Федеральная служба по гидрометеорологии
и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.24.448-
2009

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СВИНЦА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ГЕКСАОКСАЦИКЛОАЗОХРОМОМ

Ростов-на-Дону
2009

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

2 РАЗРАБОТЧИК Л.В. Боева, канд. хим. наук

3 СОГЛАСОВАН с ГУ «НПО «Тайфун» 24.04.09 и УМЗА Росгидромета 25.05.09

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 26.05.09

5 АТТЕСТОВАН ГУ ГХИ, свидетельство об аттестации методики выполнения измерений № 102.24-2008 от 5.08.2008 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.448-2009 от 04.06.09

7 ВЗАМЕН РД 52.24.448-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации свинца в водах фотометрическим методом с гексаоксациклоазохромом»

© Росгидромет, ГУ ГХИ,
2009

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Приписанные характеристики погрешности измерения 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 4
5 Метод измерений 5
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 6
7 Требования к квалификации операторов 6
8 Условия выполнения измерений 6
9 Отбор и хранение проб 6
10 Подготовка к выполнению измерений 7
10.1 Приготовление растворов и реактивов 7
10.2 Приготовление градуировочных растворов 8
10.3 Установление градуировочной зависимости 9
10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики 10
11 Выполнение измерений 10
12 Вычисление результатов измерений 12
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 13
13.1 Общие положения 13
13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 13
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 14
Приложение А (обязательное) Подготовка и регенерация колонки с катионитом 16
Приложение Б (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованного раствора свинца АР1-Pb для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации свинца фотометрическим методом 18

Введение

Свинец относится к сравнительно малораспространенным элементам, его содержание в земной коре составляет $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ %, но соединения свинца довольно часто присутствуют в природных водах. Наиболее распространенными природными минералами свинца являются галенит PbS, англезит $PbSO_4$, церуссит $PbCO_3$.

Естественными источниками поступления свинца в водную среду являются процессы растворения минералов, содержащих свинец. Антропогенное загрязнение водных объектов соединениями свинца обусловлено их выносом со сточными водами рудообогатительных фабрик, шахт, некоторых металлургических и химических предприятий, и др. Большинство используемых в хозяйственной деятельности соединений свинца ($Pb(NO_3)_2$, $Pb(CH_3COO)_2$, $PbCl_2$ и др.) относительно хорошо растворимы, что увеличивает опасность загрязнения.

В незагрязненных речных и озерных водах содержание свинца обычно меньше 10 мкг/дм^3. В районах месторождений полиметаллических руд содержание свинца в поверхностных водах может быть повышено до нескольких десятков микрограммов в кубическом дециметре.

В поверхностных водах соединения свинца находятся в растворённом и взвешенном состоянии. Во взвеси, как правило, преобладает сорбированная форма. В растворённом состоянии свинец находится в ионной форме, а также в виде неорганических и органических комплексов.

Свинец оказывает выраженное токсическое воздействие на гидробионты и человека, нарушая обмен веществ, ингибируя ферменты. Свинец способен при попадании в организм замещать кальций в костях. Весьма токсичными для живых организмов являются свинецорганические соединения. Содержание свинца в поверхностных водах нормируется. Предельно-допустимая концентрация (ПДК) растворённых форм свинца в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения составляет 0,01 мг/дм^3, рыбохозяйственного назначения - 0,006 мг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СВИНЦА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ГЕКСАОКСАЦИКЛОАЗОХРОМОМ

Дата введения - 2009-06-04

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации растворенных форм свинца в природных и очищенных сточных водах в диапазоне от 0,0100 до 0,0500 мг/дм^3 фотометрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией свинца, превышающей 0,0500 мг/дм^3, допускается выполнение измерений после разбавления пробы бидистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация свинца в разбавленной пробе находилась в пределах указанного выше диапазона измеряемых концентраций.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, осуществляющих анализ 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 и Б.3, Б.4 (приложение Б).

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать 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 свинца. X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,0100 до 0,0500 включ.	0,0014	0,0017	0,0025	0,0049

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией свинца свыше 0,0500 мг/дм^3 после соответствующего разбавления границы погрешности измерений ($\pm\Delta$) массовой концентрации свинца 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, приведенный в таблице 1;

η - степень разбавления.

Предел обнаружения свинца фотометрическим методом с гексаоксациклоазохромом равен 0,005 мг/дм^3.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

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 24104-2001.

4.1.3 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

4.1.4 Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов свинца ГСО 7252-96 (далее – ГСО).

4.1.5 Колбы мерные 2 класса точности по ГОСТ 1770-74 исполнения 2, 2а вместимостью: 25 см^3 – 6 шт., 100 см^3 – 8 шт., 500 см^3 – 1 шт.

4.1.6 Пипетки градуированные 2 класса точности, исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см^3 – 4 шт., 2 см^3 – 3 шт., 5 см^3 – 4 шт., 10 см^3 – 4 шт.

4.1.7 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см^3 – 2 шт., 10 см^3 - 1 шт., 25 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 – 1 шт., 50 см^3 – 3 шт., 100 см^3 – 3 шт., 250 см^3 – 1 шт., 500 см^3 – 1 шт.

4.1.9 Пробирка градуированная исполнения 1 (коническая) по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см^3 – 1 шт.

4.1.10 Стаканы В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см^3 – 2 шт., 250 см^3 – 2 шт., 400 см^3 – 1 шт., 600 см^3 – 2 шт.

4.1.11 Колбы конические Кн, исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 см^3 – 10 шт.

4.1.12 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 3 шт.

4.1.13 Воронки фильтрующие ВФ исполнения 1 с пористым фильтром ПОР 40 диаметром 40 мм по ГОСТ 25336-82 – 3 шт.

4.1.14 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм – 3 шт., 56 мм - 1 шт.

4.1.15 Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 - 6 шт.

4.1.16 Склянки для хранения растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 $дм^3$.

4.1.17 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб воды и растворов вместимостью 0,25; 0,5 $дм^3$.

4.1.18 Колонка хроматографическая диаметром 1,5-1,8 см и высотой 25-30 см.

4.1.19 Устройство для обработки проб воды УФ-облучением типа УФР, ФК-12 М или другое с набором кварцевых пробирок вместимостью не менее 20 $см^3$.

4.1.20 Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83.

4.1.21 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

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 Свинец (II) азотнокислый (нитрат свинца) по ГОСТ 4236-77, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Гексаоксациклоазохром, импортный или синтезированный по заказу.

4.2.3 Марганец(II) нитрат, 4-водный по ТУ 6-09-01-613-80, ч.д.а.

4.2.4 Кислота аскорбиновая, ч.д.а. по ГОСТ 4815-76.

4.2.5 Кислота азотная по ГОСТ 4461-77, концентрированная, х.ч.

4.2.6 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

4.2.7 Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

4.2.8 Калий марганцовокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, ч.д.а.

4.2.9 Калий надсернокислый (персульфат калия) по ГОСТ 4146-74, ч.д.а.

4.2.10 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

4.2.11 Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, х.ч.

4.2.12 Катионит сильнокислотный КУ-2-8-чС по ГОСТ 20298-74 или другой, равноценный по характеристикам.

4.2.13 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

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

4.2.15 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

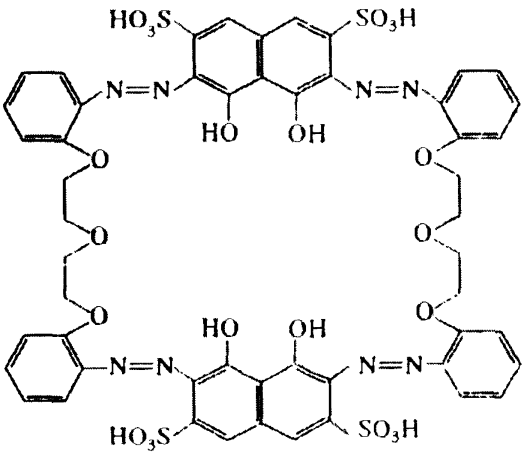
4.2.16 Вода бидистиллированная.

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

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации свинца основано на взаимодействии ионов свинца с гексаоксациклоазохромом (ГОЦАХ) в солянокислой среде с образованием окрашенного в синий цвет комплекса с максимумом поглощения при 720 нм. Концентрирование свинца и отделение его от сопутствующих компонентов достигается соосаждением с диоксидом марганца.

Формула ГОЦАХ приведена ниже:



6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации свинца 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 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее 1 года и освоившие методику.

8 Условия выполнения 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 Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации свинца производится 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 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 10 мин в 1 %-ном растворе азотной кислоты, затем 10 мин в бидистиллированной воде. Первые порции фильт-

рата отбрасывают. Фильтрат подкисляют концентрированной азотной кислотой до pH<2 из расчета 1 $см^3$ на 0,25 $дм^3$ воды (если этого недостаточно, добавляют еще кислоты) и хранят в полиэтиленовой (полипропиленовой) посуде не более месяца. Объем отбираемой воды не менее 0,2 $дм^3$.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор ГОЦАХ

Растворяют 0,010 г ГОЦАХ в 60 $см^3$ бидистиллированной воды. Пропускают раствор через колонку с катионитом в H^+-форме и собирают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Колонку промывают бидистиллированной водой, собирая промывную воду в ту же мерную колбу, доводят объем раствора до метки и перемешивают. Раствор ГОЦАХ хранят в холодильнике не более 10 дней.

10.1.2 Раствор азотной кислоты, 1 моль/$дм^3$

Приливают 36 $см^3$ концентрированной азотной кислоты к 465 $см^3$ бидистиллированной воды и перемешивают. Раствор устойчив.

10.1.3 Раствор азотной кислоты, 1 %-ный

Смешивают 5,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты с 500 $см^3$ бидистиллированной воды. Раствор устойчив. Используют для очистки фильтров.

10.1.4 Раствор соляной кислоты, 4 моль/$дм^3$

Смешивают 85 $см^3$ концентрированной соляной кислоты с 165 $см^3$ дистиллированной воды.

10.1.5 Раствор соляной кислоты, 1 моль/$дм^3$

Смешивают 21 $см^3$ концентрированной соляной кислоты с 230 $см^3$ дистиллированной воды.

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

Растворяют 4,3 $см^3$ концентрированной соляной кислоты в 500 $см^3$ бидистиллированной воды.

10.1.7 Раствор нитрата марганца, 10 %-ный

Растворяют 14 г $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ в 86 $см^3$ бидистиллированной воды. Хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 мес.

10.1.8 Раствор перманганата калия, 1 %-ный

Растворяют 1,0 г $KMnO_4$ в 100 $см^3$ бидистиллированной воды. Хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой не более 7 дней.

10.1.9 Раствор персульфата калия, 5 %-ный

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают 47 $см^3$ бидистиллированной воды, 0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты, 2,5 г персульфата калия и перемешивают до растворения. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 10 дней.

10.1.10 Раствор аскорбиновой кислоты, 10 %-ный

Растворяют 10 г аскорбиновой кислоты в 90 $см^3$ бидистиллированной воды и добавляют 1 $см^3$ раствора азотной кислоты 1 моль/$дм^3$. Хранят в темной склянке в холодильнике не более 5 дней.

10.1.11 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/$дм^3$

Растворяют 20 г гидроксида натрия в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде.

10.1.12 Подготовка колонки с катионитом в H^+-форме

Подготовка и регенерация колонки с катионитом в H^+-форме приведены в приложении А.

Колонку используют для пропускания раствора ГОЦАХ 10-12 раз, а затем регенерируют.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией свинца 1,00 мг/$см^3$. Вскрывают ампулу ГСО и ее содержимое переносят в сухую чистую градуированную пробирку. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией свинца 0,0500 мг/$см^3$ отбирают 5,0 $см^3$ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 5 $см^3$ и переносят его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Добавляют 0,4 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, доводят объем в колбе до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 6 мес.

10.2.2 Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией свинца 0,0010 мг/$см^3$ градуированной пипеткой вместимостью 2 $см^3$ отбирают 2,0 $см^3$ градуировочного раствора с массовой концентрацией свинца 0,0500 мг/$см^3$, помещают его в мерную

колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят не более трёх дней.

10.2.3 Если массовая концентрация марганца в ГСО не равна точно 1,00 $мг/см^3$, рассчитывают массовую концентрацию свинца в полученных градуировочных растворах в соответствии с концентрацией конкретного образца.

10.2.3 *При отсутствии ГСО допускается использовать* аттестованный раствор свинца, приготовленный из нитрата свинца. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении Б.

10.3 Установление градуировочной зависимости

10.3.1 Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ *последовательно вносят* 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; и 5,0 $см^3$ градуировочного раствора свинца с массовой концентрацией 0,0010 $мг/см^3$ и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Массовая концентрация свинца в полученных растворах составит соответственно 0; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040; 0,050 $мг/дм^3$.

10.3.2 Растворы из мерных колб количественно переносят в конические колбы вместимостью 250 $см^3$, ополаскивая мерные колбы 2 $см^3$ бидистиллированной воды, затем добавляют в каждую колбу по 0,3 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, по 1 $см^3$ раствора персульфата калия и тщательно перемешивают. Содержимое каждой колбы приблизительно равными частями переносят в две или несколько кварцевых пробирок (в зависимости от вместимости пробирок), помещают пробирки в устройство для обработки проб воды УФ-облучением и облучают 20 мин.

После облучения растворы количественно переносят в конические колбы вместимостью 250 $см^3$ и далее их обрабатывают и выполняют измерение оптической плотности, как описано в 11.2 – 11.3.

10.3.3 Градуировочную зависимость оптической плотности образцов от массовой концентрации свинца рассчитывают методом наименьших квадратов или используют компьютерную программу.

Градуировочную зависимость устанавливают при использовании новой партии ГОЦАХ или другого измерительного прибора, но не реже одного раза в год.

10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.4.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при приготовлении нового раствора ГОЦАХ. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 10.3 (не менее трёх). Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении условия

$$|X-C| \leq \sigma_R, \qquad (2)$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации свинца в образце, мг/дм^3;

C – приписанное значение массовой концентрации свинца в образце, мг/дм^3;

σ_R – показатель воспроизводимости для концентрации свинца C, мг/дм^3 (см. таблицу 1).

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (2), устанавливают новую градуировочную зависимость.

10.4.2 При выполнении условия (2) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации свинца в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это говорит о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

11 Выполнение измерений

11.1 Мерным цилиндром вместимостью 100 см^3 отбирают 100 см^3 отфильтрованной анализируемой воды, помещают ее в коническую колбу вместимостью 250 см^3, добавляют 0,3 см^3 концентрированной азотной кислоты, (если проба была законсервирована, азотную кислоту не добавляют) и 1 см^3 раствора персульфата калия.

Полученную смесь переносят примерно равными частями в две или несколько кварцевых пробирок (в зависимости от вместимости последних), помещают в устройство для обработки проб воды УФ-облучением и облучают 20 мин.

11.2 После облучения горячую пробу воды количественно переносят назад в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, ополаскивая каждую пробирку 1-2 $см^3$ бидистиллированной воды. Если после облучения температура пробы ниже 80 °С, ее подогревают на электроплитке, добавляют 10 $см^3$ раствора азотной кислоты 1 моль/$дм^3$, 5 $см^3$ раствора нитрата марганца и 3 $см^3$ раствора перманганата калия, перемешивают и дают постоять 10 мин. Затем с помощью фильтрующей воронки с пористым фильтром (см. 4.1.13) отделяют осадок и промывают его на фильтре двумя порциями горячей бидистиллированной воды, объемом по 8 -10 $см^3$. Первой порцией промывной воды промывают также колбу, в которой проводилось осаждение. Фильтрат отбрасывают, осадок растворяют 5 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты, сливая раствор в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$. Промывают фильтр 5-7 $см^3$ горячей бидистиллированной воды, сливая промывную воду в ту же мерную колбу. К раствору в мерной колбе добавляют 10 $см^3$ раствора соляной кислоты 0,1 моль/$дм^3$, 1,5 $см^3$ раствора ГОЦАХ, доводят объем пробы до 25 $см^3$ раствором соляной кислоты 0,1 моль/$дм^3$, перемешивают и ставят в темное место для развития окраски.

Одновременно с серией анализируемых проб выполняют обработку холостой пробы, используя 100 $см^3$ бидистиллированной воды.

11.3 Через 15-20 мин (не более!) измеряют оптическую плотность анализируемых и холостой проб по отношению к дистиллированной воде на фотометре (спектрофотометре) с непрерывной разверткой спектра при длине волны 720 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами – 670 или 750 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см. Значение оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, повторяют измерение, взяв меньшую аликвоту анализируемой воды и разбавив ее до 100 $см^3$ бидистиллированной водой. Аликвоту пробы воды для разбавления вы-

бирают таким образом, чтобы концентрация свинца в разбавленной пробе находилась в диапазоне от 0,030 до 0,050 мг/дм^3.

11.4 Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы. Возможные мешающие влияния матрицы пробы устраняют путем разрушения органических веществ УФ-облучением и выделением свинца из воды соосаждением с диоксидом марганца в виде PbO_2.

12 Вычисление результатов измерений

12.1 Массовую концентрацию свинца X, мг/дм^3, в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C \cdot 100}{V}, \qquad (3)$$

где C - массовая концентрация свинца, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм^3;

V - объём аликвоты пробы воды, взятый для анализа, см^3.

12.2 Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \ (P=0,95), \qquad (4)$$

где $\pm\Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации свинца, мг/дм^3 (см. таблицу 1).

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

12.3 Допустимо представлять результат в виде

$$X \pm \Delta_л \ (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (5)$$

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

12.4 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 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).

13.1.2 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

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

13.2.2 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = \left| X' - X - C \right|, \qquad (6)$$

где X′– результат контрольного измерения массовой концентрации свинца в пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

X – результат измерения массовой концентрации свинца в рабочей пробе, мг/дм^3;

C – величина добавки, мг/дм^3.

13.2.3 Норматив контроля контроля К, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{лх'})^2 + (\Delta_{лх})^2}, \quad (7)$$

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

$\Delta_{лх}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации свинца в рабочей пробе, мг/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 $\Delta_{лх}=0{,}84\cdot\Delta_{х}$.

13.2.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \leq K, \quad (8)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (8) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (8), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 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 об-

щее среднее значение. Значение предела воспроизводимости R, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77\sigma_R, \qquad (9)$$

где σ_R – показатель воспроизводимости методики, мг/дм^3 (см. таблицу 1).

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

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

Приложение А
(обязательное)

Подготовка и регенерация колонки с катионитом

Замачивают 25-30 г сухого катионита на 1-2 сут. в насыщенном растворе хлорида натрия в дистиллированной воде (70 г хлорида натрия растворяют в 200 $см^3$ воды). Затем раствор хлорида натрия сливают, промывают катионит 2-3 раза дистиллированной водой и на сутки заливают катионит раствором соляной кислоты 4 моль/$дм^3$. Окрасившийся раствор соляной кислоты сливают, промывают катионит 2-3 раза дистиллированной водой декантацией и снова повторяют обработку катионита раствором соляной кислоты до тех пор, пока раствор над катионитом перестанет окрашиваться в желтый цвет. После этого переносят катионит в колонку вместе с водой так, чтобы не образовалось воздушных пузырьков. Высота слоя катионита в колонке должна быть около 15 см. Предварительно в колонку приливают немного дистиллированной воды. Избыток воды при заполнении колонки периодически сливают через кран. После заполнения пропускают через колонку с катионитом последовательно по 30 $см^3$ раствора гидроксида натрия 1 моль/$дм^3$, дистиллированной воды и раствора соляной кислоты 1 моль/$дм^3$ со скоростью 1-2 капли в секунду, повторяя процедуру 8-10 раз. Заканчивают обработку катионита пропусканием 30 $см^3$ раствора соляной кислоты. После этого промывают колонку бидистиллированной водой до pH 5 по универсальной индикаторной бумаге, пропуская воду с максимально возможной скоростью. В перерыве между использованием колонку хранят герметично закрытой. Катионит должен постоянно находиться под слоем воды.

Периодически колонку регенерируют, пропуская 50 $см^3$ раствора соляной кислоты 1 моль/$дм^3$ и промывая бидистиллированной водой.

Катионит (как сухой, так и влажный) со временем стареет и теряет ионообменные свойства. Для проверки пригодности катионита готовят раствор хлорида натрия с молярной концентрацией 0,010 моль/$дм^3$, для чего взвешивают 0,0585 г хлорида натрия и растворяют его в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$. Через колонку после первоначальной подготовки или после регенерации пропускают 50 $см^3$ дистиллированной воды со скоро-

стью 1-2 капли в секунду. Первые 20-25 $см^3$ воды, прошедшей через колонку отбрасывают, следующую порцию объемом около 25 $см^3$ собирают в стакан вместимостью 50 $см^3$ и измеряют pH катионированной воды. После этого пропускают с той же скоростью приготовленный раствор хлорида натрия, первые 20-25 $см^3$ раствора, прошедшие через колонку отбрасывают, а следующую порцию собирают в стакан и также измеряют pH. За счет замещения ионов натрия в растворе при пропускании через катионит на ионы водорода, pH раствора понижается по сравнению с катионированной дистиллированной водой. Если качество катионита удовлетворительное, разница в величине pH должна составлять 2,5-3 единицы.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованного раствора свинца АР1-Pb для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации свинца фотометрическим методом

Б.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора свинца, предназначенного для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации свинца в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

Б.2 Метрологические характеристики

Б.2.1 Аттестованное значение массовой концентрации свинца в растворе АР1-Pb составляет 1,000 мг/см^3.

Б.2.2 Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации свинца в растворе АР1-Pb (P=0,95) равны ± 0,0051 мг/см^3.

Б.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Б.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Б.3.2 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см^3 –1 шт, 500 см^3 –1 шт.

Б.3.3 Пипетки градуированные 2 класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 2 см^3 – 1 шт, 5 см^3 –1 шт.

Б.3.4 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см^3 –1 шт.

Б.3.5 Палочка стеклянная.

Б.3.6 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

Б.3.7 Полиэтиленовая (полипропиленовая) посуда для хранения аттестованных растворов.

Б.4 Исходные компоненты аттестованного раствора

Б.4.1 Свинец азотнокислый (нитрат свинца) по ГОСТ 4236-77, х.ч. с содержанием основного вещества $Pb(NO_3)_2$ не менее 99,5 %.

Б.4.2 Кислота азотная по ГОСТ 4461-77, концентрированная, х.ч.

Б.4.3 Вода бидистиллированная.

Б.5 Процедура приготовления аттестованного раствора АР1-Pb

Взвешивают в бюксе на лабораторных весах высокого класса точности 0,799 г $Pb(NO_3)_2$ с точностью до четвертого знака после запятой, количественно переносят его в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды, добавляют 2 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Б.6 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР1-Pb

Б.6.1 Аттестованное значение массовой концентрации свинца С, $мг/см^3$, в растворе рассчитывают по формуле

$$C = \frac{1000 \cdot m \cdot 207{,}2}{V \cdot 331{,}2}, \qquad (Б.1)$$

где m - масса навески нитрата свинца, г;

V - вместимость мерной колбы, $см^3$;

207,2 - молярная масса свинца, г/моль;

331,2 - молярная масса нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$, г/моль.

Б.6.2 Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора Δ, $мг/см^3$, выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}, \qquad (Б.2)$$

где μ - массовая доля основного вещества $Pb(NO_3)_2$, приписанная реактиву квалификации «х.ч.», %;

Δ_μ предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

Δ_m - предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m - масса навески нитрата свинца, г;

V - вместимость мерной колбы, $см^3$;

Δ_V - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, $см^3$.

Границы возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора равны

$$\Delta = 1{,}00 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}5}{100})^2 + (\frac{0{,}0002}{0{,}799})^2 + (\frac{0{,}40}{500})^2} = 0{,}0051 \text{ мг/см}^3.$$

Б.7 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

Б.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованный раствор может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее года.

Б.9 Требования к маркировке

На склянку с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации свинца, погрешности ее установления и даты приготовления.

Б.10 Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-Pb хранят в плотно закрытой склянке не более 6 мес.

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) 297-51-63
E-mail: ghi@aaanet.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений **№ 102.24-2008**

Методика выполнения измерений массовой концентрации свинца в водах фотометрическим методом с гексаоксациклоазохромом,

разработанная Государственным учреждением Гидрохимический институт

и регламентированная РД 52.24.448-2009. Массовая концентрация свинца в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с гексаоксациклоазохромом

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика выполнения 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 свинца, X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,0100 до 0,0500 включ.	0,0014	0,0017	0,0025	0,0049

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

Диапазон измерений массовой концентрации свинца, X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мг/дм^3
От 0,0100 до 0,0500 включ	0,0039	0,0047

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 повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.448-2009.

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

Дата выдачи: 9 августа 2008 г.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru