ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ (РОСГИДРОМЕТ)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.371-2007

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МЕДИ, СВИНЦА И КАДМИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ. 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. Морозова

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

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 26.01.2007 г.

5 АТТЕСТОВАН ГУ «Гидрохимический институт», свидетельство об аттестации № 20.24-2005 от 15.11.2005 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.371-2007 от 14.02.2007 г.

7 ВЗАМЕН РД 52.24.371-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации меди, свинца и кадмия в поверхностных водах суши 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 5
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 5
4.2 Реактивы и материалы 8
5 Метод измерений 9
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 10
7 Требования к квалификации операторов 10
10.1 Приготовление растворов и реактивов 11
10.2 Приготовление градуировочных растворов 12
10.3 Требования к проведению измерений 16
10.4 Устранение мешающего влияния органических веществ 17
11 Выполнение измерений 17
11.1 Выполнение измерений массовых концентраций меди, свинца и кадмия с использованием анализатора типа ИВА-3 из одной пробы 17
11.1.1 Измерение АС меди и свинца в фоновом электролите 17
11.1.3 Измерение АС кадмия в фоновом электролите 19
11.1.4 Измерение АС кадмия в пробе 19
11.2 Выполнение измерений массовой концентрации меди, свинца и кадмия с использованием анализатора ИВА-3 в отдельных пробах 20
11.2.1 Измерение АС в фоновом электролите 20
11.2.2 Измерение АС меди, свинца или кадмия в пробах 21
11.3 Выполнение измерений массовой концентрации меди с использованием полярографа ПУ-1 21
11.3.1 Измерение АС в фоновом электролите 21
11.3.2 Измерение АС в пробе 22
11.4 Выполнение измерений массовой концентрации свинца с использованием полярографа ПУ-1 22
11.4.1 Измерение АС в фоновом электролите 22
11.4.2 Измерение АС в пробе 22
11.5 Выполнение измерений массовой концентрации кадмия с использованием полярографа ПУ-1 23
11.5.1 Измерение АС в фоновом электролите 23

11.5.2 Измерение АС в пробе 23
12 Вычисление и оформление результатов измерений 24
12.1 Вычисление результатов измерений массовой концентрации меди и свинца 24
12.2 Вычисление результатов измерений массовой концентрации кадмия 26
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 28
13.1 Общие положения 28
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 29
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 30
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 31

Введение

Присутствие меди, свинца и кадмия в водной среде обусловлено их поступлением вследствие выщелачивания горных пород и почв, а также со сточными водами предприятий горнодобывающей, металлургической и химической промышленности. В незагрязненных речных и озерных водах содержание меди и свинца обычно меньше 10 мкг/дм^3, кадмий, как правило, присутствует в низких концентрациях - доли и единицы микрограммов в кубическом дециметре.

В поверхностных водах суши соединения свинца и кадмия находятся в растворенном и взвешенном состоянии. В состав взвеси входят, как правило, сорбированные формы. В растворенном состоянии свинец и кадмий существуют в ионной форме, а также в виде неорганических и органических комплексов. В кислых водах преобладающей является наиболее токсичная ионная форма кадмия.

Соединения меди присутствуют в водах в растворенном, взвешенном и коллоидном состояниях. Растворенные формы меди представлены гидроксо-ионными формами и комплексными соединениями с неорганическими и органическими лигандами. В окрашенных водах практически вся растворенная медь входит в состав комплексов с гумусовыми веществами.

Повышенные содержания меди, свинца и кадмия оказывают токсическое воздействие на гидробионты и человека. В связи с этим их содержание в поверхностных водах суши нормируется. Предельно-допустимая концентрация (ПДК) растворенных форм меди, свинца и кадмия в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения составляет соответственно 1, 0,03 и 0,001 мг/дм^3, рыбохозяйственных водоемов - 0,001, 0,006 и 0,005 мг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МЕДИ, СВИНЦА И КАДМИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ. 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 меди, свинца и кадмия в пробах поверхностных вод суши в диапазонах от 0,5 до 30,0 мкг/дм^3, от 2,0 до 25,0 мкг/дм^3, от 0,1 до 10,0 мкг/дм^3 соответственно при выполнении измерений на анализаторе типа ИВА-3, и в диапазонах от 2,0 до 30,0 мкг/дм^3, от 2,0 до 20,0 мкг/дм^3, от 0,1 до 3,0 мкг/дм^3 соответственно при выполнении измерений на полярографе ПУ-1 инверсионным вольтамперометрическим методом.

При более высоких концентрациях определяемых металлов необходимо 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, 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 таблице 1.

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

Металл	Диапазон измерений массовых концентраций 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 ИВА-3 (из одной пробы)					
Медь	От 1,0 до 25,0 включ.	0,2+0,045 X	0,3+0,087 X	0,2+0,056 X	0,7+0,18 X
	Св.25,0 до 30,0 включ.	1,4	2,4	1,8	5,3

Металл	Диапазон измерений массовых концентраций 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
Свинец	Св. 2,0 до 7,0 включ.	0,1+0,07 X	0,2+0,12 X	0,8	0,6+0,22 X
	Св.7,0 до 12,0 включ.	0,1+0,07 X	0,2+0,12 X	1,1	0,6+0,22 X
	Св.12,0 до 25,0 включ.	0,9	1,6	1,1	3,4
Кадмий	От 0,5 до 4,0 включ.	0,1+0,1 X	0,1+0,17 X	0,10 X	0,1+0,35 X
	св.4,0 до 10,0 включ	0,4	0,7	0,6	1,5
Измерение с использованием анализатора ИВА-3 (в отдельной пробе)					
Медь	От 0,5 до 30,0 включ.	0,1+0,035 X	0,1+0,059 X	0,03 X	0,21+0,12 X
Свинец	От 2,0 до 4,0 включ.	0,1	0,1	0,2	0,2+0,09 X
	Св.4,0 до 12,0 включ.	0,03 X	0,056 X	0,5	0,2+0,09 X
Кадмий	От 0,10 до 3,00 включ.	0,04 X	0,068 X	0,033 X	0,14 X
	Св.3,00 до 5,00 включ.	0,04 X	0,068 X	0,48	0,48+0,13 X

Металл	Диапазон измерений массовых концентраций 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 полярографа ПУ-1					
Медь	От 2,0 до 30,0 включ.	0,2+0,035 X	0,4+0,058 X	0,24+0,041 X	0,8+0,12 X
Свинец	От 2,0 до 10,0 включ.	0,2+0,051 X	0,3+0,092 X	0,2+0,059 X	0,7+0,19 X
	Св.10,0 до 14,0 включ.	0,6	1,0	0,8	2,6
	Св.14,0 до 20,0 включ.	0,6	1,0	0,16 X	3,0
Кадмий	От 0,10 до 0,30 включ.	0,01+0,03 X	0,01+0,048 X	0,02	0,04
	Св.0,30 до 1,00 включ.	0,01+0,03 X	0,01+0,048 X	-0,02+0,16 X	0,04+0,12 X
	Св.1,00 до 3,00 включ.	0,01+0,03 X	0,01+0,048 X	0,13	0,04+0,12 X

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией металлов свыше указанных в таблице 1 после соответствующего разбавления погрешность измерения массовой концентрации металла в исходной пробе $\pm\Delta$ находят по формуле

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

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

η - степень разбавления.

Пределы обнаружения при выполнении измерений из одной пробы для меди и свинца составляют 1 мкг/дм^3, кадмия – 0,03 мкг/дм^3. При выполнении измерений в отдельных пробах пределы обнаружения составляют для меди, свинца – 0,5 мкг/дм^3 (анализатор ИВА-3) и 1 мкг/дм^3 (ПУ-1), для кадмия – 0,05 мкг/дм^3.

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 Инверсионный вольтамперометрический анализатор типа ИВА-3 или полярограф ПУ-1 5М2.840.016 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 64.115.00.003.016 ПС.

4.1.5 Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов меди ГСО 7255-96 - 1 шт.

4.1.6 Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов свинца (II) ГСО 7252-96 - 1 шт.

4.1.7 Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов кадмия ГСО 6690-93÷6692-93 - 1 шт.

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

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

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

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

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

4.1.13 Секундомер по ГОСТ 8.423-81.

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

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

4.1.16 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 $см^3$ - 1 шт., 100 $см^3$ - 8 шт., 200 $см^3$ - 1 шт., 250 $см^3$ - 1 шт., 1000 $см^3$ - 2 шт.

4.1.17 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 0,1 $см^3$ - 7 шт., 0,2 $см^3$ - 5 шт., 1 $см^3$ - 12 шт., 2 $см^3$ - 4 шт., 5 $см^3$ - 5 шт., 10 $см^3$ - 7 шт.

4.1.18 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 10 $см^3$ - 4 шт.

4.1.19 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ - 3 шт., 50 $см^3$ - 2 шт., 100 $см^3$ - 1 шт., 250 $см^3$ - 1 шт.

4.1.20 Стаканы В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-83 вместимостью: 50 $см^3$ - 2 шт., 100 $см^3$ - 1 шт., 250 $см^3$ - 2 шт., 500 $см^3$ - 4 шт.

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

4.1.22 Мешалка магнитная ММ-3М - 1шт.

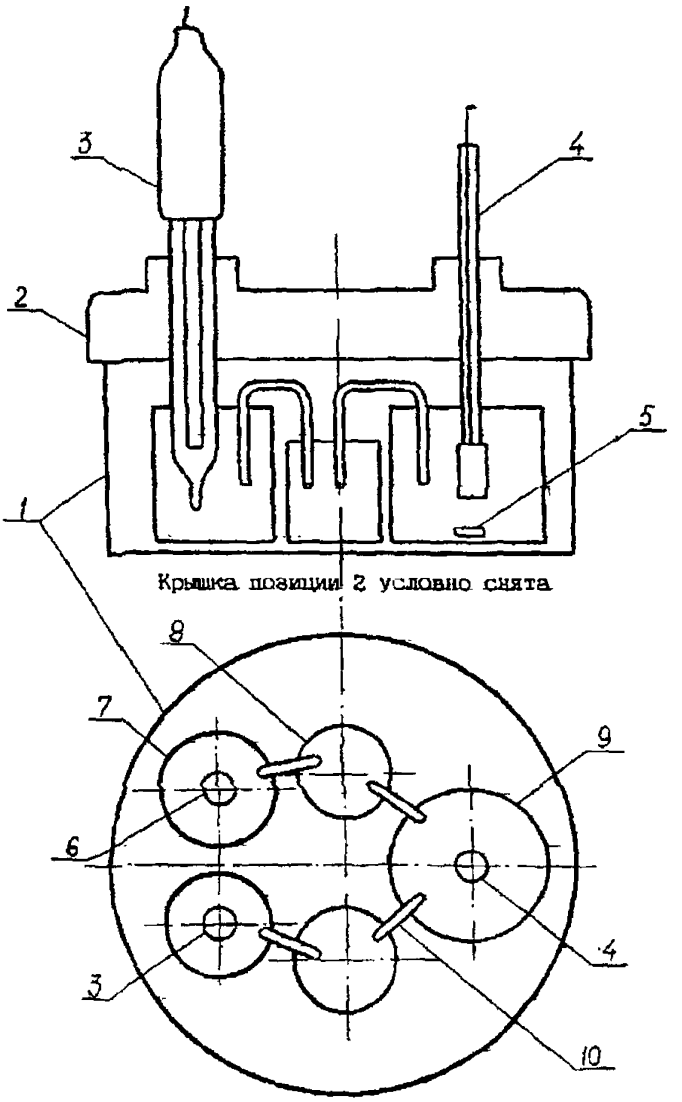
4.1.23 Перемешивающий элемент в стеклянной оболочке (длина 5-7 мм, диаметр 2-3 мм).

4.1.24 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

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

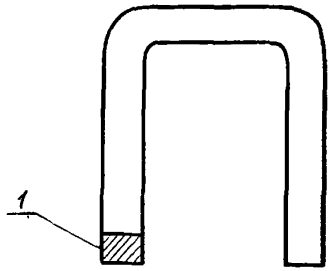
4.1.26 Аппарат для бидистилляции воды стеклянный с пришлифованными соединениями.

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



1 - стакан ∅ 85 мм; 2 - крышка; 3 - электрод сравнения ЭВЛ-1М3;
4 - электрод рабочий ЭГИ-01; 5 - мешалка магнитная стеклянная;
6 - электрод вспомогательный платиновый; 7 – стакан ∅ 22 мм (2 шт.);
8 - стакан ∅ 18 мм (2 шт.); 9 - стакан ∅ 30 мм; 10 - мостик (4 шт.).

Рисунок 1 - Электрохимическая ячейка



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

Рисунок 2 - Электролитический мостик с пористым фильтром

4.1.28 Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

4.1.29 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.30 Тигель из стеклоуглерода вместимостью около 50 $см^3$, диаметром 30-40 мм, высотой 40-70 мм.

4.1.31 Электролитический мостик с пористым стеклянным фильтром (рисунок 2).

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

При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

4.2.1 Медь металлическая марки М-ООк по ГОСТ 859-2001.

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

4.2.3 Кадмий сернокислый (сульфат кадмия по) ГОСТ 4456-75, х.ч.

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

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

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

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

4.2.8 Водорода пероксид по ГОСТ 10929-76, х.ч.

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

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

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

4.2.12 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.13 Вода бидистиллированная.

4.2.14 Вода тридистиллированная.

4.2.15 Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

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

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

5 Метод измерений

Определение основано на электрохимическом концентрировании меди, свинца и кадмия путем восстановления ионов Cu(II), Pb(II) и Cd(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 меди, свинца и кадмия 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 меди, свинца и кадмия в пробах природных 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-му, 2-му и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных ПДК в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Вреднодействующие 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

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.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы. Пробы 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 бидистиллированной воде. Первые порции фильтрата отбрасывают. Фильтрат подкисляют концентрированной соляной кислотой из расчета 5 $см^3$ на 1 $дм^3$ воды и хранят до анализа в полиэтиленовой 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 $см^3$ тридистиллированной 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, 0,3 %-ный

К 250 $см^3$ тридистиллированной воды добавляют 2,5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Хранят в плотно закрытой посуде.

10.1.4 Раствор серной кислоты, 1:5

К 50 $см^3$ тридистиллированной воды добавляют при перемешивании 10 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Хранят в плотно закрытой посуде.

10.1.5 Раствор пероксида водорода, 3 %-ный

К 10 $см^3$ тридистиллированной воды добавляют 1 $см^3$ пероксида водорода. Раствор готовят в день использования.

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, 4 %-ный

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

10.1.8 Раствор перманганата калия, 10 %-ный

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

10.1.9 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.

10.1.10 Тридистиллированная вода

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

10.1.11 Насыщенный раствор хлорида калия

В 200 $см^3$ тридистиллированной воды, нагретой до 50-60 °С растворяют 60 г хлорида калия. Раствор охлаждают и отделяют от осадка декантацией.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 *Общие указания*

10.2.1.1 Градуировочные растворы Cu(II) готовят из стандартного образца ионов меди или из металлической меди.

При использовании стандартного образца производят разбавление исходного раствора в соответствии с инструкцией по его применению. Массовая концентрация ионов меди в рабочих градуировочных растворах должна составлять 0,02 $мг/дм^3$, 0,1 $мг/дм^3$ и 0,2 $мг/дм^3$.

Приготовление градуировочных растворов из металлической меди выполняют в соответствии с 10.2.2.

10.2.1.2 Градуировочные растворы Pb(II) готовят из стандартного образца ионов свинца или из нитрата свинца.

При использовании стандартного образца производят разбавление исходного раствора в соответствии с инструкцией по его применению. Массовая концентрация ионов свинца в рабочих градуировочных растворах должна составлять 0,05 $мг/дм^3$ и 0,1 $мг/дм^3$.

Приготовление градуировочных растворов из нитрата свинца выполняют в соответствии с 10.2.3.

Градуировочные растворы Cd(II) готовят из стандартного образца ионов кадмия или из сульфата кадмия.

При использовании стандартного образца производят разбавление исходного раствора в соответствии с инструкцией по его применению. Массовая концентрация ионов кадмия в рабочих градуировочных растворах должна составлять 0,02 мг/дм^3 и 0,1 мг/дм^3.

Приготовление градуировочных растворов из сульфата кадмия выполняют в соответствии с 10.2.4.

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

10.2.2 Приготовление градуировочных растворов меди

10.2.2.1 Основной раствор сульфата меди с массовой концентрацией ионов меди 1000 мг/дм^3

В 12 см^3 раствора серной кислоты (см 10.1.4) растворяют при нагревании 1,000 г металлической меди, добавляя по каплям 3 %-ный раствор пероксида водорода. Затем добавляют к раствору около 50 см^3 тридистиллированной воды и кипятят 10 мин для разрушения избытка пероксида водорода. После охлаждения раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят его объем до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в плотно закрытой склянке не более 6 мес.

10.2.2.2 Промежуточный раствор сульфата меди с массовой концентрацией ионов меди 10 мг/дм^3

Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 1,0 см^3 основного раствора сульфата меди (см. 10.2.2.1), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят не более 1 мес.

10.2.2.3 Рабочий раствор сульфата меди с массовой концентрацией ионов меди 0,2 мг/дм^3 (0,2 мкг/см^3)

Пипеткой вместимостью 2 см^3 отбирают 2,0 см^3 промежуточного раствора сульфата меди (10.2.2.2), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

10.2.2.4 Рабочий раствор сульфата меди с массовой концентрацией ионов меди 0,1 мг/дм^3 (0,1 мкг/см^3).

Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 1,0 см^3 промежуточного раствора сульфата меди (см. 10.2.2.3), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

10.2.2.5 Рабочий раствор сульфата меди с массовой концентрацией ионов меди 0,02 мг/дм^3 (0,02 мкг/см^3)

Пипеткой вместимостью 10,0 см^3 отбирают 10 см^3 рабочего раствора сульфата меди с концентрацией 0,2 мкг/см^3 (см. 10.2.2.4), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

10.2.3 Приготовление градуировочных растворов свинца

10.2.3.1 Основной раствор нитрата свинца с массовой концентрацией ионов свинца 1000 мг/дм^3

В 30 см^3 тридистиллированной воды, содержащей 2 см^3 концентрированной азотной кислоты растворяют 1,600 г нитрата свинца, предварительно высушенного в сушильном шкафу до постоянного веса при 100-105 °С, и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3. Объем раствора доводят до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в плотно закрытой склянке не более 6 мес.

10.2.3.2 Промежуточный раствор нитрата свинца с массовой концентрацией ионов свинца 10 мг/дм^3

Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 1,0 см^3 основного раствора нитрата свинца (см. 10.2.3.1), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, содержащую 0,5 см^3 концентрированной азотной кислоты, и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в плотно закрытой склянке не более 1 мес.

10.2.3.3 Рабочий раствор нитрата свинца с массовой концентрацией ионов свинца 0,1 мг/дм^3 (0,1 мкг/см^3)

Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 1,0 см^3 промежуточного раствора нитрата свинца (см. 10.2.3.2), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

10.2.3.4 Рабочий раствор нитрата свинца с массовой концентрацией ионов свинца 0,05 мг/дм^3 (0,05 мкг/см^3)

Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 1,0 см^3 промежуточного раствора нитрата свинца (см. 10.2.3.3), помещают в мерную колбу вместимостью 200 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

10.2.4 Приготовление градуировочных растворов кадмия

10.2.4.1 Основной раствор сульфата кадмия с массовой концентрацией ионов кадмия 1000 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3, содержащую 50 см^3 тридистиллированной воды и 0,5 см^3 концентрированной серной кислоты, количественно переносят 2,2810 г сульфата кадмия и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в плотно закрытой склянке не более 6 мес.

10.2.4.2 Промежуточный раствор сульфата кадмия с массовой концентрацией ионов кадмия 100 мг/дм^3

Пипеткой вместимостью 10 см^3 отбирают 10,0 см^3 основного раствора сульфата кадмия (см. 10.2.4.1), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят не более 1 мес.

10.2.4.3 Промежуточный раствор сульфата кадмия с массовой концентрацией ионов кадмия 1 мг/дм^3

Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 1,0 см^3 промежуточного раствора сульфата кадмия (см. 10.2.4.2), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят не более 7 дней.

10.2.4.4 Рабочий раствор сульфата кадмия с массовой концентрацией ионов кадмия 0,1 мг/дм^3 (0,1 мкг/см^3)

Пипеткой вместимостью 10 см^3 отбирают 10,0 см^3 промежуточного раствора сульфата кадмия (см. 10.2.4.3), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят об-ем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

10.2.4.5 Рабочий раствор сульфата кадмия с массовой концентрацией ионов кадмия 0,02 мг/дм^3 (0,02 мкг/см^3)

Пипеткой вместимостью 10 см^3 отбирают 10,0 см^3 рабочего раствора сульфата кадмия (см. 10.2.4.4), помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

10.3 Требования к проведению измерений

10.3.1 Программой работы полуавтоматического анализатора ИВА-3 предусмотрена электрохимическая регенерация поверхности рабочего электрода в цикле измерения для одной пробы.

10.3.2 Включение рабочего электрода в работу и введение пробы и добавок производят при работе анализатора ИВА-3 в режиме регенерации с целью устранения помех в результате неконтролируемого выдерживания электрода при постоянном потенциале.

10.3.3 Чистоту применяемой посуды и реактивов контролируют проведением измерения АС фонового электролита (холостой опыт). Величина АС холостого опыта должна быть не более половины АС анализируемой пробы. 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.

10.3.4 При работе на полярографе ПУ-1 регенерацию поверхности рабочего электрода после измерения АС проводят следующим образом. Устанавливают на полярографе время задержки потенциала 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 необходима выдержка электролита без перемешивания в течение 30 с.

Независимо от используемого прибора 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 АС и точность измерений.

10.3.5 При регистрации АС электрохимического растворения меди, свинца и кадмия необходимо загрублять чувствительность регистрирующего потенциометра по оси ординат всякий раз, когда величина АС пробы превысит 45-50 мм. Все измерения для одной пробы проводят при одинаковой чувствительности потенциометра.

10.3.6 Для получения достоверного результата регистрируют не менее 3 измерений АС электрохимического растворения меди, свинца и кадмия и для одной точки графика берут среднее значение АС.

10.4 Устранение мешающего влияния органических веществ

10.4.1 Определению мешают находящиеся в поверхностных водах органические соединения природного и антропогенного происхождения, которые связывают Cu(II), Pb(II) и Cd(II) в комплексы различной прочности. Для устранения этих мешающих влияний разрушают органическую матрицу пробы электрохимически или УФ-облучением.

10.4.2 Для разрушения органической матрицы пробы УФ-облучением берут 20 $см^3$ анализируемой воды, подготовленной в соответствии с разделом 9, помещают в кварцевую пробирку устройства для УФ-облучения 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 меди, свинца и кадмия и останавливаются на минимальном времени, при котором их содержание не увеличивается.

10.4.3 Для электрохимического разрушения органической матрицы пробы собирают установку для проведения электролиза в соответствии с рисунком 3.

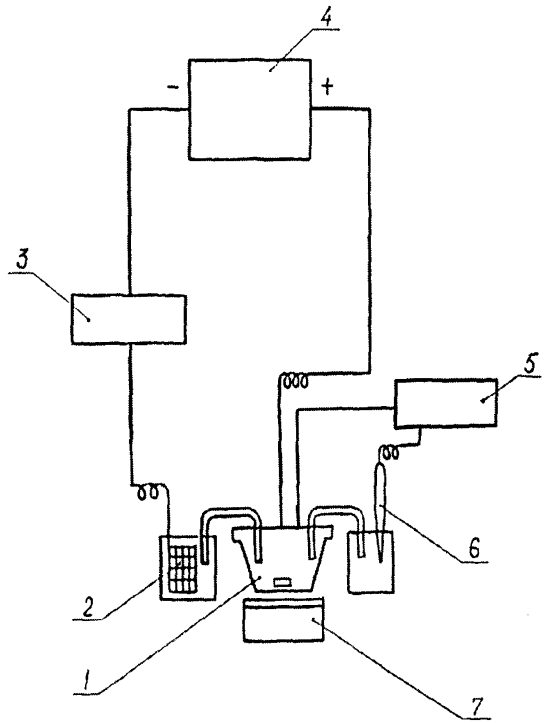
В стакан вместимостью 50 $см^3$ вносят 2,5 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:1, 2,0 $см^3$ 25 %-ного раствора гидроксида натрия и 15,5 $см^3$ анализируемой пробы воды. Измеряют pH полученного раствора (pH должен составлять 2-3) и в случае необходимости корректируют его. Раствор помещают в стекло-углеродный тигель установки, включают магнитную мешалку и проводят электролиз раствора в течение 15-20 мин при потенциале от плюс 1,4 до плюс1,5 В включительно и токе в цепи 10-40 mA.

11 Выполнение измерений

11.1 Выполнение измерений массовых концентраций меди, свинца и кадмия с использованием анализатора типа ИВА-3 из одной пробы

11.1.1 Измерение АС меди и свинца в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 8,8 $см^3$ 0,3 %-ного раствора соляной кислоты и 0,2 $см^3$ раствора нитрата ртути.



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

Вспомогательные емкости и электролитические мостики ячейки заполняют 0,3 %-ным раствором соляной кислоты. Графитовый электрод, механически очищенный на фильтровальной бумаге, опускают в электролизер. Платиновый и насыщенный хлорсеребряный электроды, служащие вспомогательным и электродом сравнения, опускают во вспомогательные емкости. Электролизер и вспомогательные емкости соединяют электролитическими мостиками.

Проводят электролиз при потенциале -1,0 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. Для расчетов используют среднее значение 3-х измерений АС.

11.1.2 Измерение АС меди и свинца в пробе

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят последовательно 1,0 $см^3$ анализируемой пробы, обработанной в соответствии с 10.4.2 или 10.4.3, и две добавки градуировочных растворов Cu(II) и Pb(II) в соответствии с рекомендациями таблицы 2. Последовательно регистрируют величину АС каждого анализируемого раствора 3 раза в условиях, аналогичных 11.1.1.

11.1.3 Измерение АС кадмия в фоновом электролите

За величину АС кадмия в фоновом электролите принимают его значение, измеренное в соответствии с 11.1.2 (одновременно с измерением АС меди и свинца со второй добавкой).

11.1.4 Измерение АС кадмия в пробе

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят последовательно 4,0 $см^3$ анализируемой пробы, обработанной в соответствии с 10.4.2 или 10.4.3, и две добавки градуировочного раствора Cd(II) в соответствии с рекомендациями таблицы 3.

Последовательно регистрируют величину АС каждого анализируемого раствора (пробы, пробы с первой и со второй добавками) 3 раза в условиях, аналогичных 11.1.1. Для расчетов используют среднее значение трех измерений АС.

Таблица 2 - Рекомендуемые объемы градуировочных растворов меди, свинца и кадмия (при определении кадмия в отдельной пробе)

Металл	Диапазон измеряемых концентраций, $мкг/дм^3$	Объем добавки градуировочных растворов, $см^3$		Концентрация градуровочных растворов, $мкг/см^3$
		1 добавка	2 добавка	
Медь	От 0,5 до 2,0 включ	0,1	0,1	0,02
	Св. 2,0 до 5,0 включ.	0,2	0,2	0,02
	Св. 5,0 до 10,0 включ.	0,1	0,1	0,1
	Св.10,0 до 30,0 включ.	0,1	0,1	0,2
Свинец	От 2,0 до 7,0 включ.	0,1	0,1	0,05
	Св.7,0 до 15,0 включ.	0,1	0,1	0,1
	Св.15,0 до 30,0 включ.	0,1	0,2	0,1
Кадмий	От 0,1 до 1,0 включ.	0,1	0,2	0,02
	Св.1,0 до 3,0 включ.	0,1	0,1	0,1
	Св.3,0 до 5,0 включ.	0,1	0,2	0,1

Таблица 3 - Объемы градуировочных растворов кадмия (при определении кадмия совместно с медью и свинцом)

Диапазон измеряемых концентраций кадмия, мкг/дм^3	Объем добавки градуировочных растворов, см^3		Концентрация градуировочных растворов, мкг/см^3	Концентрация кадмия в анализируемом растворе, мкг/дм^3	
	1 добавка	2 добавка		1 добавка	2 добавка
От 0,1 до 1,0 включ.	0,1	0,2	0,02	0,14	0,43
Св.1,0 до 5,0 включ.	0,1	0,2	0,1	0,71	2,14
Св. 5,0 до 10,0 включ.	0,2	0,2	0,1	1,43	2,86

11.2 Выполнение измерений массовой концентрации меди, свинца и кадмия с использованием анализатора ИВА-3 в отдельных пробах

11.2.1 Измерение АС в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 7,3 см^3 (при определении меди), 8,8 см^3 (при определении свинца) или 5,8 см^3 (при определении кадмия) 0,3 %-ного раствора соляной кислоты и 0,2 см^3 раствора нитрата ртути.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики ячейки заполняют 0,3 %-ным раствором соляной кислоты. Графитовый электрод, механически очищенный на фильтровальной бумаге, опускают в электролизер. Платиновый и насыщенный хлорсеребряный электроды, служащие вспомогательным и электродом сравнения, опускают во вспомогательные емкости. Электролизер и вспомогательные емкости соединяют электролитическими мостиками. Проводят электролиз при потенциале минус 0,9 В, минус 1,0 В или минус 1,1 В при определении меди, свинца и кадмия соответственно 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 потен-

циале 0,1 В. Для расчетов используют среднее значение трех измерений АС.

11.2.2 Измерение АС меди, свинца или кадмия в пробах

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят последовательно 2,5 $см^3$ (при определении меди), 1,0 $см^3$ (при определении свинца) или 4,0 $см^3$ (при определении кадмия) анализируемой пробы обработанной в соответствии с 10.4.2 или 10.4.3, и две добавки градуировочных растворов Cu(II), Pb(II) или Cd(II) в соответствии с рекомендациями таблицы 2. Последовательно регистрируют величину АС каждого анализируемого раствора 3 раза в условиях, аналогичных 11.2.1. Для расчетов используют среднее значение трех измерений АС.

11.3 Выполнение измерений массовой концентрации меди с использованием полярографа ПУ-1

11.3.1 Измерение АС в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 7,7 $см^3$ (или 8,7 $см^3$) 0,3 $см^3$ раствора соляной кислоты и 0,3 $см^3$ раствора нитрата ртути.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики заполняют 0,3 %-ным раствором соляной кислоты. Графитовый электрод, механически очищенный на фильтровальной бумаге до устранения видимых царапин, 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 диапазон тока 0,5×10, дифференцирование +10, амплитуду анодной развертки 1,3 В, вид полярографии - постоянно-токовая, скорость изменения линейной развертки потенциала 0,10 В/с. Включают магнитную мешалку и проводят электролиз при потенциале минус 1,2 В относительно хлорсеребряного электрода в течение 1 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.

11.3.2 Измерение АС в пробе

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят последовательно 2,0 $см^3$ анализируемой пробы (или 1,0 $см^3$, если концентрация меди превышает 10 мкг/$дм^3$ (общий объем раствора в электролизере должен быть при этом 10,0 $см^3$) и две добавки градуировочного раствора Cu(II) в соответствии с рекомендациями таблицы 2. Последовательно регистрируют величину АС каждого анализируемого раствора 3 раза в условиях, аналогичных 11.3.1. Для расчетов используют среднее значение трех измерений АС.

11.4 Выполнение измерений массовой концентрации свинца с использованием полярографа ПУ-1

11.4.1 Измерение АС в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 8,7 $см^3$ 0,3 %-ного раствора соляной кислоты и 0,3 $см^3$ раствора нитрата ртути.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики заполняют 0,3 %-ного раствором соляной кислоты. Графитовый электрод, механически очищенный на фильтровальной бумаге до устранения видимых царапин, 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 диапазон тока $0,5 \cdot 10$, дифференцирование +10, амплитуду анодной развертки 1,2 В, вид полярографии - постоянно-токовая, скорость изменения линейной развертки потенциала 0,10 В/с. Включают магнитную мешалку и проводят электролиз при потенциале минус 1,1 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 трехизмерений. Далее включают магнитную мешалку и проводят электрохимическую регенерацию поверхности рабочего электрода.

11.4.2 Измерение АС в пробе

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят последовательно 1,0 $см^3$ анализируемой пробы и две добавки гра-

дуировочного раствора Pb(II) в соответствии с рекомендациями таблицы 2. Последовательно регистрируют величину АС каждого анализируемого раствора 3 раза в условиях, аналогичных 11.4.1. Для расчетов используют среднее значение трех измерений АС.

11.5 Выполнение измерений массовой концентрации кадмия с использованием полярографа ПУ-1

11.5.1 Измерение АС в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 3,6 $см^3$ тридистиллированной воды, 0,2 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и 0,2 $см^3$ раствора нитрата ртути.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики заполняют 0,3 %-ным раствором соляной кислоты. Графитовый электрод, механически очищенный на фильтро- вальной бумаге до устранения видимых царапин, 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 диапазон тока 0,5×1000, амплитуду анодной развертки 1,2 В, вид полярографии - переменно-токовая с прямоугольной формой напряжения, скорость изменения линейной развертки потенциала 70 мВ/с, амплитуда модуляции переменного тока 40 мВ. Включают магнитную мешалку и проводят электролиз при потенциале -1,1 В относительно хлорсеребряного электрода в течение 1-5 мин. Затем отключают магнитную мешалку и через 30 с регистрируют АС фонового электролита в стадии электрорастворения. Далее включают магнитную мешалку и проводят электрохимическую регенерацию поверхности рабочего электрода. Для расчетов используют среднее значение 3-х измерений АС.

11.5.2 Измерение АС в пробе

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят последовательно 6,0 $см^3$ анализируемой пробы и две добавки градуировочного раствора Cd(II) в соответствии с рекомендациями таблицы 2. Последовательно регистрируют величину АС каждого ана-

лизируемого раствора 3 раза в условиях, аналогичных 11.5.1. Для расчетов используют среднее значение трех измерений АС.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Вычисление результатов измерений массовой концентрации меди и свинца

Для расчета концентраций меди и свинца в анализируемой пробе строят графики зависимости величины АС от объема введенных в электролизер рабочих растворов сульфата меди и нитрата свинца.

По оси абсцисс откладывают объем введенных в электролизер добавок рабочих градуировочных растворов Cu(II) и Pb(II) $V_г$, см^3, а по оси ординат величину АС, мм, соответствующую исходной пробе воды и пробе с первой и второй добавками определяемого металла за вычетом значения АС фонового электролита (рисунок 4).

Из полученных зависимостей находят графически величину отрезка "a_{Me}", отсекаемого на оси абсцисс и характеризующего содержание определяемого металла в анализируемой пробе.

Массовые концентрации меди и свинца в анализируемой пробе воды X_1, мкг/дм^3, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{a_{Me1} \cdot C_1 \cdot 1000}{V} + C_o, \qquad (2)$$

где a_{Me1} - величина отрезка, найденная из графиков зависимостей АС от введенного объема градуировочных растворов сульфата меди и нитрата свинца, см^3;

C_1 - концентрация меди и свинца в градуировочных растворах, используемых для добавок, мкг/см^3;

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

C_o - поправка, компенсирующая систематическую погрешность (см. таблицу 4).

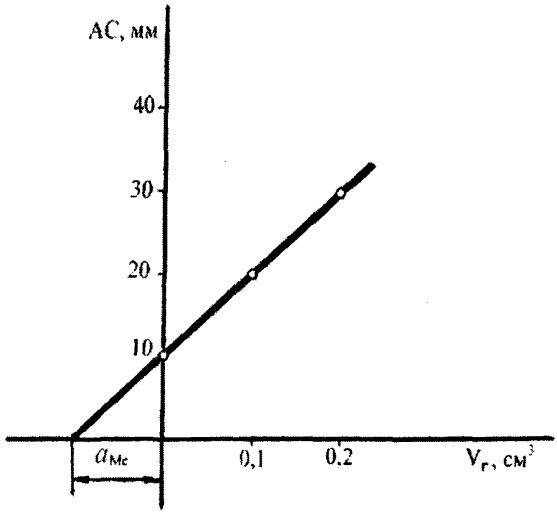


Рисунок 4 - Зависимость аналитического сигнала от объема введенных в электролизер градуировочных растворов Cu(II) и Pb(II)

Таблица 4 - Значения поправок C_o для разных вариантов выполнения измерений

Вариант выполнения измерений	Определяемый металл	Диапазон измеряемых концентраций, мкг/дм^3	Значение поправки C_o, мкг/дм^3
Измерение на анализаторе ИВА-3 из одной пробы	Медь	1,0 - 5,0	- 0,3
		св. 5,0 - 15,0	0
		св. 15,0 - 30,0	+ 1,2
	Свинец	2,0 - 10,0	0
		св.10,0 - 25,0	+ 1,0
Измерение на анализаторе ИВА-3 в отдельной пробе	Медь	0,5 - 30,0	0
	Свинец	2,0 - 12,0	0
Измерение на полярографе ПУ-1	Медь	2,0 – 5,0	- 0,2
		св. 5,0 – 30,0	0
	Свинец	2,0 – 20,0	0

12.2 Вычисление результатов измерений массовой концентрации кадмия

Для расчета концентрации кадмия в анализируемой пробе при выполнении измерений на полярографе ПУ-1 или в отдельной пробе на анализаторе ИВА-3 строят графики зависимости величины АС от объема введенных в электролизер рабочих растворов сульфата кадмия.

По оси абсцисс откладывают объем введенных в электролизер добавок рабочих растворов Cd(II) в $см^3$, а по оси ординат - величину АС в мм, соответствующую исходной пробе воды и пробе с первой и второй добавками определяемого металла за вычетом значения АС фонового электролита (рисунок 4).

Из полученных зависимостей находят графически величину отрезка "a_{Me}", отсекаемого на оси абсцисс и характеризующего содержание кадмия в анализируемой пробе.

Массовую концентрацию кадмия в анализируемой пробе воды вычисляют по формулам

- при измерении на ПУ-1

$$X_2 = \frac{1{,}2 \cdot a_{Me_2} \cdot C_2 \cdot 1000}{V}, \qquad (3)$$

- при измерении на ИВА-3

$$X_2 = \frac{a_{Me_2} \cdot C_2 \cdot 1000}{V}, \qquad (4)$$

где X - массовая концентрация кадмия в анализируемой пробе воды, $мкг/дм^3$;

1,2 - коэффициент, компенсирующий систематическую погрешность:

a_{Me_2} - величина отрезка, найденная из графиков зависимостей АС от введенного объема градуировочных растворов сульфата кадмия, $см^3$;

C_2 - концентрация кадмия в градуировочных растворах, используемых для добавок, $мкг/см^3$;

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

Для расчета концентрации кадмия в анализируемой пробе при выполнении измерений на анализаторе ИВА-3 из одной пробы с медью и свинцом строят графики зависимости величины АС от концентрации Cd(II) в электролизере.

По оси абсцисс откладывают концентрации Cd(II) в электролизере в соответствии с величиной введенных в него добавок рабочего раствора в мкг/дм^3 (таблица 3), а по оси ординат - величину АС в мм, соответствующую пробе воды и пробе с первой и второй добавками кадмия за вычетом значения АС фонового электролита (рисунок 5).

Из полученных зависимостей находят графически величину отрезка "С′", отсекаемого на оси абсцисс и характеризующего концентрацию кадмия в анализируемом растворе.

Массовую концентрацию кадмия в анализируемой пробе воды X, мкг/дм^3, вычисляют по формуле

$$X = 3{,}6 \cdot C', \qquad (5)$$

где 3,6 - коэффициент, учитывающий разбавление пробы в процессе анализа;

С′ - величина отрезка, найденная из графиков зависимостей АС от концентрации кадмия в электролизере, мкг/дм^3.

Если для устранения мешающего влияния органических веществ применяли электрохимическую обработку пробы, в результат, рассчитанный по формулам (2 - 5), следует ввести поправку на разбавление пробы - умножить на коэффициент 20/15,5 = 1,29.

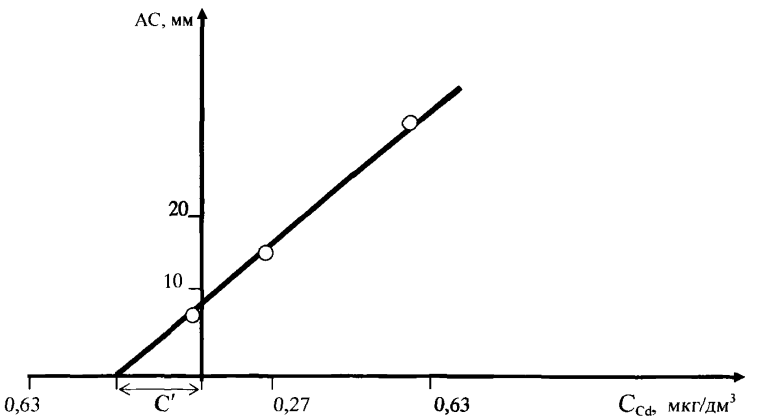


Рисунок 5 – Зависимость аналитического сигнала от концентрации Cd (II) в растворе электрохимической ячейки

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

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

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

$\pm\ \Delta$ - характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации ионов меди, свинца и кадмия (таблица 1).

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

12.4 Допустимо представлять результат в виде

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

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.

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, 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 две части, и выполняют анализ в соответствии с разделом 11.

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

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

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

$\overline{X}$ – среднее арифметическое результатов измерений массовой концентрации определяемого металла 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

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

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

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

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

13.3.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| К_к | \leq К, \quad (13)$$

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.

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.

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 **№ 20.24 -2005**

Методика выполнения измерений массовой концентрации меди, свинца и кадмия в поверхностных водах суши инверсионным вольтамперометрическим методом,

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

и регламентированная РД 52.24.371-2007. Массовая концентрация меди, свинца и кадмия в поверхностных водах суши. 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

Металл	Диапазон измерений массовых концентраций, 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 ИВА-3 (из одной пробы)					
Медь	От 1,0 до 25,0 включ.	0,2+0,045 X	0,3+0,087 X	0,2+0,056 X	0,7+0,18 X
	Св.25,0 до 30,0 включ.	1,4	2,4	1,8	5,3
Свинец	Св. 2,0 до 7,0 включ.	0,1+0,07 X	0,2+0,12 X	0,8	0,6+0,22 X
	Св.7,0 до 12,0 включ.	0,1+0,07 X	0,2+0,12 X	1,1	0,6+0,22 X
	Св.12,0 до 25,0 включ.	0,9	1,6	1,1	3,4
Кадмий	От 0,5 до 4,0 включ.	0,1+0,1 X	0,1+0,17 X	0,10 X	0,1+0,35 X
	св.4,0 до 10,0 включ	0,4	0,7	0,6	1,5
Измерение с использованием анализатора ИВА-3 (в отдельной пробе)					
медь	От 0,5 до 30,0 включ.	0,1+0,035 X	0,1+0,059 X	0,03 X	0,21+0,12 X
свинец	От 2,0 до 4,0 включ.	0,1	0,1	0,2	0,2+0,09 X

Металл	Диапазон измерений массовых концентраций, 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
	св.4,0 до12,0 включ.	0,03 X	0,056 X	0,5	0,2+0,09 X
кадмий	От 0,10 до 3,00 включ.	0,04 X	0,068 X	0,033 X	0,14 X
кадмий	св.3,00 до 5,00 включ.	0,04 X	0,068 X	0,48	0,48+0,13 X
Измерение с использованием полярографа ПУ-1					
медь	От 2,0 до 30,0 включ.	0,2+0,035 X	0,4+0,058 X	0,24+0,041 X	0,8+0,12 X
свинец	От 2,0 до 10,0 включ.	0,2+0,051 X	0,3+0,092 X	0,2+0,059 X	0,7+0,19 X
	св.10,0 до 14,0 включ.	0,6	1,0	0,8	2,6
	св.14,0 до 20,0 включ.	0,6	1,0	0,16 X	3,0
кадмий	От 0,10 до 0,30 включ.	0,01+0,03 X	0,01+0,048 X	0,02	0,04
	св.0,30 до 1,00 включ.	0,01+0,03 X	0,01+0,048 X	-0,02+0,16 X	0,04+0,12 X
	св.1,00 до 3,00 включ.	0,01+0,03 X	0,01+0,048 X	0,13	0,04+0,12 X

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

Металл	Диапазон измерений массовых концентраций, X, мкг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных измерений) r, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мг/дм^3
Измерение с использованием анализатора ИВА-3 (из одной пробы)			
Медь	От 1,0 до 25,0 включ.	0,6+0,12 X	0,8+0,024 X
	Св.25,0 до 30,0 включ.	3,9	6,6
Свинец	Св. 2,0 до 7,0 включ.	0,3+0,19 X	0,5+0,33 X
	Св.7,0 до 12,0 включ.	0,3+0,19 X	0,5+0,33 X
	Св.12,0 до 25,0 включ.	2,5	4,4
Кадмий	От 0,5 до 4,0 включ.	0,3+0,3 X	0,3+0,47 X
	св.4,0 до 10,0 включ.	1,1	1,9
Измерение с использованием анализатора ИВА-3 (в отдельной пробе)			
Медь	От 0,5 до 30,0 включ.	0,2+0,097 X	0,2+0,16 X
Свинец	От 2,0 до 4,0 включ.	0,2	0,3
	св.4,0 до12,0 включ.	0,083	0,16 X
Кадмий	От 0,10 до 3,00 включ.	0,11 X	0,19 X
	св.3,00 до 5,00 включ.	0,11 X	0,19 X
Измерение с использованием полярографа ПУ-1			
Медь	От 2,0 до 30,0 включ.	0,6+0,097 X	1,1+0,16 X
Свинец	От 2,0 до 10,0 включ.	0,6+0,141 X	0,8+0,26 C
	св.10,0 до 14,0 включ.	1,7	2,7

Металл	Диапазон измерений массовых концентраций, X, мкг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных измерений) r , мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мг/дм^3
Свинец	св.14,0 до 20,0 включ.	1,7	2,7
Кадмий	От 0,10 до 0,30 включ.	0,03+0,83 X	0,03+0,13 X
	св.0,30 до 1,00 включ.	0,03+0,83 X	0,03+0,13 x
	св.1,00 до 3,00 включ.	0,03+0,83 X	0,03+0,13 X

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, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.371-2007.

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

Дата выдачи 15 ноября 2005 г.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru