РД 52.24.373-95

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦИНКА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ ИНВЕРСИОННЫМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ростов-на-Дону
1995

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Гидрохимическим институтом

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.И. Минина, канд. хим. наук, Т.С. Морозова, вед. инженер

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Начальником ГУОМЗ Росгидромета Цатуровым Ю.С. 17.04.95

4 ОДОБРЕН Секцией по методам химического и радиологического мониторинга природной среды ЦКНМ Росгидромета 11.04.95, протокол N 2

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выдано Гидрохимическим институтом в 1995 г. N 373

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП в 1995 г. N 373

7 ВЗАМЕН РД 52.24.125-92, РД 52.24.22-85

Введение

В поверхностных водах содержание цинка колеблется от единиц до сотен микрограммов в 1 $дм^3$. В водную среду цинк попадает в результате выщелачивания из горных пород, минералов и почв в районе рудных месторождений. Существенный вклад в содержание цинка в поверхностных водах вносят сточные воды предприятий горнодобывающей промышленности, гальванических цехов, производств минеральных красок и т.д.

Соединения цинка присутствуют в водах в растворенном и взвешенном состоянии. Во взвесях преобладает сорбированная форма. В растворе цинк может находиться в ионных формах, а также в виде неорганических и органических комплексов.

Соединения цинка в повышенных концентрациях оказывают токсическое воздействие на гидробионты. Значение ПДК для растворенных форм цинка для рыбохозяйственных водоемов составляет 0,01 $мг/дм^3$, а для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования 1,0 $мг/дм^3$.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦИНКА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ ИНВЕРСИОННЫМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дата введения 01.07.95 г.

1 Назначение и область применения методики

Настоящий руководящий документ устанавливает инверсионную вольтамперометрическую методику выполнения измерений массовой концентрации растворенных форм цинка в пробах поверхностных вод суши в диапазоне 4,0 - 25,0 мкг/дм^3 на полярографе типа ПУ-1 и в диапазоне 5,0 - 50,0 мкг/дм^3 на анализаторе типа ИВА-3. При более высокой концентрации цинка необходимо соответствующее разбавление пробы тридистиллированной водой.

2 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности измерения

В соответствии с ГОСТ 27384 норма погрешности при выполнении измерений массовой концентрации цинка в природных водах в диапазоне 1,0 - 5,0 мкг/дм^3 составляет ±50 %, 5,0 - 100 мкг/дм^3 - ±25 %, свыше 100 мкг/дм^3 - ±15 %.

Установленные для настоящей методики значения характеристик погрешности и ее составляющих приведены в таблице 1.

Таблица - Значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Диапазон измеряемых концентраций цинка, С, мкг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм^3		Характеристика погрешности, мкг/дм^3, Δ
	случайной, $\sigma\left(\overset{\circ}{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
Выполнение измерений с использованием анализатора ИВА-3			
5,0 - 50,0	0,5+0,03 · С	0,2+0,03 · С	0,9+0,07 · С
Выполнение измерений с использованием полярографа ПУ-1			
4,0 - 10,0	0,11 · С	0,07 · С	0,23 · С
св. 10,0 - 25,0	1,0	0,8	2,1

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией цинка свыше 25,0 мкг/дм^3 на полярографе типа ПУ-1 или 50,0 мкг/дм^3 на анализаторе типа ИВА-3 после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot n$, где Δ - погрешность измерения концентрации цинка в разбавленной пробе; n - степень разбавления.

3 Метод измерений

Определение основано на электрохимическом концентрировании цинка путем восстановления иона Zn(II) на рабочем электроде при потенциале предельного диффузионного тока с последующей регистрацией величины максимального анодного тока при электрорастворении осадка. Рабочий электрод формируется путем электроосаждения ртути из разбавленных растворов ее соли на

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

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

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

Помимо органических соединений определению мешают также ионы меди уже при соотношении концентраций Zn(II):Cu(II)=1:1. Это мешающее влияние устраняют введением в раствор ионов трехвалентного галлия. При соотношении концентраций Ga(III):Cu(II)=4:1 ток электрорастворения меди практически исчезает.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

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.

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 Насыщенный хлорсеребряный электрод (электрод сравнения) типа ЭВЛ-1М3 по ГОСТ 5.1582 - 2

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

4.1.7 Электрод графитовый (рабочий электрод), пропитанный смесью парафина и
полиэтилена, ЭГИ-01, П85.596.000 ТУ - 1
4.1.8 Электрод платиновый сетчатый по ГОСТ 6563 - 1
4.1.9 Источник постоянного тока, обеспечивающий напряжение до 4 В при силе тока до 0,1 А - 1
4.1.10 Секундомер по ГОСТ 8.423 - 1
4.1.11 Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104.
4.1.12 Весы технические лабораторные 4 класса точности с пределом взвешивания 200 г.
4.1.13 Колбы мерные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 1770 вместимостью:

50 $см^3$ - 2
100 $см^3$ - 4
200 $см^3$ - 1
250 $см^3$ - 1
1000 $см^3$ - 1

4.1.14 Пипетки градуированные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29227 вместимостью:

0,1 $см^3$ - 2
0,2 $см^3$ - 1
1 $см^3$ - 5
2 $см^3$ - 1
5 $см^3$ - 3
10 $см^3$ - 2

4.1.15 Цилиндр мерный по ГОСТ 1770 вместимостью: 100 $см^3$ - 2
4.1.16 Стаканы химические по ГОСТ 25336 вместимостью:

50 $см^3$ - 1
100 $см^3$ - 1
200 $см^3$ - 2
500 $см^3$ - 1

4.1.17 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336 - 2
4.1.18 Мешалка магнитная ММ-3М по ТУ 25-11-843 - 1
4.1.19 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных 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 Плитка электрическая по ГОСТ 14919.

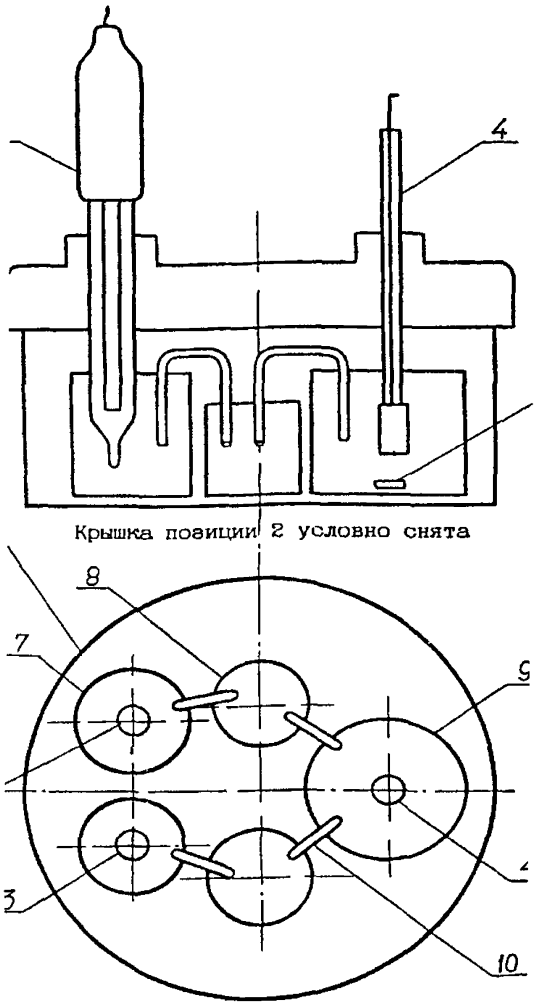
4.1.23 Электрохимическая ячейка закрытого типа, включающая четыре вспомогательных стаканчика, электролитические мостики и кварцевый электролизер вместимостью 20 $см^3$ (рисунок 1).

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

4.1.25 Электролитический мостик с фильтром Шотта (рисунок 2).

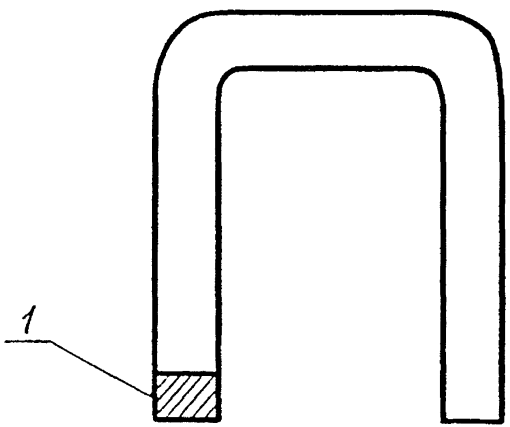
4.1.26 Мешалка магнитная стеклянная (длина 5-7 мм, диаметр 2-3 мм).

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

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Стандартный образец состава водных растворов ионов цинка или цинк гранулированный по ГОСТ 989, х.ч.

4.2.2 Азотная кислота по ГОСТ 11125, ос.ч. или по ГОСТ 4461, х.ч.

4.2.3 Соляная кислота по ГОСТ 14261, ос.ч. или по ГОСТ 3118, х.ч.

4.2.4 Серная кислота по ГОСТ 142, ос.ч. или по ГОСТ 4204, х.ч.

4.2.5 Нитрат ртути по ГОСТ 4520, х.ч. или ч.д.а.

4.2.6 Ацетат натрия по ТУ 6-09-1567, ос.ч.

4.2.7 Нитрат галлия октагидрат по ТУ 6-09-04-8, ч.

4.2.8 Перманганат калия по ГОСТ 20490, ч.д.а.

4.2.9 Хлорид калия по ГОСТ 4234, х.ч.

4.2.10 Гидроксид натрия по ГОСТ 4328, ч.д.а.

4.2.11 Фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента" по ТУ 6-09-1678.

4.2.12 Фильтры мембранные "Владипор МФА-МА", 0,45 мкм, по ТУ 6-05-1903 или другого типа, равноценные по характеристикам.

4.2.13 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.2.14 Вода бидистиллированная.

4.2.15 Вода тридистиллированная.

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

5 Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05. Пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1 % растворе соляной кислоты и двухкратным кипячением в бидистиллированной оде. Допустимо использование бумажных фильтров "синяя лента". При фильтровании через любой фильтр 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.

6 Подготовка к выполнению измерений

6.1 Приготовление растворов и реактивов

6.1.1 Раствор ацетата натрия, 0,1 моль/дм^3

1,3600 г ацетата натрия количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в склянке из темного стекла не более 5 дней.

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

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

6.1.3 Раствор соляной кислоты, 1:1

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

6.1.4 Раствор нитрата галлия с концентрацией ионов галлия 1 г/дм^3

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

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

Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 1,0 см^3 раствора нитрата галлия (6.1.4), помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

6.1.6 Раствор гидроксида натрия, 25 %

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

6.1.7 Раствор гидроксида натрия, 4 %

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

6.1.8 Раствор перманганата калия, 10 %

10 г $KMnO_4$ растворяют в 90 $см^3$ 4 % раствора гидроксида натрия. Хранят в склянке из темного стекла не более 1 мес.

6.1.9 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.

6.1.10 Тридистиллированная вода

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

6.1.11 Насыщенный раствор хлорида калия

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

6.2 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы Zn(II) готовят из стандартного образца ионов цинка или из гранулированного цинка.

При использовании стандартного образца производят разбавление исходного раствора в соответствии с инструкцией по его применению. Массовая концентрация ионов цинка в рабочем градуировочном растворе должна составлять 0,1 $мг/дм^3$.

Приготовление градуировочных растворов из гранулированного цинка выполняют в соответствии с 6.2.1-6.2.4.

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

6.2.1 Основной раствор хлорида цинка с массовой

концентрацией ионов цинка 1000 мг/дм^3

Отвешивают на аналитических весах 1,0000 г гранулированного цинка, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, содержащую 30 см^3 раствора соляной кислоты 1:1, и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в плотно закрытой склянке не более 6 мес.

6.2.2 Промежуточный раствор хлорида цинка с массовой концентрацией ионов цинка 10 мг/дм^3

Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 1,0 см^3 основного раствора хлорида цинка (6.2.1), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят не более 10 дней.

6.2.3 Рабочий раствор хлорида цинка с массовой концентрацией ионов цинка 0,5 мг/дм^3 (0,5 мкг/см^3)

Пипеткой вместимостью 5 см^3 отбирают 5,0 см^3 промежуточного раствора хлорида цинка (6.2.2), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

6.2.4 Рабочий раствор хлорида цинка с массовой концентрацией ионов цинка 0,1 мг/дм^3 (0,1 мкг/см^3)

Пипеткой вместимостью 10 см^3 отбирают 10,0 см^3 промежуточного раствора хлорида цинка (6.2.3), помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

6.3 Условия выполнения измерений на анализаторе типа ИВА-3 (вариант 1)

6.3.1 Программой работы полуавтоматического анализатора ИВА-3 предусмотрена электрохимическая регенерация поверхности рабочего электрода в цикле измерения для одной пробы. При переходе к анализу новой пробы необходимо торец электрода механически отполировать на бумажном фильтре до устранения видимых царапин и тщательно обмыть его тридистиллированной водой. Качество зачистки электрода существенно влияет на величину аналитического

сигнала и точность измерений.

6.3.2 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 стационарном потенциале.

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

6.3.4 При регистрации АС электрохимического растворения Zn необходимо загрублять чувствительность регистрирующего потенциометра по координате "у" всякий раз, когда величина АС превысит 45-55 мм.

Все измерения для одной пробы проводят при одинаковой чувствительности потенциометра.

6.3.5 Для получения достоверного результата регистрируют не менее 3-х измерений АС электрохимического растворения Zn и для одной точки графика берут среднее значение АС.

6.4 Условия выполнения измерений на полярографе ПУ-1 (вариант 2)

6.4.1 Во время проведения анализа одной пробы после каждого измерения величины АС проводят электрохимическую регенерацию поверхности рабочего электрода. Для этого 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 переходят к следующему измерению АС.

При переходе к анализу новой пробы необходимо механически отполировать торец электрода на бумажном фильтре до устранения

видимых царапин и тщательно обмыть его тридистиллированной водой. Качество очистки электрода существенно влияет на величину АС и точность измерений.

6.4.2 Дальнейшие условия выполнения измерений аналогичны изложенным в 6.3.3-6.3.5 варианта 1.

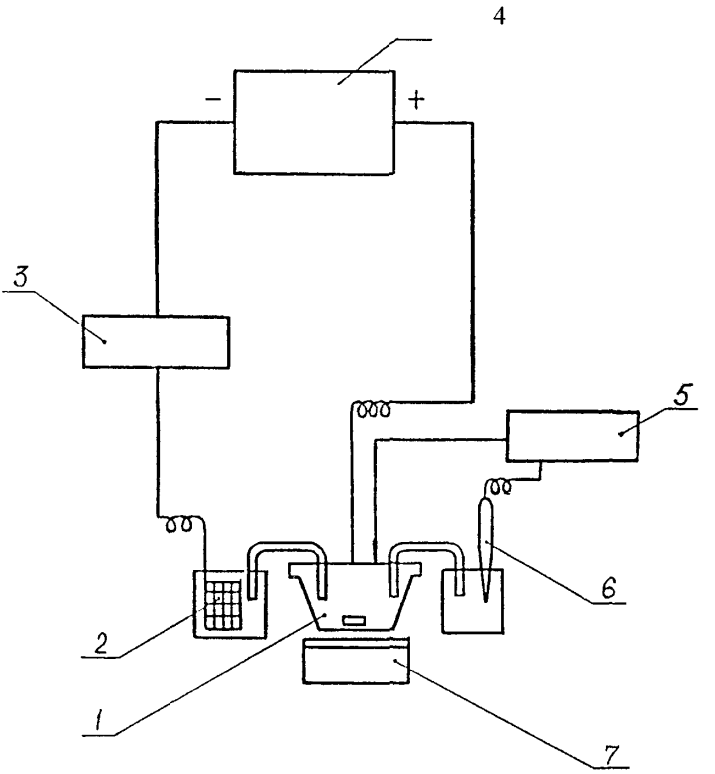
6.5 Устранение мешающего влияния органических веществ

6.5.1 Разрушение органической матрицы пробы УФ-облучением

20 $см^3$ анализируемой воды, подготовленной в соответствии с разделом 5, помещают в кварцевую пробирку устройства для УФ-облучения, доводят pH до 3-4 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 цинка и останавливаются на минимальном времени, при котором содержание цинка не увеличивается.

6.5.2 Электрохимическое разрушение 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 % 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 стеклоуглеродный тигель установки, включают магнитную мешалку и проводят электролиз раствора в течение 15-20 мин при потенциале +1,4 ÷ +1,5 В и токе в цепи 10-40 mA.



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

6.5.3 Устранение мешающего влияния ионов меди

При определении содержания цинка в поверхностных водах с неизвестной концентрацией меди в исследуемую пробу вводят раствор нитрата галлия в таком количестве, чтобы на вольтамперной кривой не регистрировался аналитический сигнал меди при потенциале -0,15 В.

7 Выполнение измерений

7.1 Выполнение измерений с использованием анализатора типа ИВА-3 (вариант 1)

7.1.1 Измерение АС в фоновом электролите

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

Вспомогательные емкости и электролитические мостики ячейки заполняют раствором ацетата натрия. 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 -1,4 В и перемешивании в течение 1 мин. АС фонового электролита регистрируют в стадии электрорастворения полученного на рабочем электроде осадка при скорости изменения потенциала 0,4 В/с и конечном потенциале 0,1 В. Для расчетов используют среднее значение 3-х измерений АС.

7.1.2 Измерение АС в пробе

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят последовательно 2 $см^3$ анализируемой пробы, 0,2 $см^3$ раствора нитрата галлия (6.1.5) и две добавки градуировочного раствора Zn(II) в соответствии с рекомендациями таблицы 2 и выполняют измерения АС согласно 7.1.1.

Таблица 2 - Объемы и концентрации добавок градуировочных растворов хлорида цинка

Диапазон измеряемых концентраций цинка, мкг/дм^3	Объем добавок градуировочного раствора, см^3		Концентрация градуировочного раствора, мкг/см^3
	1 добавка	II добавка	
Выполнение измерений с использованием анализатора ИВА-3			
5,0 – 10,0	0,1	0,1	0,1
10,0 – 25,0	0,2	0,2	0,1
25,0 – 50,0	0,1	0,1	0,5
Выполнение измерений с использованием полярографа ПУ-1			
4,0 – 10,0	0,1	0,1	0,1
10,0 – 25,0	0,2	0,2	0,1

7.2 Выполнение измерений с использованием полярографа ПУ-1 (вариант 2)

7.2.1 Измерение АС в фоновом электролите

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

Вспомогательные емкости и электролитические мостики заполняют раствором ацетата натрия. Графитовый электрод, 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 1х10 или 0,25х100, дифференцирование +10, амплитуду анодной развертки 1,6 В, вид полярографии - постоянно-токовая, скорость изменения линейной развертки потенциала 0,1 В/с. Включают магнитную мешалку и проводят электролиз при потенциале -1,55 В относительно хлорсеребряного электрода в течение 1-2 мин. Затем

отключают магнитную мешалку и через 30 с регистрируют АС фонового электролита в стадии электрорастворения. АС фонового электролита регистрируют 3 раза. Для расчетов используют среднее значение 3-х измерений. Далее включают магнитную мешалку и проводят электрохимическую регенерацию поверхности рабочего электрода.

7.2.2 Измерение АС в пробе

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят последовательно 2 $см^3$ анализируемой пробы, 0,2 $см^3$ раствора нитрата галлия (6.1.5) и две добавки градуировочного раствора Zn(II) в соответствии с рекомендациями таблицы 2 и выполняют измерения АС согласно 7.2.1.

8 Вычисление результатов измерений

Для расчета концентрации цинка в анализируемой пробе строят график зависимости величины АС от объема введенного в электролизер рабочего раствора хлорида цинка.

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

Из полученной зависимости находят графически величину отрезка "а", отсекаемого на оси абсцисс и характеризующего содержание цинка в анализируемой пробе.

Массовую концентрацию цинка в анализируемой пробе воды вычисляют по формулам:

- при выполнении измерений по варианту 1

$$C_{\text{ц}} = \frac{a \cdot C \cdot 1000}{V}, \qquad (1)$$

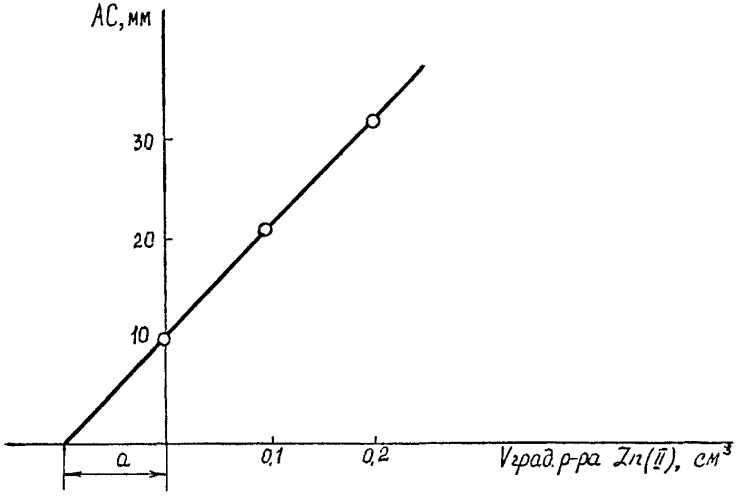


Рисунок 4 - Зависимость аналитического сигнала от объема введенного в электролизер градуировочного раствора Zn (II)

- при выполнении измерений по варианту 2

$C_x = C_x - C_o$ (2) $C_x = \frac{a \cdot C \cdot 1000}{V}$, (3)

где C_x - массовая концентрация цинка в анализируемой пробе, мкг/дм^3;

C_o - поправка, компенсирующая систематическую погрешность при выполнении измерений на ПУ-1 ; $C_o = 0{,}5$ мкг/дм^3 при величине C_x менее 11 мкг/дм^3 и $C_o = 0$ при C_x = 11 мкг/дм^3 и выше;

a - величина отрезка, найденная из графика зависимости АС от введенного объема градуировочного раствора хлорида цинка, см^3 ;

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

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

Если для устранения мешающего влияния органических веществ применяли электрохимическую обработку пробы, в полученный результат следует ввести поправку на разбавление пробы. В этом случае расчет проводят по формулам (4), (5):

$C_x = \frac{a \cdot C \cdot 1000 \cdot 20}{V \cdot 15{,}5}$ (4) $C_x = \frac{a \cdot C \cdot 1000 \cdot 20}{V \cdot 15{,}5}$ (5)

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

$C_x \pm \Delta$, мкг/дм^3 (P = 0,95), (6)

где Δ - характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации ионов цинка (таблица 1).

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

9 Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности проводят с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы. Периодичность контроля - не менее одной контрольной на 15-20 рабочих проб за период, в течение которого условия проведения анализа неизменны.

Измеряют массовую концентрацию цинка в исходной (C_x), в пробе, разбавленной в n раз (n = 1,5 - 2,5) ($C_р$) и в пробе, разбавленной в n раз с введенной добавкой ($C_{рд}$). Величина добавки ($C_д$) должна составлять 40-60 % от содержания цинка в исходной пробе. При концентрации цинка в исходной пробе ниже минимально определяемой величина добавки должна быть равна минимально определяемой концентрации.

Результат контроля признают удовлетворительным, если:

$$\left| C_{рд} - C_р - C_д \right| + \left| n \cdot C_р - C_х \right| \le K_п \qquad (7)$$

Норматив контроля погрешности ($K_п$) рассчитывают по формуле (8):

$$K_п = \Delta_с + 3{,}31\sigma\left(\mathring{\Delta}\right) \ (P=0{,}95), \qquad (8)$$

где $\Delta_с$ и $\sigma\left(\mathring{\Delta}\right)$ - характеристики систематической и случайной составляющих погрешности измерения концентрации цинка в пробе без добавки $C_х$ (таблица 1).

Если в исходной пробе цинк не обнаружен, то погрешность рассчитывают для концентрации добавки.

При превышении норматива повторяют измерение с использованием другой пробы. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

10 Требования безопасности

10.1 При выполнении измерений массовой концентрации цинка в пробах природных вод соблюдают требования безопасности,

установленные в "Правилах по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета", Л., Гидрометеоиздат, 1983, или в "Типовой инструкции по технике безопасности для гидрохимических лабораторий служб Роскомвода", М., 1995.

10.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

10.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

10.4 Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

11 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 2 лет, освоившие методику анализа.

12 Затраты времени на проведение анализа

На приготовление растворов и реактивов в расчете на 100 определений - 1 чел.-ч.

На определение цинка в единичной пробе - 0,6 чел.-ч.

На определение цинка в серии из 10 проб - 6,0 чел.-ч.

Затраты времени на подготовку посуды включены в затраты времени на приготовление растворов и реактивов.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА РОССИИ ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 373
об аттестации МВИ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ массовой концентрации цинка в поверхностных водах суши инверсионным вольтамперометрическим методом.

ОСНОВАНА на электрохимическом концентрировании цинка путем восстановления иона Zn(II) на рабочем электроде при потенциале предельного диффузионного тока с последующей регистрацией величины максимального анодного тока при электрорастворении осадка. Величина аналитического сигнала, регистрируемого при электрорастворении осадка, функционально зависит от концентрации ионов цинка в анализируемом растворе.

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом.

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.373-95.

АТТЕСТОВАНА в соответствии с ГОСТ Р 8.563 (ГОСТ 8.010).

АТТЕСТАЦИЯ проведена Гидрохимическим институтом совместно с СФ ВНИИМ и СИНХ на основании результатов экспериментальных исследований в 1984 и 1992 гг., и метрологической экспертизы материалов в 1995 г.

В результате аттестации МВИ установлено:

1. МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

Значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Диапазон измеряемых концентраций цинка, С, мкг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм^3		Характеристика погрешности, мкг/дм^3, Δ
	случайной, $\sigma(\dot{\Delta})$	систематической Δ_c	
Выполнение измерений с использованием анализатора ИВА-3			
5,0 - 50,0	0,5+0,03 С	0,2+0,03 С	0,9+0,07 · С
Выполнение измерений с использованием полярографа ПУ-1			
4,0 - 10,0	0,11 · С	0,07 · С	0,23 · С
св 10,0 - 25,0	1,0	0,8	2,1

2 Оперативный контроль погрешности измерений проводят в соответствии с разделом 9 РД 52 24 373-95.

3. Дата выдачи свидетельства март 1995 г.

Главный метролог ГУ ГХИ  А.А Назарова

gost.e-ecolog.ru