ООО «КОРТЭК»

Государственная система обеспечения единства измерений

Количественный химический анализ вод

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РТУТИ В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ.

Методика выполнения измерений методом беспламённой атомно-абсорбционной спектрометрии

Москва, 2000 год

gost.e-ecolog.ru

ПРЕДИСЛОВИЕ

1. **Разработана ООО «КОРТЭК» и ГУП ВНИИ ОФИ**

Адрес:	119 361, г. Москва, Озерная ул., 46
Телефон/факс	(095) 437 29 77
Электронный адрес:	E-Mail: gost.e-ecolog.ru

2. Исполнители: М.Е. Балашова, В А Прибытков, к х.н. И.Ф. Серегина

3. Метрологическая экспертиза и аттестация проведены ГНМЦ ВНИИОФИ Госстандарта России, свидетельство об аттестации МВИ № 1/2000 от «18» апреля 2000 г

4. Согласована Директором ГИЦ питьевой воды «___» _____ 2000 г

5. Утверждена Директором ГНМЦ ВНИИОФИ «17» 04 2000 г.

6. Внесена в Госреестр методик КХА в Государственном комитете РФ по охране окружающей среды «___» _____ 2000 г под номером ПНДФ _____ и допущена для целей государственного экологического контроля

7. В настоящей методике реализованы нормы ГОСТ Р 51212-98 в части метода 1 для питьевых и природных вод

8. Взамен ПНД Ф 14.1:2:21-95

Настоящая методика не может быть полностью или частично воспроизведена, тиражирована и распространена без разрешения ООО «КОРТЭК»

СОДЕРЖАНИЕ

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ 1
2. НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ 1
3. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ 3
4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ 3
5. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ 4
6. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ 5
7. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПЕРСОНАЛА 5
8. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ 6
9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ 6
10. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПОДГОТОВКЕ И ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ 11
11. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ 11
12. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ 12
13 ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ 13
14. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ 13

БИБЛИОГРАФИЯ 14

Государственная система обеспечения единства измерений

Количественный химический анализ вод

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РТУТИ В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ. Методика выполнения измерений методом беспламённой атомно–абсорбционной спектрометрии

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб питьевой, природной и сточной воды для определения в них содержания общей ртути при массовой концентрации ртути:

- от 0,1 мкг/дм^3 до 5,0 мкг/дм^3 для питьевых и природных вод;
- от 0,2 мкг/дм^3 до 20 мкг/дм^3 для сточных вод.

Если значение определяемой концентрации превышает верхний предел указанных диапазонов, пробу воды следует разбавить азотной кислотой концентрации 0,05 моль/дм^3.

Концентрацию растворённых форм ртути определяют после кислотной обработки фильтрованной пробы; концентрацию суммы форм – после кислотной обработки исходной пробы.

2. НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем документе использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315-91 ГСИ.	Стандартные образцы. Основные положения, порядок разработки, аттестации, утверждения, регистрации и применения.
ГОСТ 12.0.004-79.ССБТ.	Организация обучения работающих безопасности труда.
ГОСТ 12.1.004-85.ССБТ.	Пожарная безопасность. Общие требования.
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 12.1.019-79.ССБТ.	Электробезопасность. Общие требования к номенклатуре видов защиты.
ГОСТ 12.2.007.0-75.ССБТ.	Изделия электротехнические. Общие требования безопасности.
ГОСТ 12.4.009-83.ССБТ.	Пожарная техника для защиты объектов.
ГОСТ 1770-74.	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия.
ГОСТ 3118-77.	Кислота соляная. Технические условия.
ГОСТ 4204-77.	Кислота серная. Технические условия.
ГОСТ 4220-76.	Калий двухромовокислый. Технические условия.
ГОСТ 4461-77.	Кислота азотная. Технические условия.
ГОСТ 6709-72.	Вода дистиллированная. Технические условия.
ГОСТ 7328-82.	Меры массы общего назначения и образцовые. Технические условия.
ГОСТ 11125-84.	Кислота азотная особой чистоты. Технические условия.
ГОСТ 14261-77.	Кислота соляная особой чистоты. Технические условия.
ГОСТ 14262-78.	Кислота серная особой чистоты. Технические условия.
ГОСТ 14919-83.	Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы. Общие технические условия.
ГОСТ 24104-88.	Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия.
ГОСТ 24481-80.	Вода питьевая. Отбор проб.
ГОСТ 25336-82.	Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.
ГОСТ 28498-90.	Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические условия и методы испытаний.
ГОСТ 29227-91.	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.
ГОСТ Р 8.563-96. ГСИ.	Методики выполнения измерений.
ГОСТ Р 51212-98.	Вода питьевая. Методы определения содержания общей ртути беспламённой атомно–абсорбционной спектрометрией.

3. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Погрешность измерений при доверительной вероятности P=0,95 соответствует характеристикам, приведённым в таблице 1.

Таблица 1

Вид вод	**Диапазон измерений** *мкг/дм*^{3}	**Границы абсолютной погрешности измерений** $\|\Delta_l\| = \|\Delta_h\| = \Delta$, *мкг/дм*^{3}
Питьевые и природные	0,1 ÷ 5,0	0,15X + 0,01
Сточные	0,2 ÷ 20,0	0,20X + 0,02

X – результат измерения (среднее арифметическое значение двух параллельных определений), мкг/дм^3.

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

4.1. Измерения массовой концентрации общей ртути выполняют методом беспламённой (метод «холодного пара») атомно-абсорбционной спектрометрии. Перед измерением анализируемые пробы питьевых, природных и сточных вод минерализуют смесью азотной и серной кислот в присутствии двухромовокислого калия для переведения всех присутствующих в воде форм ртути в растворимое двухвалентное состояние и разрушения органических соединений. Ионы двухвалентной ртути в подготовленной пробе восстанавливают двухлористым оловом, отгоняют выделившиеся пары ртути потоком воздуха в кварцевую кювету и измеряют оптическое поглощение на характеристической длине волны ртути 253,7 нм. Массовую концентрацию ртути в подготовленной пробе воды определяют путём сравнения значений оптической плотности, полученных для градуировочных растворов и для исследуемой пробы. Метод измерений соответствует ГОСТ Р 51212 в части питьевых и природных вод.

5. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ

5.1. При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

5.1.1. Спектрометр атомно – абсорбционный «КВАНТ–АФА или «КВАНТ–2А», укомплектованный генератором ртутно – гидридным типа ГРГ («ГРГ–103» или «ГРГ–105П»), по ТУ 4434–001–29903757–95 (ГКНЖ.01.00.000), ТУ 4434–030–29903757–97 (ГКНЖ.30.00.000)

5.1.2. Стандартный образец состава раствора ионов ртути ГСО 3497-86, концентрация 1 мг/см^3.

5.1.3. Весы лабораторные общего назначения с верхним пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104.

5.1.4. Набор гирь Г–2–210 по ГОСТ 7328.

5.1.5. Колбы мерные наливные 2–1000–2, 2–100–2, 2–50–2, 2–25–2 по ГОСТ 1770.

5.1.6. Цилиндры мерные 1–500, 1–250, 1–100, 1–50, 1–25, 1–10, 1–5 по ГОСТ 1770.

5.1.7. Пипетки градуированные 5–2–1, 5–2–2, 6–2–5, 6–2–10, 2–1–20 по ГОСТ 29227

5.1.8. Термометр типа Б, диапазон измерения 0÷100°С, цена деления 0,1°С по ГОСТ 28498.

Примечание к 5.1.1 ÷ 5.1.8

Допускается использование иных средств измерения с метрологическими характеристиками не хуже указанных.

5.1.9. Лампы с полым катодом ЛТ6М (Hg) по ТУ 11-94 (ГКНЖ.11.00.000).

5.1.10. Электроплитка бытовая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

5.1.11. Стаканы термостойкие В–1–150 ТС, В–1–250 ТС по ГОСТ 25336.

5.1.12. Стаканчики для взвешивания СВ по ГОСТ 25336.

5.1.13. Кислота азотная по ГОСТ 11125 (плотность 1,42 г/см^3), о.с.ч.

5.1.14. Кислота серная по ГОСТ 14262 (плотность 1,84 г/см^3), о.с.ч.

5.1.15. Кислота соляная по ГОСТ 14261 (плотность 1,19 г/см^3).

Примечание к 5.1.13 ÷ 5.1.15

Допускается применять кислоты марки х.ч., (кислота азотная по ГОСТ 4461; кислота серная по ГОСТ 4204; кислота соляная по ГОСТ 3118), если массовая концентрация ртути в них не более 0,004 мг/кг.

5.1.16. Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220.

5.1.17. Олово двухлористое, двуводное по ТУ 6-09-5393-88.

5.1.18. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или бидистиллированная

5.1.19. Синтетическое моющее средство (СМС) для мытья лабораторной посуды (2 г СМС растворить в 1000 $см^3$ воды)

5.1.20. Фильтры обеззоленные "синяя лента", по ТУ 6-09-1678-86

5.1.21. Бумага индикаторная, универсальная для контроля pH

5.1.22. Фильтры мембранные с диаметром пор 0,45 мкм типа МФА-МА по ТУ 6-05-1903 или аналогичные

5.1.23. Палочки стеклянные по ГОСТ 21400

6. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

6.1. При выполнении измерений массовой концентрации ртути необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12 1 007 и с сосудами, работающими под давлением по [5]

6.2. Электробезопасность при работе с электроустановками, соблюдать по ГОСТ 12 1.019, ГОСТ 12 2 007

6.3. Организацию обучения работающих безопасности труда производить по ГОСТ 12 0.004

6.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1 004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12 4 009

6.5. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных норм по ГОСТ 12 1 005

6.6. Исполнители должны выполнять требования безопасности при работе со спектрометром в соответствии с прилагаемым к прибору техническим описанием и инструкцией по эксплуатации [1], [2], [3] и [4]

7. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПЕРСОНАЛА

7.1. К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты – химики и инженеры, прошедшие курс подготовки по работе на атомно–абсорбционном спектрометре с ртутно–гидридной приставкой и изучившие документ на данную методику Пробоподготовку может проводить лаборант или техник, имеющий навыки работы в химической лаборатории и обученный работе по данному документу

8. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

Температура окружающего воздуха, °С	20 ± 5;
Атмосферное давление, *кПа*	84 ÷ 106
Относительная влажность, %	60 ± 20;
Напряжение питания сети, *В*	220^{+22}_{-33};
Частота переменного тока, *Гц*	50 ± 1.

9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

- подготовку посуды,
- приготовление растворов,
- отбор проб,
- настройку спектрометра
- градуировку,
- подготовку пробы к анализу.

9.2. Подготовка посуды

9.2.1. Новую и сильно загрязнённую посуду для анализа (5.1.5; 5.1.6; 5.1.7; 5.1.11; 5.1.12) промывают в растворе СМС (5.1.19), водопроводной водой, обезжиривают свежеприготовленной хромовой смесью (для приготовления смеси 1,6 г калия двухромовокислого (5.1.16) растворяют в 10 мл дистиллированной воды, к полученному раствору осторожно при помешивании приливают 400 $см^3$ концентрированной серной кислоты (5.1.16)), затем несколько раз промывают водопроводной, и 1 раз дистиллированной водой. Непосредственно перед использованием посуду промывают азотной кислотой 1 моль/$дм^3$ (65 мл азотной кислоты (4.3.1) помещают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой), затем ополаскивают фоновым раствором (9.3.2).

9.3. Приготовление растворов

Для приготовления растворов используют дистиллированную или бидистиллированную воду, не содержащую ртуть в концентрации, обнаруживаемой в контрольном опыте.

9.3.1. Раствор калия двухромовокислого, концентрация 40 г/$дм^3$

Растворяют 20 г калия двухромовокислого (5.1.16) в 50 $см^3$ дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, добавляют 50 $см^3$ азотной кислоты (5.1.13), доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в тёмной склянке с притёртой пробкой.

Срок хранения не более – 6 месяцев.

9.3.2. Раствор для разбавления основных и градуировочных растворов (фоновый раствор)

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 50 $см^3$ азотной кислоты (5.1.13), 5 $см^3$ раствора калия двухромовокислого с концентрацией 40 $г/дм^3$ (9.3.1), доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в тёмной склянке с притёртой пробкой.

Срок хранения не более – 1 месяца.

9.3.3. Раствор олова двухлористого с концентрацией 100 $г/дм^3$

10,0 г двухлористого олова (5.1.17) помещают в стакан, добавляют 25 $см^3$ соляной кислоты (5.1.15), при слабом нагревании (60÷80^{0}С) и перемешивании полностью растворяют двухлористое олово до просветления раствора. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают. При помутнении раствор отфильтровывают.

9.3.4. Рабочий раствор А, 1 $см^3$ раствора А содержит 100 мкг ртути

Вскрывают стеклянную ампулу со стандартным образцом состава раствора ионов ртути (СО) (5.1.2) с концентрацией 1 $мг/см^3$, выливают в сухой стакан, с помощью пипетки вместимостью 5 $см^3$ отбирают 5 $см^3$ СО, переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и доводят до метки фоновым раствором (9.3.2).

Раствор хранят в тёмной склянке.

Срок хранения не более – 1 года.

9.3.5. Рабочий раствор Б, 1 $см^3$ раствора Б содержит 1 мкг ртути

Отбирают пипеткой 1,0 $см^3$ рабочего раствора ртути А (9.3.4), переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки фоновым раствором (9.3.2.).

Раствор готовят в день использования.

9.4. Отбор проб

9.4.1. Пробы питьевой и природной воды отбирают по ГОСТ 24481.

9.4.2. Пробы сточной воды отбирают по НВН 33.5.3.01 [6].

9.4.3. Объём пробы воды для определения массовой концентрации ртути должен быть не менее 300 $см^3$.

9.4.4. В каждую отобранную пробу воды добавляют концентрированную азотную кислоту (5.1.13) из расчёта 1 $см^3$ на 300 $см^3$ воды. pH пробы должно составлять ≤1. Если указанного объёма азотной кислоты недостаточно, добавляют еще азотную кислоту в объёме не более 5 $см^3$ на пробу. В противном случае анализируемую пробу разбавляют фоновым раствором.

9.4.5. Если пробы воды не могут быть проанализированы сразу (в течение 6 часов), то кроме азотной кислоты следует добавить 4 $см^3$ раствора калия двухромовокислого (9 3 1) на 1 $дм^3$ пробы Определение ртути в консервированных пробах проводят не позднее, чем через 3 суток

9.4.6. Если анализ растворимой и нерастворимой ртути проводят отдельно, то пробу воды после отбора следует разделить путём фильтрования через фильтр с порами 0,45 мкм (5 1 22) Затем пробу воды обрабатывают в соответствии с 9.4 4 и 9.4 5

9.4.7. Для каждого анализа отбирают по 3 параллельных пробы воды (1 резервная)

9.5. Настройка спектрометра

9.5.1. Включают и настраивают спектрометр «КВАНТ–АФА» или «КВАНТ–2А» совместно с приставкой «ГРГ–103» или «ГРГ–105П», согласно техническому описанию и инструкции по эксплуатации [1], [2], [3], [4]. Режим работы указан в таблице 2

Таблица 2

Режим работы спектрометра в комплекте с ртутно – гидридным генератором

Определяемый элемент	Источник света	Аналитическая линия, *нм*	Щель, *мм*	Расход воздуха *л/мин*	Время прогрева ЛПК *мин*
Ртуть	ЛПК	253,7	0,5 – 1	1,5 ÷ 2,0	10 ± 0,5

ЛПК – лампа с полым катодом типа ЛТ6М (5 1 9)

9.5.2. Установливают кювету на горелку и юстируют по максимуму пропускания излучения ЛПК согласно инструкции по эксплуатации спектрометра, устанавливают времена предварительного продува и регистрации

9.5.3. Подключают трубки кюветы к генератору

9.5.4. Заполняют сосуд ("восстановитель") раствором двухлористого олова

9.5.5. Устанавливают необходимый расход двухлористого олова согласно таблицы 3

Таблица 3

Рабочие параметры ртутно – гидридного генератора

Операция	Продолжительность, *с*, объём реагента, *см*^{3}	Примечание
Предварительный продув	20 ÷ 30	Проба продувается воздухом 20 ÷ 30 с, срабатывает дозатор $SnCl_2$ и включается система регистрации; в течение установленного времени регистрируется содержание ртути в пробе
Дозировка $SnCl_2$	3,0 ÷ 4,0	
Регистрация	20 ÷ 40	

9.6. Градуировка

9.6.1. Градуировку прибора выполняют по серии градуировочных растворов, которые готовят согласно таблицы 4.

9.6.2. Градуировочные растворы готовят в день проведения анализа в мерных колбах вместимостью 100 см^3. Растворы в колбах доводят до метки фоновым раствором (9.3.2).

Для градуировки применяют не менее трёх градуировочных растворов с содержанием ртути, равномерно охватывающим весь диапазон измерений, включая верхнюю и нижнюю границу диапазона концентраций. Выполняют градуировку, следуя указаниям текста программного обеспечения спектрометра.

9.6.3. В случае если спектрометр работает только в ручном режиме обработки данных, для построения градуировочного графика последовательно измеряют сигналы «нулевого» раствора, и градуировочных растворов ртути (таблица. 4), начиная с раствора с наименьшей концентрацией. В качестве «нулевого» раствора используют фоновый раствор (9.3.2.). Усредняют значения двух параллельных определений растворов с одинаковой концентрацией. Градуировочный график строят в координатах «концентрация раствора» – «показания прибора».

9.6.4. Отбирают пипеткой рабочий объём (20 см^3 для моделей генераторов ГРГ–103 и ГРГ–105 П) градуировочного раствора и вносят в реактор.

9.6.5. Устанавливают заполненный реактор в генератор.

9.6.6. Производят градуировку согласно 9.6.1. и 9.6.2.

9.6.7. В процессе одной серии измерений скорость потока воздуха и дозировка двухлористого олова должны быть постоянными.

Таблица 4

N градуировочного раствора	Массовая концентрация ртути в градуировочном растворе *мкг/дм³*	Аликвотная часть разбавляемого раствора, помещаемая в мерную колбу вместимостью *100 см³*
1	0,1	**10 *см³*** грауировочного раствора 4
2	0,2	**4 *см³*** градуировочного раствора 5
3	0,5	**10 *см³*** градуировочного раствора 5
4	1,0	**10 *см³*** градуировочного раствора 6
5	5,0	**0,5 см³** рабочего раствора Б (9.3.5.)
6	10,0	**1,0 см³** рабочего раствора Б (9.3.5.)
7	20,0	**2,0 см³** рабочего раствора Б (9.3.5.)

9.6.8. После проведения измерений, снимают реактор и промывают барботер фоновым раствором

9.6.9. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Образцами для контроля стабильности градуировочной характеристики являются градуировочные растворы, приготовленные в соответствии с 9.6.

Выбирают образцы, соответствующие нижней границе, середине и верхней границе диапазона измерений. Каждый образец анализируют в точном соответствии с данным документом.

Градуировочную характеристику считают стабильной, если для каждого образца выполняется следующее условие:

$$| X - X_0 | \leq G, \quad \text{где}$$

X – результат измерения массовой концентрации ртути в образце для контроля;

$\mathbf{X_0}$ – аттестованное значение массовой концентрации ртути в этом же образце для контроля;

G – норматив стабильности градуировочной характеристики, $\mathbf{G = 0{,}1X_o}$.

Контроль градуировочной характеристики осуществляют через каждые 10 анализируемых проб.

9.7. *Подготовка пробы к анализу*

9.7.1. Для определения концентрации суммы форм ртути пробу воды перемешивают, затем отбирают 75 $см^3$ мерным цилиндром, переносят в стакан вместимостью 250 $см^3$, осторожно добавляют 5 $см^3$ азотной кислоты (5 1 13), 5 $см^3$ серной кислоты (5 1 14) и около 5 $см^3$ раствора калия двухромовокислого (9 3 1) до получения стойкой желтой окраски Если интенсивная окраска не удерживается, то добавляют еще раствор калия двухромовокислого (9 3 1), но в сумме не более 15 $см^3$ Стакан накрывают часовым стеклом и два часа нагревают на водяной бане при температуре 90°С Стакан охлаждают при комнатной температуре

9.7.2. Непосредственно перед проведением анализа пробу переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки фоновым раствором (9 3 2) Одновременно с обработкой пробы проводят «контрольный опыт» для внесения поправки в результат определения

Работы по 9 7 1 могут быть выполнены накануне, но не более чем за 12 часов до работ по 9 7 2

9.7.3. Для определения концентрации растворенных форм ртути, оставшуюся после выполнения процедуры 9 7 1 часть исходной пробы отфильтровывают через фильтр с порами 0,45 мкм, (5 1 22) отбирают мерным цилиндром 100 $см^3$ отфильтрованной пробы и далее действуют согласно 9 7 1, 9 7 2

10. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПОДГОТОВКЕ И ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1. Исследуемые растворы и растворы реагентов должны быть прозрачными и не содержать коллоидных и взвешенных частиц различного происхождения

10.2. Подготовленные растворы не должны содержать продуктов неполного окисления органических соединений

10.3. Остаточный неселективный фон, обусловленный парами воды и других летучих соединений, компенсируют с помощью дейтериевого корректора атомно – абсорбционного спектрометра

11. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений массовой концентрации ртути выполняют следующие операции:

11.1. Отобрать пипеткой 20 $см^3$ пробы воды полученной по 9 7 1, 9 7 2 (или 9 7 3), перенести в реактор.

11.2. Установить реактор в генератор и провести измерения пробы воды согласно 9.6

11.3. Выполняют измерение содержания ртути в растворе «контрольного опыта» по 11.1, 11.2.

11.4. Для каждой анализируемой пробы проводят два параллельных определения.

12. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обработку результатов измерений массовой концентрации ртути выполняют следующим способом:

12.1. Определяют массовую концентрацию ртути в анализируемой пробе X, *(мкг/дм³)* по формуле:

$$X = 1{,}333 \times (X_п - X_о),$$

где $X_п$ – результат измерения пробы, *(мкг/дм³);*
$X_о$ – результат измерения «контрольного опыта», *(мкг/дм³),*
1,333 – коэффициент разбавления пробы.

12.2. За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений X_1 и X_2:

$$X = \frac{|X_1 + X_2|}{2}, \qquad мкг/дм^3,$$

если расхождение между ними не превышает значения норматива контроля сходимости (допускаемых расхождений результатов двух параллельных определений) – **d.** Значение норматива контроля сходимости приведено в таблице 5.

При отрицательном результате контроля сходимости анализ пробы воды повторяют.

Таблица 5

Нормативы контроля точности при P = 0,95 и числе измерений, равном двум

Вид вод	Диапазон измеряемых концентраций ртути, *мкг/дм³*	Нормативы контроля, *мгк/дм³*		
		погрешность K (P=0,95, m=2)	воспроизводимость, D (P=0,95, m=2)	сходимость, d (P=0,95, m=2)
Питьевые и природные	0,1 ÷ 5,0	0,21X + 0,03	0,19X + 0,03	0,17X + 0,03
Сточные	0,2 ÷ 20	0,28X + 0,06	0,25X + 0,05	0,22X + 0,04

13 ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения в протоколе и в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \quad мкг/дм^3, \quad \text{при } P = 0{,}95, \text{ где}$$

X – массовая концентрация ртути в анализируемой пробе,

Δ – значение характеристики погрешности (границы погрешности измерений), смотри таблицу 1

14. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

14.1. Оперативный контроль воспроизводимости

Образцами для контроля являются реальные пробы вод Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения измерений по данной методике Отобранный объем делят на две равные части и анализируют в точном соответствии с настоящим документом, максимально варьируя условия проведения измерения (разные исполнители, реактивы и посуда разных партий, разное время измерения)

Расхождение между полученными результатами измерений (X_1 и X_2) не должно превышать величины норматива оперативного контроля воспроизводимости (D).

$$| X_1 - X_2 | \leq D$$

Значение величины **D** приведено в таблице 5

Контроль воспроизводимости производят через каждые 10 проб При превышении норматива контроля воспроизводимости эксперимент повторяют При повторном превышении указанного норматива **D**, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их

14.2. Оперативный контроль погрешности

Контроль погрешности осуществляют методом добавок к пробе питьевой, природной и сточной воды стандартного образца или градуировочного раствора (9 6) Добавка рассчитывается таким образом, чтобы полученные после введения добавки значение массовой концентрации ртути в пробе воды (x_D), удовлетворяло условию·

$$X_D = (1{,}5 \div 2) \cdot X, \quad \text{где}$$

X – экспериментально установленное значение массовой концентрации ртути в пробе воды

В случае, если содержание ртути в рабочей пробе в большинстве случаев или на протяжении длительного периода работы лаборатории меньше нижнего предела измерений (0,1 мкг/дм^3 ртути), то концентрация введенной добавки C_D должна быть близкой к нижней границе диапазона измеряемых концентраций $0{,}2 \le C_D \le 0{,}5$ мкг/дм^3

Анализ пробы воды с добавкой производится в тех же условиях, что и исходной пробы воды

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие

$$| X_D - X - C_D | \le K, \quad \text{где}$$

K – норматив оперативного контроля погрешности. См таблицу 5,

C_D – расчетные значения массовой концентрации ртути в добавке

14.3 Оценивание характеристик погрешности результатов анализа

Оценивание характеристик погрешности результата анализа, выполненного по МВИ – границ абсолютной погрешности измерения массовой концентрации ртути в пробе воды (см. таблицу 1) проводят по алгоритму, указанному в МИ 2336-95 [7] в разделе 7 (метод добавок) с целью проверки приписанных характеристик погрешности измерений

БИБЛИОГРАФИЯ

1 ГКНЖ 01 00 000 ТО Спектрометр атомно – абсорбционный «КВАНТ–АФА» Техническое описание и инструкция по эксплуатации

2 ГКНЖ 30 00 000 РЭ Спектрометр атомно – абсорбционный «КВАНТ–2А» Руководство по эксплуатации

3 ГКНЖ.15 00 000 ТО Генератор ртутно – гидридный «ГРГ–103» Техническое описание и инструкция по эксплуатации

4 ГКНЖ.25.00 000 РЭ Генератор ртутно – гидридный «ГРГ–105П» Руководство по эксплуатации

5 Правила устройства и безопасности эксплуатации сосудов, работающих под давлением Утверждены Госкотлонадзором

6 НВН 33-5 3 01-85 «Инструкция по отбору проб для анализа сточных вод»

7 МИ 2336-95 ГСИ Характеристика погрешности результатов количественного анализа Алгоритмы оценивания

Госстандарт России



Gosstandart of Russia

ГНМЦ ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОПТИКО-ФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

(ГНМЦ ВНИИОФИ)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации МВИ

№ 1/2000 мви

Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути в питьевых, природных и сточных водах, разработанная ГУП ВНИИ ОФИ и ООО «КОРТЭК» и регламентированная в документе:

«МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РТУТИ В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ. Методика выполнения измерений методом беспламённой атомно – абсорбционной спектрометрии»

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563 – 96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке и экспериментальных исследований МВИ.

В результате аттестации МВИ установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими метрологическими характеристиками:

Вид вод	Диапазон измеряемых концентраций ртути, *мкг/дм³*	Границы абсолютной погрешности измерений при P = 0,95 *мкг/дм³*	Нормативы контроля точности при P = 0,95 и числе измерений равном двум, *мкг/дм³*		
			погрешность	воспроизводимость	сходимость
Питьевые и природные	0,1 ÷ 5,0	0,15X + 0,01	0,21X + 0,03	0,19X + 0,03	0,17X + 0,03
Сточные	0,2 ÷ 20	0,20X + 0,02	0,28X + 0,06	0,25X + 0,05	0,22X + 0,04
X – результат измерения					

Главный метролог _____ В.П. Кузнецов

18 апреля 2000 г.

gost.e-ecolog.ru