Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.373-2009

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЦИНКА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ИНВЕРСИОННЫМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ростов-на-Дону
2009

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.И. Минина, канд. хим. наук, Т.С. Евдокимова

3 СОГЛАСОВАН с ГУ «НПО «Тайфун» 01.07.2009 и УМЗА Росгидромета 06.07.2009

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 06.07.2009

5 АТТЕСТОВАН ГУ ГХИ, свидетельство об аттестации методики выполнения измерений № 22.24-2008 от 15.12.2008

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.523-2009 от 21.07.2009

7 ВЗАМЕН РД 52.24.373-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации цинка в поверхностных водах суши инверсионным вольтамперометрическим методом»

© 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 ... 6
5 Метод измерений ... 7
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды ... 7
7 Требования к квалификации операторов ... 8
8 Условия выполнения измерений ... 8
9 Отбор и хранение проб ... 8
10 Подготовка к выполнению измерений ... 9
10.1 Приготовление растворов и реактивов ... 9
10.2 Приготовление градуировочных растворов ... 10
10.3 Требования к выполнению измерений ... 11
10.4 Мешающие влияния и их устранение ... 12
11 Выполнение измерений ... 14
11.1 Выполнение измерений массовой концентрации цинка с использованием анализатора типа ИВА (1 вариант) ... 14
11.2 Выполнение измерений массовой концентрации цинка с использованием полярографа ПУ-1 ... 15
12 Вычисление и оформление результатов измерений ... 16
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории ... 18
13.1 Общие положения ... 18
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости ... 19
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок ... 19
Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов цинка АР1-Zn и АР2-Zn для установления градуировочных характеристик приборов и контроля погрешности измерений массовой концентрации цинка вольтамперометрическим методом ... 22

Введение

Цинк относится к довольно распространенным элементам и входит в состав большого числа минералов. Наиболее известными из них являются благородный галмей (смитсонит) $ZnCO_3$, сфалерит (цинковая обманка) ZnS, цинкит ZnO.

В водную среду естественным путем цинк попадает в результате выщелачивания из горных пород, минералов и почв в районе рудных месторождений. Существенный вклад в содержание цинка в поверхностных водах вносят сточные воды предприятий горнодобывающей промышленности, гальванических цехов, производств минеральных красок и т.д. Цинк относится к металлам, характеризующимся высокой технофильностью – тоннаж его годичного производства на несколько порядков превышает среднее содержание в земной коре.

Соединения цинка могут присутствовать в водах в растворённой и взвешенной формах. Соотношение между ними в значительной степени определяется величиной pH и составом воды. Растворённые формы цинка могут быть представлены как гидратированными ионами и гидроксокомплексами типа $[ZnOH]^+$, $[Zn(OH)_2]^0$, $[Zn(OH)_3]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, так и комплексными соединениями с минеральными и органическими веществами вод (преимущественно комплексными соединениями с гуминовыми и фульвокислотами). Однако комплексы цинка с гуминовыми и фульвокислотами недостаточно прочные, поэтому большая часть цинка мигрирует в составе взвешенных частиц. Во взвесях преобладает сорбированная форма.

В малозагрязненных поверхностных водах суши концентрация растворенных форм цинка в большинстве случаев находится в пределах от долей до единиц, редко десятков, микрограммов в кубическом дециметре. Более высокие концентрации растворенных форм можно обнаружить в районах залегания соответствующих руд.

Цинк является физиологически активным микроэлементом. Он входит в состав некоторых важнейших энзимов, участвует в процессах синтеза и обмена белков, жиров, углеводов, однако повышенные его концентрации являются токсичными для гидробионтов и человека. В связи с этим содержание цинка в поверхностных водах суши нормируется. ПДК растворенных форм цинка в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет 0,01 мг/дм^3, в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования - 1,0 мг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЦИНКА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ИНВЕРСИОННЫМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дата введения – 2009-09-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее - методика) массовой концентрации растворенных форм цинка в пробах поверхностных вод суши в диапазонах от 4,0 до 25,0 мкг/дм^3 на полярографе типа ПУ-1 и от 5,0 до 50,0 мкг/дм^3 на анализаторе типа ИВА инверсионным вольтамперометрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией цинка, превышающей верхнюю границу указанных диапазонов, допускается выполнение измерений после разбавления пробы тридистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация цинка в разбавленной пробе находилась в пределах указанных выше диапазонов измеряемых концентраций.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением поверхностных вод суши.

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, А.4 (приложение А).

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 массовых концентраций цинка 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
Измерение с использованием анализатора типа ИВА				
От 5,0 до 50,0 включ.	0,3+0,02· X	0,5+0,03 · X	0,2+0,03 · X	0,9+0,07 · X
Измерение с использованием полярографа ПУ-1				
От 4,0 до 10,0 включ.	0,08 · X	0,11 · X	0,07 · X	0,23 · X
св. 10,0 до 25,0 включ.	0,7	1,0	0,8	2,1

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией цинка свыше 25,0 мкг/дм^3 на полярографе типа ПУ-1 или 50,0 мкг/дм^3 на анализаторе типа ИВА после соответствующего разбавления границы погрешности измерения массовой концентрации цинка в исходной пробе находят по формуле·

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

где $\pm\Delta_1$ - показатель точности измерения массовой концентрации цинка в разбавленной пробе, рассчитанный по зависимости, приведенной в таблице 1;

η - степень разбавления.

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 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Инверсионный вольтамперометрический анализатор типа ИВА-3, ИВА-5 или полярограф типа ПУ-1 5М2.840.016 ТО.

4.1.2 Миллиамперметр М-54 по ГОСТ 8711-93.

4.1.3 Цифровой вольтметр с диапазоном измерения от 0 до 2 В типа Ф-203.

4.1.4 Секундомер по ГОСТ 8.423-81.

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

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

4.1.7 Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов цинка Zn (II) ГСО 7256-96 .

4.1.8 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 $см^3$ - 2 шт., 100 $см^3$ - 5 шт., 200 $см^3$ - 1 шт., 250 $см^3$ - 1 шт., 1000 $см^3$ - 1 шт.

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

4.1.10 Дозатор пипеточный ДПОФц-1-100 по ТУ 9452-002-33189998-2002 - 1 шт.

4.1.11 Дозатор пипеточный ДПОФц-1-200 по ТУ 9452-002-33189998-2002 - 1 шт.

4.1.12 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 $см^3$ – 1 шт., 10 $см^3$ – 1 шт.

4.1.13 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 $см^3$ - 2 шт.

4.1.14 Электрохимическая ячейка закрытого типа, включающая четыре вспомогательных стаканчика, электролитические мостики и кварцевый электролизер вместимостью 20 $см^3$ показана на рисунке 1.

4.1.15 Насыщенный хлорсеребряный электрод (электрод сравнения) типа ЭВЛ-1М3 - 2 шт.

4.1.16 Электрод платиновый проволочный (диаметр 0,3 мм, длина 5 мм), впаянный в стеклянную трубку (вспомогательный электрод) - 1 шт.

4.1.17 Электрод графитовый ТМГЭ – тип 5, производства ООО «НПВП «Ива» (рабочий электрод) - 1 шт.

4.1.18 Электрод платиновый сетчатый по ГОСТ 6563-75 - 1 шт.

4.1.19 Тигель стеклоуглеродный вместимостью 50 $см^3$, диаметром 30-40 мм, высотой 40-70 мм.

4.1.20 Электролитический мостик с пористым стеклянным фильтром показан на рисунке 2.

4.1.21 Установка из стекла группы ТС для перегонки воды (круглодонная колба тип К исполнения 1с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 2000 $см^3$, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 29/32-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 исполнения 1 длиной не менее 400 мм, аллонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

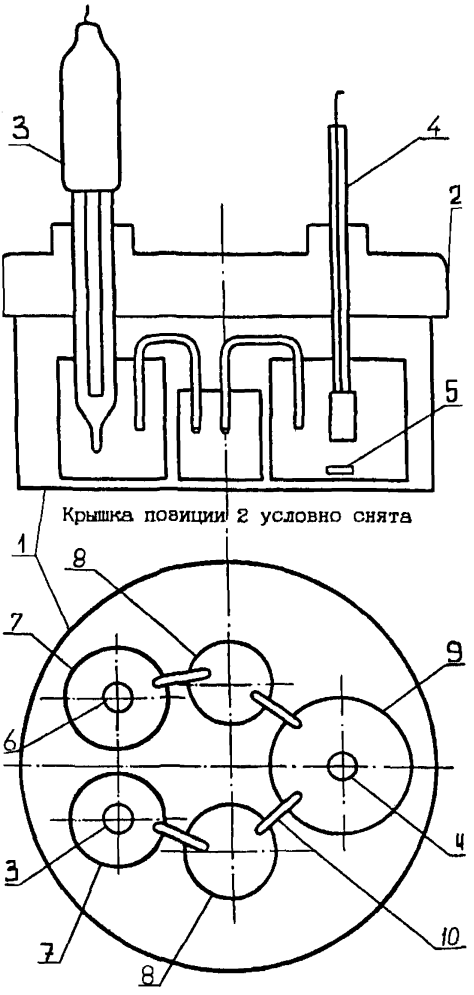
4.1.22 Стаканы В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-83 вместимостью: 50 $см^3$ - 1 шт., 100 $см^3$ - 1 шт., 250 $см^3$ - 2 шт., 600 $см^3$ - 1 шт.

4.1.23 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336 -82 - 2 шт.

4.1.24 Источник постоянного тока, обеспечивающий напряжение до 4 В при силе
тока до 0,1 А - 1 шт.

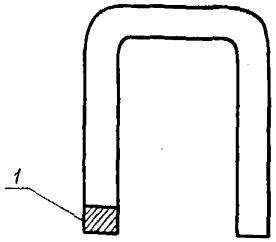
4.1.25 Мешалка магнитная любого типа с перемешивающими элементами длиной 5-7 мм, диаметром 2 мм в тефлоновой оболочке.

4.1.26 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.



1 – корпус ячейки; 2 – крышка ячейки; 3 - электрод сравнения ЭВЛ-1М3;
4 - электрод рабочий; 5 – перемешивающий элемент;
6 - электрод вспомогательный; 7,8 – вспомогательные стаканчики;
9 – кварцевый электролизер; 10 – электролитические мостики

Рисунок 1 - Электрохимическая ячейка



1 - пористый стеклянный фильтр (высота 5-6 мм, диаметр - 10 мм)

Рисунок 2 - Электролитический мостик с пористым стеклянным фильтром

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

4.1.28 Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

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

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Цинк гранулированный по ТУ 6-09-5294-86, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Кислота азотная по ГОСТ 11125-84, ос.ч. или по ГОСТ 4461-77, х.ч.

4.2.3 Кислота соляная по ГОСТ 14261-77, ос.ч. или по ГОСТ 3118-77, х.ч.

4.2.4 Кислота серная по ГОСТ 14262-78, ос.ч. или по ГОСТ 4204-77, х.ч.

4.2.5 Ртуть (II) азотнокислая 1-водная (нитрат ртути моногидрат) по ГОСТ 4520-78, х.ч. или ч.д.а.

4.2.6 Натрий уксуснокислый 3-водный (ацетат натрия) по ТУ 6-09-1567-78, ос.ч.

4.2.7 Галлий (III) азотнокислый 8-водный (нитрат галлия октагидрат) по ТУ 6-09-04-4733-79, ч.

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

4.2.9 Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234-77, х.ч.

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

4.2.11 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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

4.2.13 Универсальная индикаторная бумага (pH 1-10) по ТУ 6-09-1181-76

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 основано на электрохимическом концентрировании цинка путем восстановления иона Zn(II) на рабочем электроде при потенциале предельного диффузионного тока с последующей регистрацией величины максимального анодного тока при электрорастворении осадка. Рабочий электрод формируется путем электроосаждения ртути из разбавленных растворов ее соли на поверхности графитового диска. Величина аналитического сигнала (АС), регистрируемого при электрорастворении осадка, функционально зависит от концентрации ионов цинка в анализируемом растворе.

В зависимости от используемого оборудования (инверсионный вольтамперометрический анализатор или полярограф) в методике предусмотрено два варианта определения.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации цинка 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 и 3 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных ПДК 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 допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее года, освоившие методику.

8 Условия выполнения измерений

8.1 При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (20±5) °С ;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50±1) Гц.

8.2 В лаборатории, где выполняют измерения, не допускается присутствие открытых оцинкованных поверхностей (труб, аппаратов и пр.).

9 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 как можно быстрее после отбора фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1 %-ном растворе соляной кислоты и двукратным кипячением в течение 10 мин в бидистиллированной воде. Первую порцию фильтрата отбрасывают, остальной фильтрат подкисляют концентрированной соляной кислотой из расчета 0,5 $см^3$ на 100 $см^3$ воды и хранят до анализа в полиэтиленовой (полипропиленовой) посуде.

Объем отбираемой пробы не менее 50 $см^3$.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор ацетата натрия, 0,10 моль/дм^3

Взвешивают 1,36 г ацетата натрия, количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой и перемешивают. Хранят в склянке из темного стекла не более 5 дней.

10.1.2 Раствор нитрата ртути с концентрацией ионов ртути 1,0 г/дм^3

В мерную колбу вместимостью 250 см^3, содержащую 50 см^3 тридистиллированной воды и 0,5 см^3 концентрированной азотной кислоты, помещают 0,427 г нитрата ртути моногидрата, доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой и перемешивают. Хранят в склянке с притертой пробкой не более 6 мес.

10.1.3 Раствор соляной кислоты, 1:1

К 200 см^3 тридистиллированной воды добавляют при перемешивании 200 см^3 концентрированной соляной кислоты. Хранят в плотно закрытой посуде.

10.1.4 Раствор нитрата галлия с концентрацией ионов галлия 1,0 г/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3, содержащую 30 см^3 раствора соляной кислоты 1:1, количественно переносят 0,570 г нитрата галлия октагидрата, доводят объем раствора до метки на колбе тем же раствором соляной кислоты и перемешивают. Хранят в склянке с притертой пробкой в течение 6 мес.

10.1.5 Раствор нитрата галлия с концентрацией ионов галлия 20 мкг/см^3

Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 1,0 см^3 раствора нитрата галлия (10.1.4), помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

10.1.6 Раствор гидроксида натрия, 25 %-ный

Растворяют 50 г гидроксида натрия в 150 см тридистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

10.1.7 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм^3

Растворяют 8 г гидроксида натрия в 200 см^3 тридистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

10.1.8 Щелочной раствор перманганата калия, 10 %-ный

Растворяют 10 г перманганата калия в 90 см^3 раствора гидроксида натрия, 1 моль/дм^3. Хранят в склянке из темного стекла не более 1 мес.

10.1.9 Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм^3

Отмеряют пипеткой 8,4 см^3 концентрированной кислоты и разбавляют тридистиллированной водой до 100 см^3 в мерной колбе. Хранят в плотно закрытой посуде.

10.1.10 Бидистиллированная вода

В стеклянную колбу аппарата для перегонки воды наливают дистиллированную воду, добавляют 2-3 см^3 щелочного раствора перманганата калия и осуществляют перегонку. Хранят не более 10 дней в полиэтиленовой посуде.

10.1.11 Тридистиллированная вода

Бидистиллированную воду помещают в перегонную колбу аппарата для перегонки воды и перегоняют. Хранят не более 5 дней в полиэтиленовой посуде.

10.1.12 Насыщенный раствор хлорида калия

Растворяют 60 г хлорида калия в 140 см^3 тридистиллированной воды, нагретой до 50-60 °С. Раствор охлаждают и отделяют от осадка декантацией.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией цинка 1,00 мг/см^3.

10.2.2 Для приготовления раствора с массовой концентрацией цинка 10,0 мкг/см^3 вскрывают ампулу ГСО и её содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают 1,00 см^3 образца с помощью чистой градуированной пипетки вместимостью 1 см^3, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и добавляют 0,2 см^3 раствора соляной кислоты (1:1). Объем раствора доводят до метки на колбе тридистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 2 недель.

10.2.3 Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией цинка 0,50 мкг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 при помощи пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см^3 приливают 5,0 см^3 раствора цинка с концентрацией 10,0 мкг/см^3 и 1 см^3 раствора соляной кислоты (1:1). Объем раствора в колбе доводят до метки тридистиллированной водой и перемешивают. Раствор используют в течение рабочего дня.

10.2.4 Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией цинка 0,10 мкг/см^3 в мерную колбу вместимостью 50 см^3 при помощи пипетки с одной отметкой вместимостью 10 см^3 приливают

10,0 см^3 раствора цинка с массовой концентрацией 0,50 мкг/см^3 и 1 см^3 раствора соляной кислоты (1:1). Объем раствора доводят до метки на колбе тридистиллированной водой и перемешивают. Раствор используют в течение рабочего дня.

10.2.5 При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор цинка, приготовленный из цинка гранулированного. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении А.

10.3 Требования к выполнению измерений

10.3.1 Требования к выполнению измерений на анализаторах типа ИВА (вариант 1)

10.3.1.1 Программой работы полуавтоматического анализатора типа ИВА предусмотрена электрохимическая регенерация поверхности рабочего электрода в цикле измерения для одной пробы. При переходе к анализу новой пробы необходимо торец электрода механически отполировать на бумажном фильтре до устранения видимых царапин и тщательно обмыть его тридистиллированной водой. Качество зачистки электрода существенно влияет на величину аналитического сигнала и точность измерений.

10.3.1.2. Введение пробы и добавок в электролизер производят при работе анализатора ИВА в режиме регенерации с целью устранения помех в результате неконтролируемого выдерживания электрода при постоянном потенциале.

10.3.1.3 Чистоту применяемой посуды и реактивов контролируют проведением измерения АС фонового электролита (холостой опыт). Величина АС холостого опыта должна быть не более половины АС минимально определяемой концентрации цинка. Оптимальными являются такое качество реактивов и чистота посуды, когда обеспечивается АС фонового электролита, близкий к нулю. В противном случае устанавливают причину загрязнения и устраняют ее.

10.3.1.4 Все измерения для одной пробы проводят при одинаковой чувствительности потенциометра.

10.3.1.5 Для каждой пробы выполняют два параллельных измерения.

10.3.2 Требования к выполнению измерений на полярографе типа ПУ-1 (вариант 2)

10.3.2.1 При работе на полярографе регенерацию поверхности рабочего электрода после измерения АС в одной и той же пробе проводят следующим образом. Устанавливают на полярографе время задержки по-

тенциала 0,1 с, включают магнитную мешалку для перемешивания исследуемого раствора в электролизере, выдерживают электрод в таком режиме 2 мин и повторяют измерение АС. Непосредственно перед измерением АС необходимо выдержать электролит без перемешивания в течение 30 с.

При переходе к анализу новой пробы процедура подготовки электрода аналогична изложенной в 10.3.1.1 для варианта 1.

10.3.2.2 Дальнейшие требования к выполнению измерений аналогичны изложенным в 10.3.1.2 - 10.3.1.5 для варианта 1.

10.4 Мешающие влияния и их устранение

10.4.1 Выполнению измерений мешают находящиеся в поверхностных водах органические соединения природного и антропогенного происхождения, которые связывают Zn_(II) в комплексы различной прочности. Для устранения этих мешающих влияний разрушают органическую матрицу пробы электрохимическим способом или УФ-облучением.

10.4.2 Для разрушения органической матрицы пробы УФ-облучением помещают 20 $см^3$ анализируемой воды, подготовленной в соответствии с разделом 9, в кварцевую пробирку устройства для УФ-облучения, раствором гидроксида натрия (1,0 $моль/дм^3$) доводят pH до 3-4 и включают лампу. Время облучения проб для каждого водного объекта устанавливают индивидуально. Для этого аликвоты пробы облучают в течение 0,5; 1; 2; 3 ч, определяют в каждой аликвоте концентрацию цинка и останавливаются на минимальном времени, при котором концентрация цинка не увеличивается.

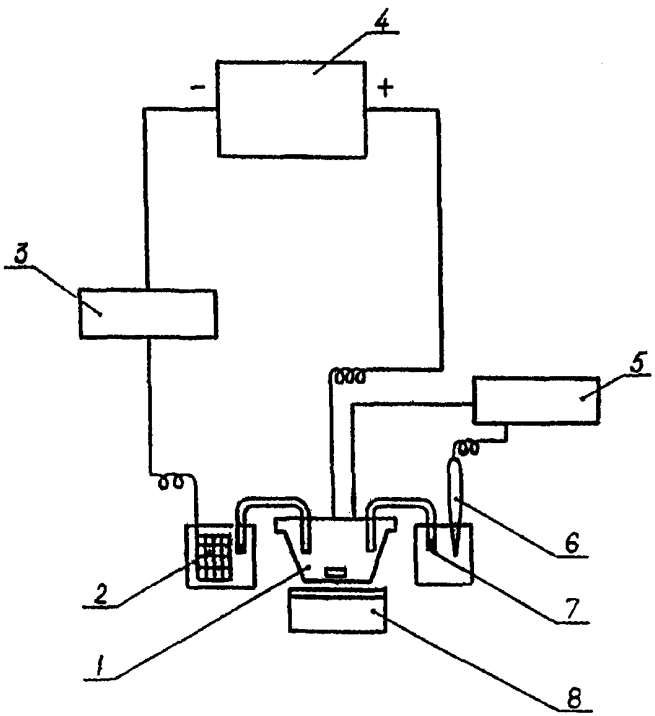
10.4.3 Для электрохимического разрушения органической матрицы пробы собирают установку для проведения электролиза в соответствии с рисунком 3. В стакан вместимостью 50 $см^3$ вносят 2,5 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:1, 2,0 $см^3$ 25 %-ного раствора гидроксида натрия и 15,5 $см^3$ анализируемой пробы воды. Измеряют pH полученного раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги. Раствор должен иметь pH в диапазоне от 3 до 4; в случае необходимости корректируют его, используя растворы гидроксида натрия и соляной кислоты с концентрацией 1 $моль/дм^3$. Раствор помещают в стеклоуглеродный тигель установки, являющийся одним из электродов, включают магнитную мешалку и проводят электролиз раствора в течение 15-20 мин при потенциале от 1,4 до 1,5 В включительно и токе в цепи 10-40 мА.

10.4.4 Помимо органических соединений выполнению измерений мешают также ионы меди при соотношении концентраций Cu(II):Zn(II) = 1:1 и более. Это мешающее влияние устраняют введением в раствор ионов

галлия (III). При соотношении концентраций Ga (III):Cu (II) = 4:1 ток электрорастворения меди практически исчезает.

При выполнении измерений массовой концентрации цинка в поверхностных водах с неизвестной концентрацией меди в исследуемую пробу вводят раствор нитрата галлия в таком количестве, чтобы на вольтамперной кривой не регистрировался аналитический сигнал электрорастворения меди при потенциале минус 0,15 В.

10.4.5 Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы.



1 – тигель из стеклоуглерода; 2 – электрод платиновый сетчатый; 3 – миллиамперметр; 4 – источник постоянного тока; 5 – цифровой вольтметр; 6 – электрод сравнения; 7 – магнитная мешалка; 8 – электролитический мостик с пористым стеклянным фильтром

Рисунок 3 – Схема установки для проведения электрохимической обработки проб поверхностных вод

11 Выполнение измерений

11.1 Выполнение измерений массовой концентрации цинка с использованием анализатора типа ИВА (1 вариант)

11.1.1 Измерение АС в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, градуированными пипетками вместимостью 10 $см^3$ и 1 $см^3$ помещают 7,8 $см^3$ раствора ацетата натрия и 0,2 $см^3$ раствора нитрата ртути.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики ячейки заполняют раствором ацетата натрия. Графитовый электрод, подготовленный в соответствии с 10.3.1.1, опускают в электролизер. Вспомогательный электрод и электрод сравнения опускают во вспомогательные емкости. Электролизер и вспомогательные емкости соединяют электролитическими мостиками.

Проводят электролиз при потенциале минус 1,4 В и перемешивании в течение 1 мин. АС фонового электролита регистрируют в стадии электрорастворения полученного на рабочем электроде осадка при скорости изменения потенциала 0,4 В/с и конечном потенциале 0,1 В.

АС фонового электролита регистрируют 3 раза. Для расчетов используют среднее значение трех измерений.

11.1.2 Измерение АС в пробе

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят 2,0 $см^3$ анализируемой пробы, обработанной в соответствии с 10.4.2 или 10.4.3, и 0,2 $см^3$ раствора нитрата галлия. Трижды регистрируют АС пробы в условиях, аналогичных 11.1.1. Далее в электролизер ячейки последовательно вводят с помощью дозаторов пипеточных две добавки градуировочного раствора Zn (II) в соответствии с рекомендациями таблицы 2, регистрируя трижды АС после введения каждой добавки в условиях, аналогичных 11.1.1.

Если после введения 0,2 $см^3$ раствора нитрата галлия регистрируется аналитический сигнал меди, вводят еще 0,1-0,3 $см^3$ раствора нитрата галлия до исчезновения аналитического сигнала электрорастворения меди.

Таблица 2 - Рекомендуемые объемы добавок градуировочных растворов цинка

Диапазон измеряемых концентраций цинка, мкг/дм^3	Объем добавки градуировочных растворов, мм^3		Концентрация градуировочных растворов, мкг/см^3
	1 добавка	2 добавка	
Выполнение измерений с использованием анализатора типа ИВА			
От 5,0 до 10,0 включ.	100	100	0,1
Св.10,0 до 25,0 включ.	200	200	0,1
Св.25,0 до 50,0 включ	100	100	0,5
Выполнение измерений с использованием полярографа ПУ-1			
От 4,0 до 10,0 включ.	100	100	0,1
Св.10,0 до 25,0 включ.	200	200	0,1

11.2 Выполнение измерений массовой концентрации цинка с использованием полярографа ПУ-1

11.2.1 Измерение АС в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 7,8 см^3 раствора ацетата натрия и 0,2 см^3 раствора нитрата ртути.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики заполняют раствором ацетата натрия. Графитовый электрод, подготовленный в соответствии с 10.3.1.1, опускают в электролизер. Вспомогательный электрод и электрод сравнения опускают во вспомогательные емкости. Электролизер и вспомогательные емкости соединяют электролитическими мостиками. На полярографе ПУ-1 устанавливают диапазон тока 1х10 или 0,25х100, дифференцирование +10, амплитуду анодной развертки 1,6 В, вид полярографии - постоянно-токовая, скорость изменения линейной развертки потенциала 0,1 В/с. Включают магнитную мешалку и проводят электролиз при потенциале минус 1,55 В относительно хлорсеребряного электрода в течение 1-2 мин. Затем отключают магнитную мешалку и через 30 с регистрируют АС фонового электролита в стадии электрорастворения. АС фонового электролита регистрируют 3 раза. Для расчетов используют среднее значение трех измерений. Далее включают магнитную мешалку и проводят электрохимическую регенерацию поверхности рабочего электрода в соответствии с 10.3.2.1.

11.2.2 Измерение АС в пробе

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят 2,0 $см^3$ анализируемой пробы, обработанной в соответствии с 10.4.2 или 10.4.3, и 0,2 $см^3$ раствора нитрата галлия. Трижды регистрируют АС пробы в условиях, аналогичных 11.2.1. Далее в электролизер ячейки последовательно вводят две добавки градуировочного раствора Zn (II) в соответствии с рекомендациями таблицы 2, регистрируя трижды АС после введения каждой добавки в условиях аналогичных 11.2.1.

Если после введения 0,2 $см^3$ раствора нитрата галлия регистрируется аналитический сигнал меди, вводят еще 0,1-0,3 $см^3$ раствора нитрата галлия до исчезновения аналитического сигнала электрорастворения меди.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Вычисление результатов измерений массовой концентрации цинка.

Для расчета концентрации цинка в анализируемой пробе строят график зависимости величины АС от объёма введенного в электролизер градуировочного раствора.

По оси абсцисс откладывают объем введенных в электролизер добавок градуировочного раствора Zn(II) $V_г$, $см^3$, а по оси ординат - величину АС в миллиметрах или других единицах, соответствующую исходной пробе воды и пробе с первой и второй добавками за вычетом значения АС фонового электролита, как показано на рисунке 4.

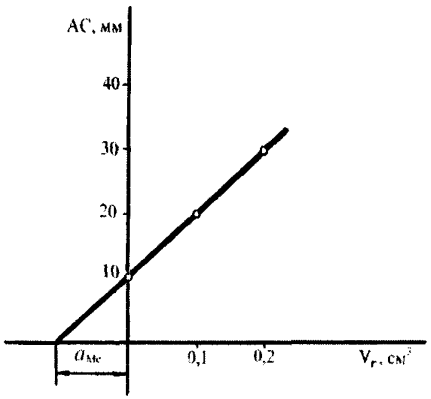


Рисунок 4 - Зависимость аналитического сигнала от объема введенного в электролизер добавок градуировочного раствора Zn (II)

Из полученной зависимости находят графически величину отрезка «a_{Me}», отсекаемого на оси абсцисс и характеризующего содержание цинка в анализируемой пробе.

Массовую концентрацию цинка в анализируемой пробе X, мкг/дм^3, вычисляют по формулам:

- при выполнении измерений по варианту 1

$$X = \frac{a_{Me} \cdot C \cdot 1000}{V}, \qquad (2)$$

где a_{Me} - величина отрезка, найденная из графика зависимости АС от введенного объема градуировочного раствора цинка, см^3;

C - массовая концентрация цинка в градуировочном растворе, мкг/см^3;

V - объем пробы воды, взятый для анализа, см^3;

- при выполнении измерений по варианту 2

$$X = \frac{a_{Me} \cdot C \cdot 1000}{V} - X_0, \qquad (3)$$

где X_0 - поправка, компенсирующая систематическую погрешность при выполнении измерений на ПУ-1; X_0 = 0,5 мкг/дм^3 при величине X_1 менее 11 мкг/дм^3 и X_0 = 0 при X_1 = 11 мкг/дм^3 и выше.

Если для устранения мешающего влияния органических веществ применяли электрохимическую обработку пробы, в полученный результат следует ввести поправку на разбавление пробы. В этом случае расчет проводят по формуле

$$X = 1{,}3\frac{a_{Me} \cdot C \cdot 1000}{V}, \qquad (4)$$

где 1,3 – поправочный коэффициент, учитывающий разбавление пробы.

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

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (P = 0{,}95), \qquad (5)$$

где $\overline{X}$ - среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2{,}77 \cdot \sigma_r$); при превышении предела повторяемости поступают в соответствии с 13.2;

$\pm\Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации цинка, 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.

12.3 Допустимо представлять результат в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_л (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (6)$$

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 накоплени я информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12.4 Результаты измерения 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 повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, погрешности).

13.1.2 Периодичность 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 повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют анализ в соответствии с разделом 11.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = | X_1 - X_2 | , \quad (7)$$

где X_1, X_2 – результаты параллельных измерений массовой концентрации цинка в пробе воды, мкг/дм^3.

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77\ \sigma_r , \quad (8)$$

где σ_r - показатель повторяемости методики, мкг/дм^3 (см. таблицу 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п . \quad (9)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (9) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным $3{,}6 \cdot \sigma_r$. В случае повторного превышения предела повторяемости поступают в соответствии с разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.3.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

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

$$К_к = | \overline{X}' - \overline{X} - C | , \quad (10)$$

где $\overline{X}'$ – результат контрольного измерения массовой концентрации цинка в пробе с известной добавкой, мкг/дм^3;

$\overline{X}$ – результат измерения массовой концентрации цинка в рабочей пробе, мкг/дм^3;

С – величина добавки, мкг/дм^3.

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

$$K = \sqrt{(\Delta_{лх'})^2 + (\Delta_{лх})^2}\,, \qquad (11)$$

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

$\Delta_{лх}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации цинка 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 $\Delta_{лх}=0{,}84\cdot\Delta_{х}$

13.3.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \leq K\,, \qquad (12)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (12) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (12) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

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 общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77\sigma_R. \qquad (13)$$

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
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов цинка АР1-Zn и АР2-Zn для установления градуировочных характеристик приборов и контроля погрешности измерений массовой концентрации цинка вольтамперометрическим методом

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов цинка, предназначенных для установления градуировочных зависимостей и контроля погрешности результатов измерений массовой концентрации цинка в поверхностных водах вольтамперометрическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице А.1

Таблица А.1 - Метрологические характеристики аттестованных растворов цинка

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора, мг/см^3	
	АР1- Zn	АР2- Zn
Аттестованное значение массовой концентрации цинка, мг/см^3	20,00	1,000
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации цинка (Р=0,95), мг/см^3	0,11	0,012

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

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

А.3.2 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 см^3 - 2 шт.

А.3.3 Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 5 см^3 - 1 шт.

А.3.4 Цилиндр мерный исполнения 1,3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 25 $см^3$ - 1 шт.

А.3.5 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336 -82 - 1 шт.

А.3.6 Стакан В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 $см^3$ - шт.

А.3.7 Промывалка.

А.3.8 Полиэтиленовая (полипропиленовая) посуда для хранения аттестованных растворов.

А.3.9 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

А.4.1 Цинк гранулированный по ТУ 6-09-5294-86, х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,5 %.

А.4.2 Кислота соляная по ГОСТ 14261-77, ос.ч., или по ГОСТ 3118-77, х.ч.

А.4.3 Вода тридистиллированная.

А.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

А.5.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-Zn

Отвешивают примерно 2,5 - 3,0 г цинка гранулированного, смачивают его небольшим количеством концентрированной соляной кислоты и сейчас же промывают дистиллированной водой. Цинк помещают в бюкс и сушат в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 1 ч, затем охлаждают. Взвешивают бюкс с цинком с точностью до четвертого знака после запятой. Затем гранулы цинка осторожно переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, а бюкс вновь взвешивают. Навеску цинка находят по разности масс бюкса с цинком и пустого бюкса. Приливают в мерную колбу постепенно 25 $см^3$ раствора соляной кислоты (1:1) и растворяют цинк. Если растворение цинка прекратится, добавляют еще соляной кислоты до полного его растворения. После растворения цинка доводят объем в колбе до метки тридистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в полиэтиленовую посуду с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию цинка 20,0 $мг/см^3$.

А.5.2 Приготовление аттестованного раствора АР2- Zn

Градуированной пипеткой вместимостью 5 $см^3$ отмеряют такой объем раствора АР1-Zn, который содержит 100 мг цинка, помещают его в мер-

ную колбу вместимостью 100 см^3. Объем раствора доводят до метки на колбе тридистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в полиэтиленовую посуду с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию цинка 1,00 мг/см^3.

А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

А.6.1 Аттестованное значение массовой концентрации цинка C_1, мг/см^3, в растворе АР1-Zn рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m}{V}, \qquad (А.1)$$

где m - масса навески цинка, г;

V - номинальная вместимость мерной колбы, см^3.

А.6.2 Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-Zn Δ_1, мг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_\mu}{\mu})^2 + (\frac{\Delta_m}{m})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2}, \qquad (А.2)$$

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

μ - массовая доля основного вещества (Zn), приписанная реактиву квалификации "х.ч.", %;

Δ_m - предельная возможная погрешность взвешивания, г;

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

Абсолютная погрешность приготовления аттестованного раствора АР1-Zn равна:

$$\Delta_1 = 20{,}0 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}5}{100})^2 + (\frac{0{,}0004}{2{,}0})^2 + (\frac{0{,}2}{100})^2} = 0{,}11 \text{ мг/см}^3.$$

А.6.3 Аттестованное значение массовой концентрации цинка C_2, мг/см^3, в растворе АР2-Zn рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V}, \qquad (A.3)$$

где V_1 - объем раствора АР1- Zn, отбираемый пипеткой, $см^3$.

А.6.4 Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-Zn Δ_2, $мг/см^3$, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_1}{C_1})^2 + (\frac{\Delta_{V_1}}{V_1})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2}, \qquad (A.4)$$

где Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, $см^3$;

Абсолютная погрешность приготовления аттестованного раствора АР2-Zn равен:

$$\Delta_2 = 1{,}00 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}11}{20{,}0})^2 + (\frac{0{,}05}{5})^2 + (\frac{0{,}2}{100})^2} = 0{,}012 \text{ мг/см}^3.$$

А.7 Требования безопасности

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

А.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованные растворы может готовить инженер или лаборант со средним специальным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее года.

А.9 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации цинка, погрешности ее установления и даты приготовления.

А.10 Условия хранения

Аттестованные растворы АР1-Zn следует хранить при комнатной температуре в герметично закрытой полиэтиленовой посуде не более одного года.

Аттестованные растворы АР2-Zn следует хранить при комнатной температуре в герметично закрытой полиэтиленовой посуде не более трех месяцев.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

344090, г. Ростов-на-Дону Факс: (863) 222-44-70
пр. Стачки, 198 Телефон (863) 297-51-63, E-mail gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений **№ 22.24-2008**

Методика выполнения измерений массовой концентрации цинка в водах инверсионным вольтамперметрическим методом,

разработанная Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

и регламентированная РД 52.24.373-2009 Массовая концентрация цинка в водах. Методика выполнения измерений инверсионным вольтамперометрическим методом,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 с изменениями.

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 и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовых концентраций цинка 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
Измерение с использованием анализатора типа ИВА				
От 5,0 до 50,0 включ.	0,3+0,02· X	0,5+0,03 · X	0,2+0,03 · X	0,9+0,07 · X
Измерение с использованием полярографа ПУ-1				
От 4,0 до 10,0 включ.	0,08 · X	0,11 · X	0,07 · X	0,23 · X
св. 10,0 до 25,0 включ.	0,7	1,0	0,8	2,1

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

Диапазон измеряемых массовых концентраций цинка, 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
Измерение с использованием анализатора типа ИВА		
От 5,0 до 50,0 включ.	0,8+0,06· X	1,4+0,08 · X
Измерение с использованием полярографа ПУ-1		
От 4,0 до 10,0 включ.	0,22 · X	0,30 · X
св. 10,0 до 25,0 включ.	1,9	2,8

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.373-2009.

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

Дата выдачи 15 декабря 2008 г.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru