МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

РД 52.24.479-2008

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РТУТИ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МЕТОДОМ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ В ХОЛОДНОМ ПАРЕ

Ростов-на-Дону
2008

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением «Гидрохимический институт»

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук, Т.С. Евдокимова

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА и ГУ НПО «Тайфун» Росгидромета

4 УТВЕРЖДЕН заместителем Руководителя Росгидромета 25.08.2008 г.

5 АТТЕСТОВАН ГУ «Гидрохимический институт» свидетельство об аттестации
от 10.04.2008 г. №134.24-2008.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.479-2008 от 03.09.2008 г.

7 ВЗАМЕН РД 52.24.479-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути в водах методом атомной абсорбции в холодном паре».

© Росгидромет, ГУ ГХИ,
2008

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Приписанные характеристики погрешности измерения 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы 4
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 4
4.2 Реактивы и материалы 6
5 Метод измерения 7
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 7
7 Требования к квалификации операторов 8
8 Условия выполнения измерений 8
9 Отбор и хранение проб 9
10 Подготовка к выполнению измерений 9
10.1 Приготовление растворов и реактивов 9
10.2 Приготовление градуировочных растворов 11
10.3 Подготовка прибора к работе 12
10.4 Приготовление фильтра для очистки воздуха 12
10.5 Подготовка установки для отдувки ртути 13
10.6 Установление градуировочных зависимостей 14
10.7 Контроль стабильности градуировочной характеристики 15
11 Выполнение измерений 16
11.1 Холостой опыт 16
11.2 Выполнение измерений массовой концентрации лабильных форм растворенной ртути 17
11.2.1 Выполнение измерений в диапазоне 0,010-0,100 мкг/дм^3 (вариант 1) 17
11.2.2 Выполнение измерений в диапазоне 0,050-0,500 мкг/дм^3 (вариант 2) 17
11.2.3 Выполнение измерений в диапазоне от 0,400 до 5,00 мкг/дм^3 (вариант 3) 18
11.3 Выполнение измерений массовой концентрации общей растворенной ртути 18
11.3.1 Выполнение измерений в диапазоне 0,010-0,100 мкг/дм^3 (вариант 1) 18
11.3.2 Выполнение измерений в диапазонах от 0,050 до 5,00 кг/дм^3 (варианты 2 и 3) 19

11.4 Выполнение измерений массовой концентрации валовой ртути (суммы растворенных и взвешенных форм) 19
11.5 Устранение мешающих влияний 20
12 Вычисление и оформление результатов измерений 20
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 22
13.1 Общие положения 22
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 22
13.3 Алгоритм оперативного контроля погрешности измерений с использованием метода добавок 23
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 24
Приложение А (обязательное) Перекристаллизация дихромата калия .25
Приложение Б (обязательное) Перекристаллизация перманганата калия 25

Введение

Ртуть принадлежит к элементам, присутствующим в природных объектах в очень малых концентрациях. Содержание ртути в поверхностных водах суши в большинстве случаев не превышает 0,05 мкг/дм^3, но в районах ртутных месторождений природный фон может достигать 1 мкг/дм^3. Наиболее распространенным природным минералом ртути является киноварь (сульфид ртути), иногда встречаются самородные месторождения ртути.

В списке приоритетных загрязняющих веществ системы мониторинга окружающей среды ртуть стоит на одном из первых мест. Характерной особенностью металлической ртути является низкая теплота парообразования, что обусловливает высокую летучесть ее паров, возможность их испарения не только с поверхности металлической ртути, но и диффузии через слои воды. В сочетании со сравнительно легким восстановлением ртути в условиях окружающей среды до металлического состояния эта особенность приводит к возможности глобального атмосферного переноса ртути.

Существует два вида источников поступления ртути в воду – природный и антропогенный. К природным относятся извержения вулканов, ветровая и водная эрозия почв и горных пород, испарение с поверхности почвы и растений. Антропогенные источники – сточные воды предприятий химической, фармацевтической, электротехнической и некоторых других отраслей промышленности, сжигание всех видов топлива и отходов – почти на порядок превышают расчетное природное поступление ртути в окружающую среду. В предыдущие годы большой вклад в загрязнение природной среды вносило использование ртутьсодержащих пестицидов, прежде всего для протравливания семян. В настоящее время их использование запрещено во многих странах.

Соединения ртути в поверхностных водах присутствуют в растворенном и взвешенном состоянии. Во взвеси преобладающее положение занимает сорбированная форма. Растворенные формы ртути многообразны и зависят от значений pH, окислительно-восстановительных потенциалов воды, содержания хлоридов и органических веществ. В процессах комплексообразования ионов ртути особенно велика роль гуминовых и фульвокислот, на долю которых приходится большая часть органического вещества природных вод. В водах происходит метилирование неорганической ртути биологическим и небиологическим путем, причем повышение концентрации органического углерода, азота и хлорофилла приводит к повышению содержания метилртути. Поэтому в

водах ртуть находится в различных формах: Hg (0), ионов Hg (I) и Hg (II), хлоридных, гидроксокомплексов ртути (II), её фульватов и гуматов, растворимых ртутьорганических соединений. Эти формы способны к взаимным переходам, что происходит как в водном объекте, так и при хранении проб воды.

Формы нахождения Hg^{2+} в значительной мере зависят от величины pH и pCl. При pCl<1 Hg^{2+} находится в виде комплексного неорганического аниона $HgCl_4^{2-}$ (до значения pH 9-11), при pCl 1-6,5 в виде $HgCl_2$ (pH 3-9), при pCl>7 – в виде Hg^{2+} (pH<3). При увеличении pH и концентрации ионов хлора нейтральные комплексы $HgCl_2$ и $Hg(OH)_2$ становятся доминирующими, в то врмя как HgClOH является переходным.

При значениях pH <6 в воде преобладают соединения $Hg(OH)_2$, при pH 6-8 - $Hg(OH)^+$, при значениях pH больше 8 в системе образуется $Hg(OH)_3^-$. В зависимости от реальных условий в воде могут присутствовать также комплексы с SO_4^{2-}, CO_3^{2-} и другими неорганическими анионами и органическими лигандами типа цистеина, аминокислот.

Соединения ртути обладают высокой токсичностью по отношению к гидробионтам и человеку. Они поражают нервную систему, вызывают изменения со стороны слизистой оболочки, нарушение двигательной функции, изменение состава крови и т.д. Среди форм ртути, присутствующих в природных водах, наиболее токсичными являются ртутьорганические соединения экзогенной и аутогенной природы. Ртутьорганические соединения с короткими алкильными радикалами вследствие высокого сродства к сульфгидрильным группам, повышенной липидной растворимостью и легкостью проникновения через клеточные мембраны вызывают тяжелые расстройства центральной нервной системы, желудочно-кишечного тракта, функции почек и др. В этой форме в пробах загрязненной речной воды обнаружено от 10 до 50 % от общего содержания ртути.

Значение ПДК растворенных форм ртути для водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет 0,01 мкг/дм^3, а для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования - 0,5 мкг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РТУТИ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МЕТОДОМ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ В ХОЛОДНОМ ПАРЕ

Дата введения 2008-11-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации растворенных форм ртути, а также валовой ртути в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,010 до 5,00 мкг/дм^3 включительно методом атомной абсорбции в холодном паре.

1.2. При анализе проб воды с массовой концентрацией ртути, превышающей 5,00 мкг/дм^3, допускается выполнение измерений после разбавления пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация ртути в разбавленной пробе находилась в пределах указанного выше диапазона измеряемых концентраций.

1.3 Настоящий руководящий документ предназначен для использования 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 разделе 4.

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 таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности P=0,95 для выполнения измерений массовой концентрации растворенных форм ртути с предварительным концентрированием пробы

Диапазон измерений массовой концентрации ртути X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
От 0,010 до 0,040 включ.	0,001 + 0,012 X	0,002	0,002	0,004
Св. 0,040 до 0,100 включ.	0,001 + 0,012X	0,046 X	0,047 X	0,11 X

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности P=0,95 для выполнения измерений массовой концентрации растворенной и валовой ртути без концентрирования

Диапазон измерений массовой концентрации ртути X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
От 0,050 до 5,000 включ.	0,001 + 0,012 X	0,012 + 0,017 X	0,004 + 0,030 X	0,021 +0,044 X

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией ртути свыше 5,00 мкг/дм^3 после соответствующего разбавления погрешность измерения массовой концентрации ртути в исходной пробе находят по формуле

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

где $\pm\Delta_1$ - показатель точности измерения массовой концентрации ртути в разбавленной пробе, рассчитанный по зависимости, приведенной в таблице 2;

η - степень разбавления.

Предел обнаружения ртути методом атомной абсорбции в холодном паре с предварительным концентрированием равен 0,005 мкг/дм^3, без концентрирования – 0,03 мкг/дм^3.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лаборатории 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

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

4.1.1 Анализаторы ртути любого типа (УКР-1МЦ, АГП-01, «Юлия-2» и др.) или атомно-асорбционные спектрофотометры с гидридной приставкой (далее – прибор).

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 раствора ионов ртути ГСО 7263-96 (далее – ГСО)

4.1.5 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 $см^3$ - 7 шт., 100 $см^3$ - 10 шт., 200 $см^3$ - 1 шт., 500 $см^3$ - 1 шт., 1000 $см^3$ - 1 шт.

4.1.6 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ - 4 шт., 2 $см^3$ - 1 шт., 5 $см^3$ - 7 шт., 10 $см^3$ - 4 шт.

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

4.1.8 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 $см^3$ -2 шт., 25 $см^3$ - 4 шт., 50 $см^3$ - 5 шт., 100 $см^3$ - 3 шт., 250 $см^3$ - 2 шт., 500 $см^3$ - 2 шт.

4.1.9 Пробирка градуированная исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 - 1 шт.

4.1.10 Колбы конические исполнения 2 ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 $см^3$ - 1 шт., 250 $см^3$ - 6 шт., 500 $см^3$ - 6 шт.

4.1.11 Стаканы, тип В, исполнение 1,ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 $см^3$ - 2 шт., 250 $см^3$ - 2 шт., 400 $см^3$ - 1 шт., 600 $см^3$ - 1 шт., 1000 $см^3$ - 2 шт.

4.1.12 Склянки для промывания газов с насадкой тип СН исполнение 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 $см^3$ - 1 шт., 500 $см^3$ - 2 шт.

4.1.13 Колбы конические исполнение 1, ТС, с конусным шлифом 29/32 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 500 или 750 $см^3$ - 2 шт.

4.1.14 Поглотительные приборы Рыхтера по ТУ 25.11.1136-75 или пробирки вместимостью 15-20 $см^3$ с барботёром, поставляемые в комплекте к прибору или изготовленные по заказу (рисунок 1) - 2 шт.

4.1.15 Склянка для очистки газов СПТ по ГОСТ 25336 -82 - 1 шт.

4.1.16 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82 СВ-24/10 - 2 шт.



Рисунок 1 – Поглотительная пробирка с барботером

4.1.17 Воронки лабораторные В по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36-80 мм - 1 шт., 56-110 мм - 2 шт.

4.1.18 Колба с тубусом (колба Бунзена) исполнения 1 или 2 вместимостью 500 $см^3$ по ГОСТ 25336-82.

4.1.19 Воронка фильтрующая с пористой пластиной ВФ-1-40-ПОР 160 ТХС по ГОСТ 25336-82.

4.1.20 Чашка биологическая (Петри) ЧБН-2 по ГОСТ 25336-82.

4.1.21 Палочки стеклянные.

4.1.22 Часовые стекла - 6 шт.

4.1.23 Посуда из светлого и темного стекла для хранения растворов и проб воды вместимостью 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 $дм^3$.

4.1.24 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.25 Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

4.1.26 Микрокомпрессор (аквариумный) любого типа с регулируемой скоростью подачи воздуха, обеспечивающий расход не менее 2 $дм^3$/мин.

4.1.27 Насос водоструйный по ГОСТ 25336-82.

4.1.28 Баня водяная 4-6-местная.

4.1.29 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

4.1.30 Насос ручной вакуумный типа Комовского или другой для фильтрования проб.

4.1.31 Трубки соединительные из стекла или тефлона и силиконовой резины с внутренним диаметром 4-5 мм.

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

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125-84.

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

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

4.2.4 Гироксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456-79, ч.д.а.

4.2.5 Олово (II) хлорид 2-водное по ТУ 2623-032-00205067-2003, ч.д.а.

4.2.6 Калий двухромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч.

4.2.7 Калий марганцевокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, х.ч. или ч.д.а.

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

4.2.9 Натрий серноватистокислый 5-водный (натрия тиосульфат) по ГОСТ 27068-86, ч.

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

4.2.10 Уголь активный АГ-3 по ГОСТ 20464-75.

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

4.2.12 Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556-81.

4.2.13 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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 измерения

Выполнение измерений массовой концентрации лабильных (легко разрушаемых) форм растворенной ртути основано на восстановлении ионов ртути до элементного состояния хлоридом олова (II), переведении ее в газовую фазу продуванием анализируемой пробы воздухом и измерении концентрации ртути в газовой фазе по величине поглощения ее паров при длине волны 253,7 нм.

Выполнение измерений может осуществляться в трех вариантах: с предварительным концентрированием ртути в растворе перманганата калия в диапазоне концентраций от 0,010 до 0,100 мкг/дм^3 (вариант 1); прямое измерение в пробе воды объемом от 20 до 100 см^3 (в зависимости от используемого измерительного прибора) в диапазоне концентраций от 0,050 до 0,500 мкг/дм^3 (вариант 2); прямое измерение в пробе воды объемом 10 см^3 для концентраций свыше 0,400 мкг/дм^3 (вариант 3).

Для выполнения измерений общей растворенной ртути фильтрованную пробу предварительно минерализуют кипячением с дихроматом калия и азотной кислотой.

Валовую ртуть (сумму растворенных и взвешенных форм) определяют после минерализации пробы с персульфатом и перманганатом калия в присутствии серной и азотной кислот.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации ртути 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 к 1, 2, 3, 4 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 Выполнение измерений следует проводить при наличии приточно-вытяжной вентиляции, обеспечивающей 10-15-кратный обмен воздуха в час.

6.5 Растворы и сливы, содержащие ртуть категорически запрещается выливать в канализацию. Непригодные к использованию растворы и сливы ртути следует собрать в отдельную посуду, обезвредить, после чего подвергнуть захоронению в специально отведенном месте для токсических отходов или сдать на специализированное предприятие по переработке ртутьсодержащих отходов.

Для обезвреживания растворов ртути их сливают в специальный сосуд вместимостью 2,5 - 3 $дм^3$, куда предварительно помещают 250 $см^3$ раствора, содержащего 13 г перманганата калия и 1 $см^3$ концентрированной серной кислоты. После заполнения сосуда примерно на 4/5 его объема в него добавляют раствор тиосульфата натрия и гидроксида натрия (20 г гидроксида натрия растворяют в 80 $см^3$ дистиллированной воды и добавляют 10 г тиосульфата натрия) до исчезновения малиновой окраски и прекращения выпадения осадка. После отстаивания декантируют воду над осадком в канализацию, осадок переносят в герметично закрывающуюся стеклянную банку для захоронения.

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 2 лет, 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.
- воздух лабораторного помещения не должен содержать паров ртути и летучих органических соединений.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации ртути 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.

Объем отобранной пробы зависит от предполагаемой концентрации ртути в воде и используемого варианта определения. При концентрации до 0,1 мкг/дм^3 объем пробы должен составлять не менее 0,8 дм^3, при более высоких концентрациях - 0,2 дм^3. Отобранные пробы помещают в стеклянную посуду. Посуду для хранения проб следует очищать хромовой смесью или раствором для консервации проб и затем промывать дистиллированной водой и хранить плотно закрытой. Перед заполнением склянки трижды ополаскивают отобранной водой.

Для определения растворенных форм ртути пробы фильтруют не позднее 2 ч после отбора через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1 %-ном растворе азотной кислоты. Первые порции фильтрата отбрасывают. Для консервации ртути к фильтрату добавляют 20 %-ный раствор дихромата калия в азотной кислоте 1:1 из расчета 5 см^3 на 1 дм^3 воды. Для определения валового содержания консервируют нефильтрованную пробу. Законсервированные пробы хранят в холодильнике не более 2 недель, при комнатной температуре в темном месте не более 5 дней при условии сохранения желтой окраски консерванта. При появлении зеленой окраски пробу следует анализировать немедленно.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор хлорида олова (II), 20 %-ный

Растворяют 22,6 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 25 см^3 концентрированной соляной кислоты, подогревая раствор на кипящей водяной бане, затем добавляют 50 см^3 дистиллированной воды и охлаждают. Для очистки от летучих соединений раствор в течение 20 мин продувают с помощью микрокомпрессора воздухом, пропускаемым через фильтр для очистки воздуха. Раствор хранят в холодильнике не более 2 недель.

10.1.2 Раствор хлорида олова (II), 8 %-ный

Растворяют 10 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 20 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, подогревая раствор на кипящей водяной бане, добавляют 75 $см^3$ дистиллированной воды и охлаждают. Для очистки от летучих соединений раствор в течение 20 мин продувают воздухом, пропускаемым через фильтр для очистки воздуха. Раствор хранят в холодильнике не более 2 недель.

10.1.3 Раствор азотной кислоты 1:1

Добавляют к 250 $см^3$ дистиллированной воды 250 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой склянке.

10.1.4 Раствор калия дихромата, 40 $г/дм^3$

Растворяют 20 г перекристаллизованного дихромата калия в 50 $см^3$ дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$, добавляют 50 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в склянке из коричневого стекла с притертой пробкой. Срок хранения 1 мес.

Способ перекристаллизации дихромата калия приведен в приложении А.

10.1.5 Раствор калия дихромата, 0,2 $г/дм^3$ (раствор разбавления)

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 50 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, добавляют 5,0 $см^3$ раствора калия дихромата с концентрацией 40 $г/дм^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в склянке из коричневого стекла с притертой пробкой. Срок хранения 1 мес.

10.1.6 Раствор серной кислоты, 10 %-ный

Приливают 12 $см^3$ концентрированной серной кислоты при перемешивании к 190 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив.

10.1.7 Раствор перманганата калия, 2 %-ный

Растворяют 4 г $KMnO_4$ в 200 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 1 мес. При использовании перманганата калия квалификации «ч.д.а.», его следует предварительно перекристаллизовать (см. приложение А).

10.1.8 Раствор перманганата калия, 50 $г/дм^3$

Растворяют 25 г перманганата калия в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой склянке из коричневого стекла со стеклянной пробкой не более 1 мес. При использовании перманганата

калия квалификации «ч.д.а.», его следует предварительно перекристаллизовать (см. приложение А).

10.1.9 Поглотительный раствор

Смешивают 100 $см^3$ 2 %-ного раствора перманганата калия со 100 $см^3$ 10 %-ного раствора серной кислоты. Хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 5 сут.

10.1.10 Раствор гидроксиламина гидрохлорида, 4 %-ный

Растворяют 4 г гироксиламина гидрохлорида в 96 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более месяца .

10.1.11 Раствор персульфата калия, 40 $г/дм^3$

Растворяют 4 г персульфата калия в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят не более 5 суток.

10.1.12 Раствор для консервации проб

Растворяют 60 г дихромата калия в 240 $см^3$ раствора азотной кислоты 1:1. Раствор хранят в плотно закрытой склянке темного стекла.

10.1.13 Раствор азотной кислоты, 1 %-ный

Разбавляют 15 $см^3$ концентрированной азотной кислоты до объема 1 $дм^3$ дистиллированной водой. Раствор устойчив.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией ртути 1,00 $мг/см^3$. Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку. Для приготовления градуировочного раствора № 1, с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 5 $см^3$ отбирают 5,0 $см^3$ образца и переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, содержащую около 50 $см^3$ раствора разбавления, перемешивают и доводят объем в колбе до метки раствором разбавления. Тщательно перемешивают. Массовая концентрация ртути в градуировочном растворе № 1 составит 50,0 $мкг/см^3$ (если концентрация ртути в ГСО не равна точно 1,00 $мг/см^3$ рассчитывают массовую концентрацию ртути в градуировочном растворе № 1 в соответствии с концентрацией конкретного образца). Раствор хранят в темной склянке в холодильнике в течение 6 мес.

10.2.2 Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 $см^3$ отбирают 5,0 $см^3$ градуировочного раствора № 1, переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, содержащую около 25 $см^3$ раствора разбавления, перемешивают

и доводят объем в колбе до метки раствором разбавления. Тщательно перемешивают. Массовая концентрация ртути в градуировочном растворе № 2 составит 5,00 мкг/см^3. Раствор хранят темной склянке в холодильнике в течение 3 мес.

10.2.3 Для приготовления градуировочного раствора № 3 градуированной пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 1,00 см^3 градуировочного раствора № 2, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, содержащую около 50 см^3 раствора разбавления, перемешивают и доводят объем в колбе до метки раствором разбавления. Тщательно перемешивают. Массовая концентрация ртути в градуировочном растворе № 3 составит 0,050 мкг/см^3. Раствор хранят темной склянке в холодильнике в течение 2 недель.

10.2.4 Для приготовления градуировочного раствора № 4 градуированной пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 0,40 см^3 градуировочного раствора № 2, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, содержащую около 50 см^3 раствора разбавления, перемешивают и доводят объем в колбе до метки раствором разбавления. Тщательно перемешивают. Массовая концентрация ртути в рабочем градуировочном растворе № 4 составит 0,020 мкг/см^3. Раствор хранят в холодильнике в течение 5 суток.

10.2.5 Для приготовления всех градуировочных растворов используется свежеприготовленная дистиллированная вода.

10.3 Подготовка прибора к работе

Подготовку прибора к работе осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации используемого прибора.

10.4 Приготовление фильтра для очистки воздуха

Используемый для отдувки паров ртути воздух необходимо очищать. В качестве фильтра применяют склянку для очистки газов по 4.1.15, заполненную активным углем. Во входной и выходной отростки склянки помещают медицинскую вату слоем около 2 см и наполняют склянку активным углем. С помощью отрезка силиконовой трубки фильтр соединяют с микрокомпрессором.

Для очистки воздуха может быть применен входящий в комплект некоторых приборов специальный фильтр, снабженный углеродсодержащей тканью, поглощающей пары ртути.

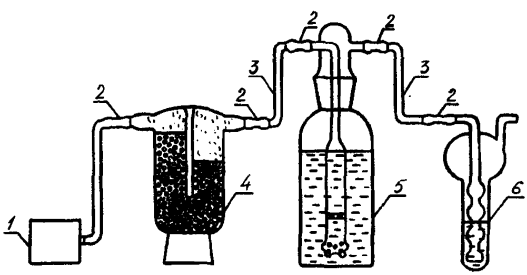
10.5 Подготовка установки для отдувки ртути

Для определения ртути с предварительным концентрированием отдувкой в раствор перманганата калия собирают установку, состоящую из микрокомпрессора или водоструйного насоса, фильтра для очистки воздуха, склянки для промывания газов 4.1.12 вместимостью 500 $см^3$, в которую помещают пробу воды, и поглотительного прибора Рыхтера или пробирки с барботёром, поставляемой в комплекте с прибором или изготовленной по заказу (см. рисунок 1). Вместо цилиндрической склянки можно использовать коническую колбу с конусным шлифом вместимостью 500 – 750 $см^3$, которую закрывают той же насадкой.

Соединение стеклянных элементов установки осуществляют с помощью стеклянных или тефлоновых трубок из силиконовой резины минимальной длины.

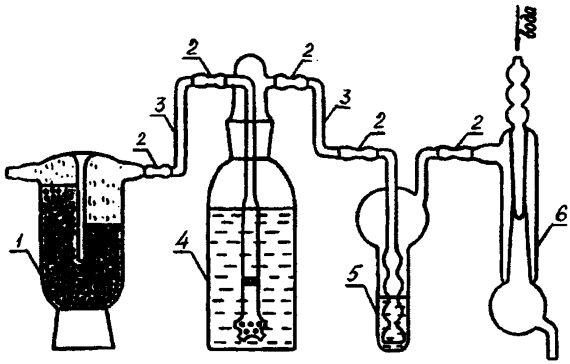
Схема двух вариантов установки приведена на рисунках 2 и 3.

Оптимальный расход воздуха при отдувке должен быть таким, чтобы обеспечить практически полный выход ртути. Он устанавливается для конкретной установки на образцах с массовой концентрацией ртути 0,040-0,050 $мкг/см^3$.



1 – микрокомпрессор; 2 - соединительные трубки из стекла или тефлона; 3 – соединительные трубки из силиконовой резины; 4 – склянка с активированным углем для очистки воздуха; 5 – склянка с пробой воды; 6 – поглотитель с раствором перманганата калия

Рисунок 2 – Установка для концентрирования ртути отдувкой с использованием микрокомпрессора



1 – склянка с активированным углем для очистки воздуха;
2 – соединительные трубки из силиконовой резины;
3 – соединительные трубки из стекла или тефлона;
4 – склянка с пробой воды;
5 – поглотитель с раствором перманганата калия; 6 – водоструйный насос

Рисунок 3 – Установка для концентрирования ртути отдувкой с использованием водоструйного насоса

10.6 Установление градуировочных зависимостей

10.6.1 Установление градуировочной зависимости для измерений по вариантам 1 и 3

Для приготовления градуировочных образцов при измерении ртути в диапазоне от 0,010 до 0,100 мкг/дм^3 с предварительным концентрированием и в диапазоне от 0,400 до 5,00 мкг/дм^3 без концентрирования при объеме анализируемой аликвоты 10 см^3 в мерные колбы вместимостью 50 см^3 градуированными пипетками вместимостью 1 и 5 см^3 вносят 0; 0,40; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 см^3 градуировочного раствора № 3 с массовой концентрацией ртути 0,050 мкг/см^3 и доводят объем до метки раствором разбавления. Массовая концентрация ртути в полученных растворах составляет 0; 0,400; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 мкг/дм^3. Для приготовления всех градуировочных образцов используется только свежеприготовленная дистиллированная вода.

Далее выполняют измерения аналитического сигнала (АС) растворов в соответствии с 11.2.3 в порядке возрастания массовой концентрации ртути. Действительную величину АС для каждого градуировочного раствора находят как разность значения АС для данного градуировочного раствора и холостой пробы. Градуировочную зависимость в координатах: массовая концентрация ртути, мкг/дм^3, – действительная величина АС, рассчитывают методом наименьших квадратов.

10.6.2 Установление градуировочной зависимости для измерений по варианту 2

Для приготовления градуировочных образцов при измерении ртути в диапазоне от 0,050 до 0,500 мкг/дм^3 в мерные колбы вместимостью 100 см^3 градуированными пипетками вместимостью 1 и 5 см^3 вносят 0; 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50 см^3 градуировочного раствора № 4 с массовой концентрацией ртути 0,0200 мкг/см^3 и доводят объем до метки раствором разбавления. Массовая концентрация ртути в полученных растворах составляет 0; 0,050; 0,100; 0,200; 0,400; 0,500 мкг/дм^3.

Далее выполняют измерения АС растворов в соответствии с 11.2.2 в порядке возрастания массовой концентрации ртути. Действительную величину АС для каждого градуировочного раствора находят как разность значения АС для данного градуировочного раствора и холостой пробы. Градуировочную зависимость в координатах: массовая концентрация ртути, мкг/дм^3, – действительная величина АС, рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочные зависимости устанавливают при приготовлении нового 8 %-ного раствора хлорида олова (II), а также после ремонта или профилактического обслуживания прибора.

10.7 Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.7.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз при выполнении измерений массовой концентрации ртути в пробах воды. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 10.6 (не менее 3 образцов). Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующих условий:

$$| X_г - C_г | \le \sigma_R , \qquad (2)$$

где $X_г$ - результат контрольного измерения массовой концентрации ртути в градуировочном образце, мкг/дм^3;

$C_г$ - приписанное значение массовой концентрации ртути в градуировочном образце, мкг/дм^3;

σ_R - показатель воспроизводимости для концентрации $C_г$, мкг/дм^3 (таблица 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.

10.7.2 При выполнении условия (2) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации ртути 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 Холостой опыт

Холостой опыт проводят по соответствующему варианту перед анализом серии проб воды с целью контроля чистоты растворов, посуды и оценки влияния прочих условий выполнения анализа, используя в качестве пробы раствор для разбавления.

За результат холостого опыта принимают среднее значение 2-х измерений АС раствора разбавления, если расхождение между ними не превышает 50 % от среднего значения при выполнении измерений с концентрированием и 30 % при выполнении измерений без концентрирования. В противном случае повторяют измерения до получения допустимого расхождения.

Величина АС холостого опыта должна быть не более 0,005 мкг/дм^3 при выполнении измерений с предварительным концентрированием и не более 0,010 мкг/дм^3 при выполнении измерений без концентрирования пробы. При превышении указанных величин выявляют причину загрязнения и устраняют ее.

11.2 Выполнение измерений массовой концентрации лабильных форм растворенной ртути

11.2.1 Выполнение измерений в диапазоне 0,010-0,100 мкг/дм^3 (вариант 1)

Цилиндром вместимостью 500 см^3 отмеряют 400 см^3 пробы воды, подготовленной в соответствии с разделом 9, помещают ее в склянку с насадкой вместимостью 500 см^3 и продувают воздухом в течение 5 мин для удаления летучих примесей, мешающих определению. В поглотительный прибор Рыхтера или пробирку с барботером вносят 5 см^3 поглотительного раствора, приготовленного по 10.1.9, и подсоединяют его к выходному штуцеру склянки с пробой. Добавляют к пробе воды 10 см^3 20 %-ного раствора хлорида олова (II), плотно закрывают склянку и осуществляют отдувку ртути в течение 30 мин.

После завершения отдувки прибор Рыхтера или барботер отсоединяют от склянки с пробой воды, добавляют в него 1 см^3 раствора гидроксиламина гидрохлорида и осторожно встряхивают до обесцвечивания. Затем содержимое поглотителя переносят в мерный цилиндр вместимостью 10 см^3, ополаскивают поглотитель 3 см^3 дистиллированной воды, помещают промывную воду в тот же цилиндр и доводят дистиллированной водой до объема 10 см^3. Этот концентрат вводят в реакционную ячейку прибора и проводят выполнение измерений в соответствии с руководством по эксплуатации прибора, добавляя 2,0 см^3 8 %-ного раствора хлорида олова. По окончании измерения регистрируют показания АС прибора. Отсоединяют реакционную ячейку и промывают ее дистиллированной водой. Повторяют измерение с новой порцией анализируемой воды.

11.2.2 Выполнение измерений в диапазоне 0,050-0,500 мкг/дм^3 (вариант 2)

В реакционную ячейку прибора вводят 20 см^3 пробы воды, подготовленной в соответствии с разделом 9, и проводят выполнение измерений в соответствии с руководством по эксплуатации прибора,

добавляя 4,0 $см^3$ 8 %-ного раствора хлорида олова (II). При выполнении измерений на анализаторе «Юлия-2» в качестве ячейки используют склянку с насадкой вместимостью 100 $см^3$, в которую помещают 80 $см^3$ пробы. По окончании измерения регистрируют АС прибора. Отсоединяют реакционную ячейку и промывают ее дистиллированной водой. Повторяют измерение с новой порцией анализируемой воды. Действительную величину АС находят как разность измеренных значений АС анализируемой пробы воды и холостой пробы.

Если конструкцией прибора не предусмотрена очистка от летучих органических соединений, то перед выполнением измерений пробу продувают очищенным воздухом 2-3мин.

11.2.3 Выполнение измерений в диапазоне от 0,400 до 5,00 $мкг/дм^3$ (вариант 3)

В реакционную ячейку прибора вводят 10 $см^3$ пробы воды, подготовленной в соответствии с разделом 9, и проводят выполнение измерений согласно руководству по эксплуатации прибора, добавляя 2,0 $см^3$ 8 %-ного раствора хлорида олова (II). По окончании измерения регистрируют АС прибора. Отсоединяют реакционную ячейку и промывают ее дистиллированной водой. Повторяют измерение с новой порцией анализируемой воды. Действительную величину АС находят как разность измеренных значений АС анализируемой пробы воды и холостой пробы.

11.3 Выполнение измерений массовой концентрации общей растворенной ртути

11.3.1 Выполнение измерений в диапазоне 0,010-0,100 $мкг/дм^3$ (вариант 1)

В две конические колбы вместимостью 500 $см^3$ помещают по 400 $см^3$ анализируемой пробы воды, подготовленной в соответствии с разделом 9, осторожно добавляют 40 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 15 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, каждый раз перемешивая раствор. В колбы добавляют по 15 $см^3$ дихромата калия с концентрацией 40 $г/дм^3$. Если интенсивная желтая окраска исчезает, то добавляют ещё раствор дихромата калия до получения стойкой желтой окраски, но не более 10 $см^3$. Накрывают колбы часовыми стеклами, ставят в кипящую водяную баню и выдерживают в ней в течение 2 ч. Затем колбы охлаждают, удаляют избыток окислителя,

добавляя раствор гидроксиламина гидрохлорида до окрашивания раствора в синий цвет. Далее выполняют измерение массовой концентрации ртути согласно 11.2.1.

11.3.2 Выполнение измерений в диапазонах от 0,050 до 5,00 кг/дм^3 (варианты 2 и 3)

В две конические колбы вместимостью 250 см^3 с помощью мерного цилиндра вместимостью 100 см^3 помещают по 80 см^3 анализируемой пробы воды, подготовленной в соответствии с разделом 9, осторожно добавляют 8 см^3 концентрированной серной кислоты и 3 см^3 концентрированной азотной кислоты, каждый раз перемешивая раствор. В колбы добавляют по 3 см^3 дихромата калия с концентрацией 40 г/дм^3 до получения стойкой желтой окраски. Если интенсивная желтая окраска исчезает, то добавляют ещё раствор дихромата калия, но не более 2 см^3. Накрывают колбы часовыми стеклами и выдерживают на кипящей водяной бане в течение 1,5 час. Затем колбы охлаждают, удаляют избыток окислителя, добавляя 0,5 см^3 гидроксиламина гидрохлорида. Если после этого раствор не приобретает синюю окраску, добавляют еще гидроксиламина гидрохлорид по каплям до получения синей окраски. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе дистиллированной водой. Далее выполняют измерение массовой концентрации ртути согласно 11.2.2 или 11.2.3.

11.4 Выполнение измерений массовой концентрации валовой ртути (суммы растворенных и взвешенных форм)

Законсервированную нефильтрованную пробу воды тщательно перемешивают, отбирают две аликвоты по 80 см^3 и помещают их в две конические колбы вместимостью 250 см^3. Осторожно добавляют в каждую колбу 8 см^3 концентрированной серной кислоты и 2 см^3 концентрированной азотной кислоты, каждый раз, хорошо перемешивая раствор. Добавляют в колбы по 15 см^3 раствора перманганата калия с концентрацией 50 г/дм^3. Если интенсивная фиолетовая окраска не удерживается, то добавляют, хорошо перемешивая, ещё до 15 см^3 раствора перманганата калия. Затем добавляют по 8 см^3 раствора персульфата калия, накрывают колбы часовыми стеклами и выдерживают на кипящей водяной бане в течение 1,5 час. Раствор охлаждают и удаляют избыток окислителя, добавляя раствор гидрокси-

ламина гидрохлорида до обесцвечивания и полного растворения диоксида марганца (при выполнении измерений в законсервированной пробе раствор не обесцвечивается полностью, а становится синим). Переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем раствора до метки на колбе дистиллированной водой. Далее выполняют измерение массовой концентрации ртути согласно 11.2.2 или 11.2.3 в зависимости от концентрации ртути в пробе.

Примечание – Если при кипячении пробы испарение жидкости оказалось недостаточным и конечный объем превысил 100 $см^3$, допускается перенесение пробы в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$.

11.5 Устранение мешающих влияний

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют фильтрованием пробы, возможное влияние летучих органических веществ - продувкой пробы воздухом перед добавлением восстановителя. Другие компоненты химического состава вод не мешают определению.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 По соответствующей градуировочной зависимости находят массовую концентрацию ртути в анализируемой пробе воды X, $мг/дм^3$, соответствующую полученному значению АС при выполнении измерений лабильных форм растворенной ртути по вариантам 2 и 3 без предварительного концентрирования пробы.

12.2 Массовую концентрацию ртути в анализируемой пробе воды $X_р$, $мг/дм^3$, при выполнении измерений лабильных форм и общей растворенной ртути по варианту 1 с предварительным концентрированием рассчитывают по формуле

$$X_р = \frac{X \cdot 10}{400}, \qquad (3)$$

где X - массовая концентрация ртути, найденная по градуировочной зависимости, $мг/дм^3$;

10 - объем сконцентрированной пробы, $см^3$;

400 - объем пробы воды, взятый для измерения, $см^3$.

12.3 Массовую концентрацию ртути в анализируемой пробе воды $X_в$, мг/дм^3, при выполнении измерений общей растворенной и валовой ртути по вариантам 2 и 3 рассчитывают по формуле

$$X_в = \frac{X \cdot V}{80}, \quad (4)$$

где V – объем мерной колбы, в которую переносят пробу после минерализации, см^3;

80 – объем пробы воды, взятый для выполнения измерений, см^3.

12.4 Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

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

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

$\pm\Delta$ - границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации ртути (таблица 1).

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

12.5 Допустимо представлять результат в виде:

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

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

12.6 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 повторяемости, 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 Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют измерения в соответствии с разделом 11.

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

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (7)$$

где X_1, X_2 – результаты единичных измерений массовой концентрации ртути (растворённой или валовой) в пробе, мг/дм^3.

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

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

где σ_r – показатель повторяемости, мг/дм^3 (таблица 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 погрешности 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

$$К_к = \left| \overline{X}' - \overline{X} - С_д \right| , \qquad (10)$$

где $\overline{X}'$ – среднее арифметическое значение результата контрольного измерения массовой ртути в пробе с известной добавкой, мг/дм^3.

$С_д$ – массовая концентрация добавки ртути, мкг/дм^3.

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

$$К = \sqrt{\Delta^2_{л_{X'}} + \Delta^2_{л_X}} , \qquad (11)$$

где $\Delta_{л_{X'}}$ и $\Delta_{л_X}$ – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации ртути в пробе с добавкой и рабочей пробе, мкг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{л_{X'}} = 0{,}84 \cdot \Delta_{X'}$ и $\Delta_{л_X} = 0{,}84 \cdot \Delta_X$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

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.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

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

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

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
(обязательное)

Перекристаллизация дихромата калия

100 г дихромата калия растворяют в 150 $см^3$ кипящей дистиллированной воды при энергичном перемешивании и охлаждают в бане с холодной водой. Выпавшие кристаллы фильтруют под вакуумом через стеклянный фильтр с пористой стеклянной пластинкой, предварительно промытый раствором азотной кислоты (1:1) и отмытый дистиллированной водой, и промывают дважды небольшими порциями охлажденной дистиллированной воды. Сушат в сушильном шкафу при 100-105°С в течение 3 ч.

Для более тщательной очистки дихромата калия перекристаллизацию рекомендуется проводить дважды.

Перекристаллизованный препарат хранить в герметично закрытой темной склянке не более 6 мес. Повышение значения холостого опыта свидетельствует о необходимости повторной перекристаллизации дихромата калия.

Приложение Б
(обязательное)

Перекристаллизация перманганата калия

В 320 $см^3$ дистиллированной воды, нагретой до температуры 80 °С, растворяют при перемешивании 100 г перманганата калия. Раствор быстро фильтруют через стеклянный фильтр с пористой стеклянной пластиной под вакуумом и охлаждают в бане с холодной водой при непрерывном перемешивании. Выпавшие кристаллы фильтруют под вакуумом через стеклянный фильтр, предварительно промытый раствором азотной кислоты (1:1) и дистиллированной водой. Кристаллы на фильтре промывают дважды небольшими порциями охлажденной дистиллированной воды. Сушат в сушильном шкафу при 80-100 °С.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

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

Факс: (8632) 22-44-70
Телефон (8632) 22-66-68

gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений **№ 134.24-2008**

Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути в водах методом атомной абсорбции в холодном паре,

разработанная Государственным учреждением «Гидрохимический институт»

и регламентированная РД 52.24.479-2008. Массовая концентрация ртути в водах. Методика выполнения измерений методом атомной абсорбции в холодном паре,

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 - 4.

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95 для выполнения измерений массовой концентрации растворенных форм ртути с предварительным концентрированием пробы

Диапазон измерений массовой концентрации ртути X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
От 0,010 до 0,040 включ.	0,001 + 0,012 X	0,002	0,002	0,004
Св. 0,040 до 0,100 включ.	0,001 + 0,012 X	0,046 X	0,047 X	0,11 X

Таблица 2 - Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95 для выполнения измерений массовой концентрации растворенной и валовой ртути без концентрирования

Диапазон измерений массовой концентрации X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
От 0,050 до 5,000 включ.	0,001 + 0,012·X	0,012 + 0,017·X	0,004 + 0,030·X	0,021 +0,044·X

Таблица 3 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95 для выполнения измерений массовой концентрации растворенных форм ртути с предварительным концентрированием пробы

Диапазон измерений массовой концентрации ртути X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) R, мг/дм^3
От 0,010 до 0,040 включ.	0,003 + 0,033·X	0,0055
Св. 0,040 до 0,100 включ.	0,003 + 0,033·X	0,13·X

Таблица 4 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95 для выполнения измерений массовой концентрации растворенной и валовой ртути без концентрирования

Диапазон измерений массовой концентрации ртути X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) R, мг/дм^3
От 0,050 до 5,000 включ.	0,003 + 0,033·X	0,033 + 0,047·X

3 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 среднеквадратического отклонения повторяемости, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.479-2008.

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

Дата выдачи свидетельства 10.04.2008 г.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru