ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
(РОСГИДРОМЕТ)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.24.378-
2007

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

Ростов-на-Дону 2007

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ «Гидрохимический институт»

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

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

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 13.03.2007 г.

5 АТТЕСТОВАН ГУ «Гидрохимический институт», свидетельство об аттестации № 29.24-2005 от 31.07.2006 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.378-2007 от 30.03. 2007 г.

7 ВЗАМЕН РД 52.24.378-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой мышьяка в водах инверсионным вольтамперометрическим методом »

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 8
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 проведению измерений 10
10.4 Устранение мешающего влияния органических веществ 11
11 Выполнение измерений 13
11.1 Измерение АС в фоновом электролите 13
11.2 Измерение АС в фоновом электролите с добавками 13
11.3 Измерение АС в пробе 14
11.4 Измерение АС в пробе с добавками 14
12 Вычисление и оформление результатов измерений 14
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 16
13.1 Общие положения 16
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 17
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 17
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 19

Введение

Естественными источниками поступления мышьяка в водную среду являются процессы выщелачивания соединений мышьяка из минералов. Некоторое количество мышьяка поступает из почв, а также в результате разложения растительных и животных организмов. В незагрязненных речных водах мышьяк находится в микрограммовых концентрациях.

В поверхностных водах суши соединения мышьяка находятся в растворенном и взвешенном состоянии. Во взвеси преобладают сорбированные соединения мышьяка. В растворенном состоянии мышьяк встречается в трехвалентной и пятивалентной форме, главным образом в виде анионов $H_2AsO_3^-$ и $H_2AsO_4^-$.

Антропогенное загрязнение водных объектов соединениями мышьяка обусловлено их выносом со сточными водами обогатительных фабрик, кожевенных заводов, предприятий, производящих инсектициды и пестициды.

Мышьяк оказывает токсическое воздействие на гидробионты и человека, поэтому его содержание в поверхностных водах суши нормируется. Предельно допустимая концентрация ПДК растворенных форм мышьяка в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения и рыбохозяйственных водоемов составляет 0,05 мг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

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

Дата введения - 2007-04 -01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации растворенных форм мышьяка в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,01 до 0,1 мг/дм^3 инверсионным вольтамперометрическим методом. При анализе проб воды с массовой концентрацией мышьяка, превышающей 0,1 мг/дм^3, необходимо соответствующее разбавление пробы тридистиллированной водой.

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

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

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

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

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

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

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

Примечание – Ссылки на остальные нормативные документы приведенные 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 таблице 1.

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

Диапазон измерений массовых концентраций мышьяка, 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 10,0 до 100,0 включ.	0,2+0,06·X	0,2+0,12·X	0,7+0,06·X	0,7+0,24·X

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией мышьяка свыше 0,1 мг/дм^3 после соответствующего разбавления погрешность измерения массовой концентрации мышьяка в исходной пробе находят по формуле

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

где $\pm\Delta_1$ - показатель точности измерения массовой концентрации мышьяка в разбавленной пробе, рассчитанный по уравнению таблицы 1;

η - степень разбавления.

Предел обнаружения мышьяка инверсионным вольтамперометрическим методом – 5 мкг/дм^3.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

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

4 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 Полярограф ПУ-1, 5 М2.840.016 ТО.

4.1.2 Миллиамперметр М-54 по ГОСТ 8711-93.

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

4.1.4 Регистрирующий потенциометр ЛКД-4,6 4.115.00.003.016 ПС.

4.1.5 Насыщенные хлорсеребряные электроды (электроды сравнения) типа ЭВЛ-1М3 - 2 шт.

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

4.1.7 Электрод графитовый (рабочий электрод) ГГЭ, тип-IV производства НПВП «ИВА» - 1 шт.

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

4.1.9 Источник постоянного тока, обеспечивающий напряжение до 4 В при силе тока до 0,1 А.

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

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

4.1.12 Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов мышьяка ГСО 7264-96 (далее ГСО).

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

4.1.14 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 0,1 $см^3$ - 1 шт., 1 $см^3$ - 5 шт., 2 $см^3$ - 1 шт., 5 $см^3$ - 2 шт., 10 $см^3$ - 4 шт.

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

4.1.16 Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-87 вместимостью: 100 $см^3$ - 2 шт., 200 $см^3$ - 3 шт., 500 $см^3$ - 3 шт.

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

4.1.18 Мешалка магнитная ММ-3М

4.1.19 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

4.1.20 Устройство для обработки проб воды УФ-облучением типа УФР с комплектом кварцевых пробирок вместимостью не менее 30 $см^3$.

4.1.21 Аппарат для бидистилляции воды стеклянный с пришлифованными соединениями.

4.1.22 Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

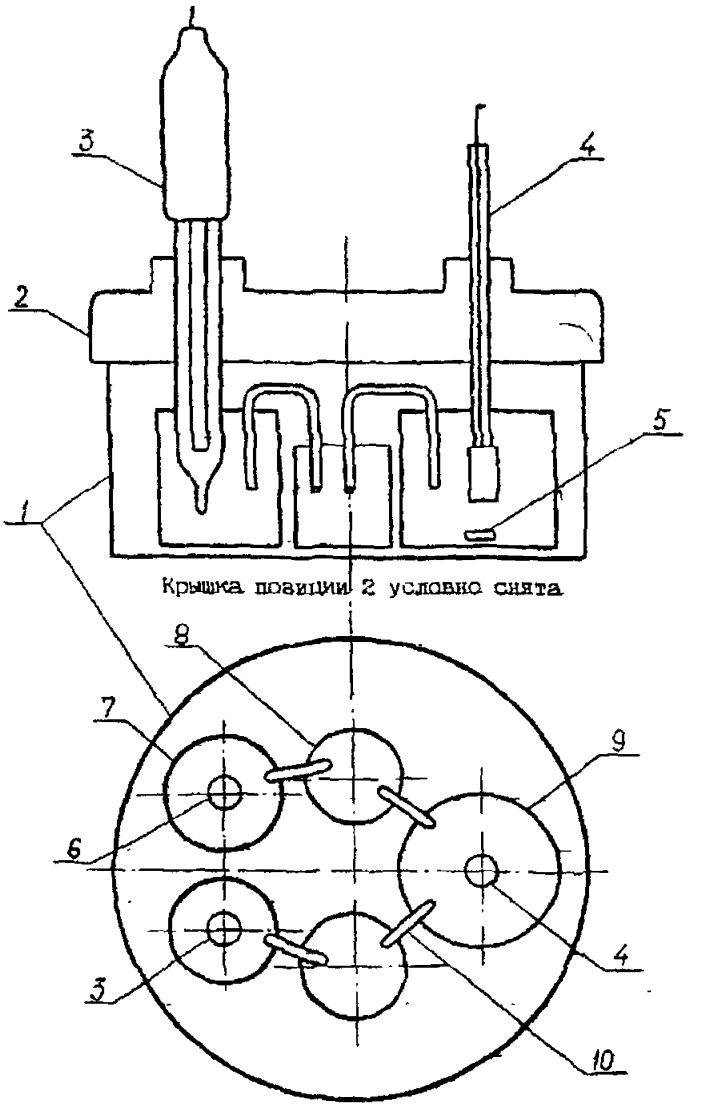
4.1.23 Электрохимическая ячейка закрытого типа, включающая 4 вспомогательных стаканчика, электролитические мостики и кварцевый электролизер вместимостью 20 $см^3$ (рисунок 1).

4.1.24 Тигель из стеклоуглерода вместимостью около 50 см, диаметром 30-40 мм, высотой 40-70 мм.

4.1.25 Электролитический мостик с фильтром Шотта (рисунок 2).

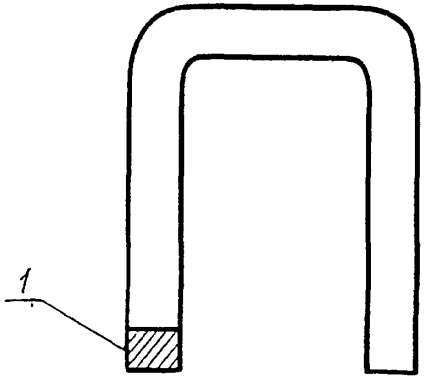
4.1.26 Мешалка магнитная стеклянная (длина 5-7 мм, диаметр 2-3 мм).

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.



1 - стакан ∅ 85 мм; 2 - крышка; 3 - электрод сравнения ЭВЛ-1М3;
4 - электрод рабочий; 5 - мешалка магнитная стеклянная;
6 - электрод вспомогательный платиновый; 7 - стакан ∅м22 мм(2 шт.);
8 - стакан ∅ 18 мм (2 шт.); 9 - стакан ∅ мм30; 10 - мостик (4 шт.).

Рисунок 1 - Электрохимическая ячейка



1 - пористый фильтр (высота 5-6 мм, диаметр - 10 мм)
Рисунок 2 - Электролитический мостик

4.2 Реактивы и материалы

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

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

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

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

4.2.5 Иодид калия по ТУ 6-09-3909-75, ос.ч.

4.2.6 Кислота аскорбиновая фармакопейная.

4.2.7 Этиловый спирт по ТУ 1911-39-09, ректификованный.

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 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 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.1.13 Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026-76.

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

Определение основано на электрохимическом концентрировании ионов As (III) путем восстановления на рабочем электроде с последующей регистрацией величины максимального катодного тока при электрорастворении осадка. Рабочий электрод формируется путем электроосаждения ртути из разбавленных растворов ее соли на поверхности графитового диска площадью 0,03 $см^2$.

Величина аналитического сигнала (АС), регистрируемого при электрорастворении осадка, функционально зависит от концентрации ионов мышьяка в анализируемом растворе.

Определению мешают находящиеся в водах органические соединения природного и антропогенного происхождения, которые связывают As(III) в комплексы различной прочности. Для нахождения суммарного содержания растворенных форм мышьяка следует разрушить эти комплексы, что достигается УФ-облучением подкисленных проб воды.

Определению также мешают ионы меди. При соотношении концентраций As(III):Cu(II) = 1:20 на вольтамперограмме отсутствует волна, характеризующая наличие в исследуемой пробе ионов As(III). Это влияние устраняют электрохимической обработкой проб перед анализом.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации мышьяка в пробах природных вод соблюдают требования безопасности, установленные в государственных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3 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.

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 анализа.

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

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

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1 %-ном

растворе соляной кислоты и двухкратным кипячением в бидистиллированной воде. При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата отбрасывают. Фильтрат подкисляют концентрированной соляной кислотой из расчета 10 $см^3$ на 1 $дм^3$ воды и хранят до анализа в стеклянной посуде.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор нитрата ртути с концентрацией ионов ртути 1 $г/дм^3$

В мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, содержащую 50 $см^3$ тридистил-лированной воды количественно переносят 0,4270 г нитрата ртути ($Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$) и 0,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят не более 6 мес.

10.1.2 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.

10.1.3 Раствор соляной кислоты, 4,5 %-ный

К 200 $см^3$ тридистиллированной воды добавляют 25 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Хранят в плотно закрытой посуде.

10.1.4 Иодид калия, насыщенный раствор

В 100 $см^3$ тридистиллированной воды растворяют 144,5 г иодида калия. Хранят в склянке из темного стекла не более 1 мес.

10.1.5 Раствор аскорбиновой кислоты, 2 %-ный

В 25 $см^3$ тридистиллированной воды растворяют 0,5 г аскорбиновой кислоты. Хранят в склянке из темного стекла не более 7 дней.

10.1.6 Раствор гидроксида натрия, 25 %-ный

В 150 $см^3$ тридистиллированной воды растворяют 50 г гидроксида натрия. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

10.1.7 Раствор гидроксида натрия, 10 %-ный

В 50 $см^3$ тридистиллированной воды растворяют 5 г гидроксида натрия. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

10.1.8 Раствор гидроксида натрия, 4 %-ный

В 200 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 8 г гидроксида натрия. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

10.1.9 Раствор перманганата калия, 10 %

В 90 $см^3$ 4 %-ного раствора гидроксида натрия растворяют 10 г перманганата калия. Хранят в склянке из темного стекла не более 1 мес.

10.1.10 Бидистиллированная вода

В стеклянную колбу аппарата для получения бидистиллята 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 получения бидистиллированной воды и перегоняют. Хранят не более 5 дней в полиэтиленовой посуде.

10.1.12 Насыщенный раствор хлорида калия

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

10.2 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы, аттестованные по процедуре приготовления, готовят из ГСО путем разбавление исходного раствора в соответствии с инструкцией по его применению.

Массовая концентрация ионов мышьяка в рабочем градуировочном растворе должна составлять 1 $мг/дм^3$.

Для градуировочных растворов погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 2 % относительно приписанного значения массовой концентрации мышьяка.

10.3 Требования к проведению измерений

10.3.1 Для создания ртутно-графитового электрода (РГЭ) в режиме in situ осаждают ртуть на графитовом электроде при потенциале, равном минус 0,9 В.

10.3.2 Ионы As(III) концентрируют на РГЭ при потенциале от минус 0,30 до минус 0,40 В. АС регистрируют при катодной развертке потенциала. Потенциал максимума катодного тока электрорастворения

осадка равен (минус 0,56±0,02) В. Амплитуда развертки составляет 0,53 В.

10.3.3 Чистоту применяемой посуды и реактивов контролируют проведением измерения АС фонового электролита (холостой опыт). Оптимальными являются такое качество реактивов и чистота посуды, когда обеспечивается АС фонового электролита, равный или близкий к нулю. В противном случае устанавливают причину загрязнения и устраняют ее.

10.3.4 Для получения достоверного результата регистрируют не менее 3 измерений АС электрохимического растворения мышьяка и для одной точки графика берут среднее значение АС.

10.3.5 После каждого измерения АС необходимо отполировать торец электрода о фильтровальную бумагу и смочить его в этиловом спирте.

10.3.6 Измерения АС фонового электролита, исследуемой пробы и пробы с добавками проводят при одной и той же чувствительности потенциометра.

10.4 Устранение мешающего влияния органических веществ

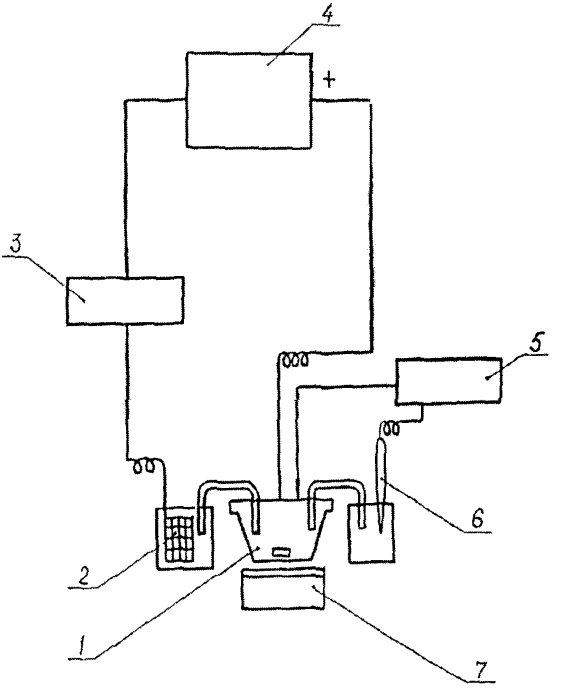
10.4.1 Разрушение органической матрицы пробы УФ-облучением

В кварцевую пробирку устройства для УФ-облучения помещают 20 $см^3$ анализируемой воды, подготовленной в соответствии с 10.9, и включают лампу. Время облучения проб для каждого водного объекта устанавливают индивидуально. Для этого пробу облучают в течение 0,5; 1; 2; 3 ч, определяют в серии проб содержание мышьяка и останавливаются на минимальном времени, при котором содержание мышьяка не увеличивается.

10.4.2 Электрохимическое разрушение органической матрицы пробы

Собирают установку для проведения электролиза в соответствии с рисунком 3.

В тигель из стеклоуглерода помещают 10 $см^3$ анализируемой пробы приливают 1,5 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:1. Вспомогательный электрод и электрод сравнения помещают во вспомогательные емкости, заполненные 4,5 %-ным раствором соляной кислоты. Проводят стадию анодной поляризации тигля при потенциале +1,3 В в течение 15 мин при интенсивном перемешивании раствора.



1 - рабочий электрод (тигель из стеклоуглерода);
2 – вспомогательный электрод (платиновая сетка);
3 - миллиамперметр; 4 -источник постоянного тока; 5 - вольтметр;
6 - электрод сравнения; 7 – магнитная мешалка.

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

Добавляют в обрабатываемую пробу 0,3 $см^3$ раствора нитрата ртути, после чего в течение 15 мин тигель катодно поляризуют при потенциале минус 1,1 В в перемешиваемом растворе.

10.4.3 Переносят в кварцевый электролизер электрохимической ячейки 10 $см^3$ анализируемой воды, подвергшейся УФ-излучению, или весь раствор из тигля после электролиза, вносят 3,5 $см^3$ раствора соля-

ной кислоты 1:1, 0,4 см^3 раствора аскорбиновой кислоты, 1 см^3 насыщенного раствора иодида калия и 0,3 см^3 раствора нитрата ртути. Доводят объем раствора тридистиллированной водой до 20 см^3 и проводят определение согласно 11.3.

11 Выполнение измерений

11.1 Измерение АС в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помешают 13,3 см^3 тридистиллированной воды, приливают 5,0 см^3 раствора соляной кислоты 1:1, 0,4 см^3 раствора аскорбиновой кислоты, 1 см^3 насыщенного раствора иодида калия и 0,3 см^3 раствора нитрата ртути.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики ячейки заполняют 4,5 %-ным раствором соляной кислоты. Графитовый электрод, механически очищенный о фильтровальную бумагу и смоченный в этиловом спирте, опускают в электролизер. Насыщенный хлорсеребряный и платиновый электроды, служащие электродом сравнения и вспомогательным, опускают во вспомогательные емкости. Электролизер и вспомогательные емкости соединяют электролитическими мостиками.

На полярографе ПУ-1 устанавливают следующие режимы: диапазон тока 0,5х10, дифференцирование +10, вид полярографии - постоянно-токовая, амплитуда развертки 0,53 В, скорость развертки потенциала 30 мВ/с.

Проводят электролиз при перемешивании раствора и потенциале 0,9 В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода в течение 1 мин, затем при потенциале от минус 0,30 В до минус 0,40 В включительно в течение 3 мин. После успокоения раствора в течение 30 с регистрируют АС фонового электролита в стадии электрорастворения.

11.2 Измерение АС в фоновом электролите с добавками

В электролизер последовательно вводят две добавки по 0,1 см^3 градуировочного раствора с концентрацией As(III) 0,5 мкг/см^3. Последовательно регистрируют величину АС каждого анализируемого рас-

твора 3 раза в условиях, аналогичных 11.1. Для расчета используют среднее значение трех измерений АС.

Выполнение процедур, описанных в 11.1 и 11.2, осуществляют при замене раствора одного или более реактивов, используемых в определении.

11.3 Измерение АС в пробе

Пробу, подготовленную в соответствии с 10.4, помещают в электролизер электрохимической ячейки. Для полного восстановления As(V) до As(III) раствор в ячейке перемешивают 15-20 мин и выполняют измерения АС согласно 11.1.

11.4 Измерение АС в пробе с добавками

В электролизер последовательно вводят две добавки по 0,1 $см^3$ градуировочного раствора с концентрацией As(III) 1 $мкг/см^3$. Последовательно регистрируют величину АС каждого анализируемого раствора 3 раза в условиях аналогичных 11.1. Для расчета используют среднее значение трех измерений АС.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Для расчета концентраций мышьяка в фоновом электролите и анализируемой пробе строят графики зависимости величины АС от концентрации введенного в электролизер рабочего раствора As(III).

По оси абсцисс откладывают концентрации As(III) в электролизере в соответствии с величиной введенных в него добавок рабочего раствора в $мкг/дм^3$, а по оси ординат - величину АС в мм, соответствующую фоновому электролиту, фоновому электролиту с первой и второй добавками мышьяка; пробе воды и пробе с первой и второй добавками мышьяка (рисунок 4).

Концентрация мышьяка в фоновом электролите $С_ф$, $мкг/дм^3$, соответствует величине отрезка "$С_ф$", найденного из графика зависимости АС от концентрации введенного в электролизер градуировочного раствора As(III).

Из полученных зависимостей находят графически величину отрезков "$С_{пр}$", отсекаемых на оси абсцисс и характеризующих содержание мышьяка в анализируемых растворах.

Концентрацию мышьяка в анализируемой пробе X, мкг/дм^3, вычисляют по формуле

$$X = 2 \cdot C_{пр} - C_{ф}, \quad (2)$$

где 2 - коэффициент, учитывающий разбавление проб;

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

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (6)$$

где $\bar{X}$ - среднее арифметическое значение трех результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r (3,31 σ_r). При превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 13.2 ;

$\pm \Delta$ - характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации ионов мышьяка (таблица 1).

Численные значения результата измерений должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

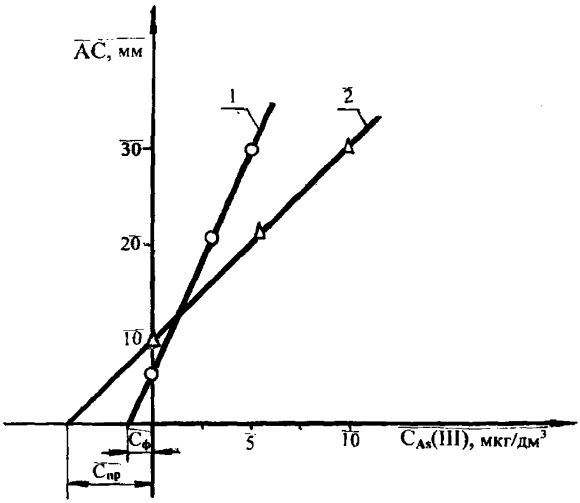
12.4 Допустимо представлять результат в виде

$$\bar{X} \pm \Delta_л \ (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \quad (7)$$

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

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

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



1 – фоновый электролит, 2 – анализируемая проба

Рисунок 4 - Зависимость аналитического сигнала от концентрации As (III) в растворе электрохимической ячейки

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1 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, внутрилабораторной прецизионности, 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 три части, и выполняют анализ в соответствии с разделом 11.

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

$$r_к = | X_{max} - X_{min} |, \quad (8)$$

где X_{max}, X_{min} – максимальный и минимальный результаты контрольных измерений массовой концентрации мышьяка, мг/дм^3.

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

$$r_п = 3{,}31\ \sigma_r, \quad (9)$$

где σ_r - показатель повторяемости методики, мг/дм^3 (таблица 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п \quad (10)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (10) выполняют еще три измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным $4{,}03 \cdot \sigma_r$. 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 Оперативный 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

$$К_к = | \overline{X}' - \overline{X} - C |, \quad (11)$$

где $\overline{X}'$ – среднее арифметическое результатов контрольных измерений массовой концентрации мышьяка в пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

$\overline{X}$ – среднее арифметическое результатов измерений массовой концентрации мышьяка в рабочей пробе, мг/дм^3;

С – величина добавки, мг/дм^3.

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

$$K = \sqrt{(\Delta_{лх'})^2 + (\Delta_{лх})^2}, \quad (12)$$

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

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

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

13.3.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \leq K, \quad (13)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (13) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (13), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

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

$$R = 2{,}77\sigma_R \qquad (14)$$

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.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

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

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений **№ 29.24 -2005**

Методика выполнения измерений массовой концентрации мышьяка в водах инверсионным вольтамперометрическим методом,

разработанная Государственным учреждением «Гидрохимический институт» (ГУ «ГХИ»)

и регламентированная РД 52.24.378-2007. Массовая концентрация мышьяка в водах. Методика выполнения измерений инверсионным вольтамперометрическим методом,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

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

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

Диапазон измерений массовой концентрации мышьяка 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 10,0 до 100,0 включ.	0,2+0,06·X	0,2+0,12·X	0,7+0,06·X	0,7+0,24·X

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

Диапазон измерений массовой концентрации мышьяка X, мкг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мг/дм^3
От 10,0 до 100,0 включ.	0,55+0,17·X	0,55+0,33·X

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- 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, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

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

Дата выдачи свидетельства 31.07.2006 г.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru