны 480 нм (на фотометрах, снабженных светофильтрами, при 490 нм) относительно дистиллированной воды. Одновременно с пробами выполняют холостой опыт, используя 1 $дм^3$ бидистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

10.2.2 Если полученная оптическая плотность превышает оптическую плотность последней точки градуировочной зависимости, необходимо повторить измерение после разбавления пробы. Для этого следует отобрать цилиндром соответствующей вместимости от 100 до 500 $см^3$ исходной воды, поместить ее в коническую колбу вместимостью 1 – 2 $дм^3$ и добавить бидистиллированную воду до объема 1000 $см^3$. Объем аликвоты для разбавления следует выбирать так, чтобы массовая концентрация кадмия в разбавленной пробе находилась в пределах от 3 до 5 мкг/$дм^3$. Если для разбавления необходимо отобрать аликвоту менее 100 $см^3$, используют пипетки.

10.2.3 Мешающих влияний со стороны металлов и других компонентов природных вод на результаты выполнения измерений не установлено, возможные мешающие влияния устраняются в процессе анализа.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Массовую концентрацию кадмия в анализируемой пробе X, мкг/$дм^3$, находят по градуировочной зависимости. Если проводилось разбавление пробы, результат, найденный по градуировочной зависимости, умножают на величину 1000/V, где V – объем аликвоты, взятый для разбавления, $см^3$.

11.2 Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \qquad (2)$$

где ±Δ - границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации кадмия, мкг/дм^3 (см. таблицу 1).

Численные значения результата измерений должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности; последние не должны содержать более двух значащих цифр.

11.3 Допустимо представлять результат в виде

$$X \pm \Delta_л \, (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (3)$$

где $\pm \Delta_л$ – границы характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мкг/дм^3.

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л = 0,84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

11.4 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

12 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

12.1 Общие положения

12.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности погрешности).

12.1.2 Периодичность контроля исполнителем процедуры измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

12.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

12.2.1 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

12.2.2 Результат контрольной процедуры $К_к$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = | X' - X - C |, \quad (4)$$

где X' – результат контрольного измерения массовой концентрации кадмия в пробе с известной добавкой, мкг/дм^3;

X – результат измерения массовой концентрации кадмия в анализируемой пробе, мкг/дм^3;

C – величина добавки, мкг/дм^3.

11.2.3 Норматив контроля К, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{(\Delta_{лх'})^2 + (\Delta_{лх})^2}, \quad (5)$$

где $\Delta_{лх'}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации свинца в пробе с добавкой, мкг/дм^3;

$\Delta_{лх}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации свинца в рабочей пробе, мкг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лх'} = 0{,}84 \cdot \Delta_{х'}$ и $\Delta_{лх} = 0{,}84 \cdot \Delta_{х}$.

12.2.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| К_к | \leq К, \quad (6)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (6) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (6) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

13.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R. \qquad (7)$$

13.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725 – 6 или МИ 2881.

13.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изменения	введения изменения

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (863)222-44-70
Телефон (863)222-66-68
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений № 436.01.00175-2010

Методика измерений массовой концентрации кадмия в водах фотометрическим методом с кадионом,

разработанная Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ), 344090, г. Ростов-на-Дону пр. Стачки, 198

и регламентированная РД 52.24.436-2011 Массовая концентрация кадмия в водах. Методика измерений фотометрическим методом с кадионом (17 с.),

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения характеристик погрешности измерений и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации кадмия X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
От 0,8 до 5,0 включ.	0,1	0,2	0,3	0,5

Таблица 2 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации кадмийа X, мкг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мкг/дм^3
От 0,8 до 5,0 включ.	0,3	0,6

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.436-2011.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Дата выдачи свидетельства 11.10.2010.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru