

**МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Министра

_____ В. Ф. Костин

«20» марта 1995 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

Методика выполнения измерений

**массовой концентрации ионов кадмия, свинца, меди и цинка
в питьевых, природных, морских и очищенных сточных водах
методом инверсионной вольтамперометрии.**

ПНД Ф 14.1:2:4.69-95

Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов кадмия, свинца, меди и цинка в питьевых, природных, морских и очищенных сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии разработана «НПКФ АКВИЛОН», согласована с ТК 343 «Качество воды» и аттестована Всероссийским научно-исследовательским институтом Метрологической службы (ВНИИМС) Государственного Комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии.

Свидетельство о метрологической аттестации МВИ №132-95

СОГЛАСОВАНО:

Главный научный сотрудник
ВНИИСтандарт,
Председатель ТК 343 (Качество воды)
Д.т.н. А.Б.Ческис
«21» апреля 1995 г.

Методика рассмотрена и одобрена Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и Главным метрологом Госкомприроды России.

Главный метролог Госкомприроды России

А.А.Карпухин

Начальник ГУАК

Г.М. Цветков

ПНД Ф 14.1:2:4.69-95

Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов кадмия, свинца, меди и цинка в питьевых, природных, морских и очищенных сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Методика предназначена для определения массовой концентрации кадмия, свинца, меди и цинка в питьевых, природных, морских и очищенных сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии. Методика позволяет выполнять измерение массовой концентрации указанных ионов в одной пробе одновременно.

Диапазоны измерения массовой концентрации ионов в пробе, подготовленной к измерениям: Cd, Pb, Cu - от 0,001 до 1,0 мг/дм³, Zn - от 0,010 до 1,0 мг/дм³

Содержание растворенных форм определяют в фильтрованной пробе; суммарное содержание – в нефилтрованной пробе; содержание нерастворенных форм рассчитывают по разности найденных значений.

Расширение диапазона измеряемых концентраций ионов кадмия, свинца, меди и цинка в пробах продукции может быть достигнуто за счет разбавления или концентрирования анализируемой пробы.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика обеспечивает получение результатов анализа массовой концентрации ионов кадмия, свинца, меди и цинка в пробах питьевой, природной, морской и очищенной сточной воды с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1 при доверительной вероятности $P = 0,95$. Нормы погрешности измерений соответствуют ГОСТ 27384-87.

Таблица 1

Наименование иона	Диапазон массовой концентрации, мкг/дм ³	Границы относительной погрешности, \pm мкг/дм ³
Вода питьевая, природная и морская		
кадмий	1-1000	0,11X+0,28
свинец	1-1000	0,12X+0,28
медь	1-1000	0,10X+0,25
цинк	10-1000	0,07X+1,30
Вода очищенная сточная		
кадмий	1-1000	0,18X+0,32
свинец	1-1000	0,17X+0,30
медь	1-1000	0,15X+0,30
цинк	10-1000	0,10X+1,50

3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на электрохимическом концентрировании кадмия, меди, свинца, цинка на поверхности углеситалового электрода и последующем электрохимическом растворении при заданном потенциале с регистрацией вольтамперограммы.

Значения массовой концентрации ионов кадмия, меди, свинца, цинка в пробах продукции определяют методом добавок: сравнением величин аналитических сигналов, полученных для растворов проб и тех же проб после прибавления стандартных растворов с известной концентрацией анализируемых ионов.

4. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ.

4.1. Средства измерений

4.1.1 Анализатор вольтамперометрический АКВ по ТУ 4215-001-18294344.

4.1.2 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов кадмия (ГСО 5222), свинца (ГСО 6077), меди (ГСО 6073), цинка (ГСО 6064). Массовая концентрация ионов металлов в стандартных образцах $1,0 \text{ мг/см}^3$ и относительная погрешность концентрации не более 1%.

При отсутствии стандартных образцов допускается использование стандартных растворов, приготовленных согласно ГОСТ 4212.

4.1.3 Весы лабораторные общего назначения с метрологическими характеристиками по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200г.

4.1.4 Набор гирь Г-2-200, ГОСТ 7328.

4.1.5 Колбы мерные наливные 2-50-2, 2-100-2, 2-1000-2, ГОСТ 1770.

4.1.6 Цилиндры мерные 1-10, 1-25, 1-50, ГОСТ 1770.

4.1.7 Пробирки мерные вместимостью 20 см^3 , ГОСТ 1770.

4.1.8 Пипетки мерные 4(5)-2-1, 4(5)-2-2, 6(7)-2-5, 6-2-10, 3-2-20, 3-2-25 по ГОСТ 20292.

4.1.9 Дозаторы пипеточные ДП-1-20, ДП-1-1000.

Допускается использование иных средств измерений, с характеристиками не хуже указанных в 4.1.

4.2. Вспомогательные устройства

4.2.1 Шкаф сушильный лабораторный с регулятором температуры $40-150^{\circ} \text{C}$ по ТУ 16-531-639

4.2.2 Электродуховка сопротивления камерная, лабораторная, СНОЛ 1,6,2,5/11-И₂ по ТУ 16-531.704 с регулятором температуры $150-500^{\circ}$.

4.2.3 Лампа инфракрасная мощностью 250 или 500 Вт.

4.2.4 Аппарат для приготовления бидистиллированной воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 15150, ТУ 25-1173.103-84.

4.2.5 Баня водяная лабораторная с электрическим обогревом.

4.2.6 Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

4.2.7 Колбы конические: КН-1-250-29/32 ТС по ГОСТ 25336.

4.2.8 Воронки фильтрующие: ВФ-1-32 ПОР 40 ТХС, В-25-38 ХС, В-36-50 ХС по ГОСТ 25336.

4.2.9 Чашки выпарительные вместимостью 20-50 см³ кварцевые по ГОСТ 19908 или фарфоровые лабораторные № 3-5 по ГОСТ 9147.

4.2.10 Стаканы термостойкие: В-1-5 ТС, В-1-150 ТС по ГОСТ 25336.

4.2.11 Палочки из стекла по ГОСТ 21400.

4.2.12 Штатив химический лабораторный по ТУ 64-1.707.

4.2.13 Щипцы тигельные ЦТ по ТУ 64-1.973.

Допускается использование иных вспомогательных устройств, с характеристиками не хуже указанных в 4.2

4.3 Реактивы

4.3.1 Кислота азотная, ГОСТ 11225 (d=1,42г/см³).

4.3.2 Калий хлористый, ГОСТ 4234.

4.3.3 Спирт этиловый ректификованный, технический, ГОСТ 18300.

4.3.4 Кислота хлористоводородная, ГОСТ 14261 (d=1,19г/см³).

4.3.5 Ртуть (II) азотнокислая, одноводная, ГОСТ 4520.

4.3.6 Магния оксид, ГОСТ 4526.

4.3.7 Магний азотнокислый, 6-водный, ГОСТ 11088.

4.3.8 Калий азотнокислый, ГОСТ 4217.

4.3.9 Калий дихромат, ГОСТ 4220.

4.3.10 Кислота серная, ГОСТ 4204.

4.3.11 Вода дистиллированная, ГОСТ 6709, вода бидистиллированная по ТУ 6-09-2502-77.

4.3.12 "Хромовая смесь" для мытья лабораторной посуды.

Допускается использование иных реактивов с техническими характеристиками не хуже указанных в п.4.3.

4.4 Материалы

4.4.1 Фильтры обеззоленные, «синяя лента».

Допускается использование иных материалов, с характеристиками не хуже указанных в 4.4.

5 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

5.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.4.021.

5.2 Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать норм установленных ГОСТ 12.1.005.

5.3 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.2.007. Запрещается включать в сеть приборы и работать на них без заземления.

5.4 Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

5.5 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5.6 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004. Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Выполнение измерений и обработку результатов должен проводить инженер - химик, техник или лаборант не ниже 4-го разряда по ГОСТ 12.0.004, имеющий высшее или специальное образование, опыт работы в химической лаборатории, прошедший специальное обучение, изучивший инструкцию по эксплуатации прибора и уложившийся в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

7. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1. При подготовке к выполнению измерений и выполнении измерений соблюдают следующие условия:

-Температура окружающего воздуха, °С	25±10
-Атмосферное давление, кПа	86-101 (760 ± 30 мм рт.ст.)
-Относительная влажность воздуха, %	65 ± 15
-Частота питающей сети, Гц	50 ± 0,5
-Напряжение питания в сети В	220 ± 10

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть выполнены следующие работы: подготовка посуды, приготовление реактивов, настройка прибора.

8.1 Подготовка посуды к выполнению измерений

Новую и загрязненную стеклянную посуду для анализа промывают в растворе “хромовой смеси”, затем многократно споласкивают водопроводной водой, тщательно промывают дистиллированной водой и трижды ополаскивают бидистиллированной водой.

Непосредственно перед использованием посуду промывают 1М раствором азотной кислоты и тщательно споласкивают бидистиллированной водой.

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Приготовление основных растворов ионов кадмия, свинца, меди и цинка.

8.2.1.1 Приготовление основного стандартного раствора свинца с концентрацией 100 мг/дм³.

Вскрывают стеклянную ампулу стандартного образца состава раствора иона свинца с концентрацией 1,0 мг/см³, выливают в сухой стакан; 5,0 см³ раствора с помощью пипетки

вместимостью 5,0 см³ переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения один год.

8.2.1.2 Приготовление основного стандартного раствора кадмия с концентрацией 100 мг/дм³.

Вскрывают стеклянную ампулу стандартного образца состава раствора иона кадмия с концентрацией 1,0 мг/см³, выливают в сухой стакан; 5,0 см³ раствора с помощью пипетки вместимостью 5,0 см³ переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения один год.

8.2.1.3 Приготовление основного стандартного раствора цинка с концентрацией 100 мг/дм³.

Вскрывают стеклянную ампулу стандартного образца состава раствора иона цинка с концентрацией 1,0 мг/см³, выливают в сухой стакан; 5,0 см³ раствора с помощью пипетки вместимостью 5,0 см³, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения один год.

8.2.1.4 Приготовление основного стандартного раствора меди с концентрацией 100 мг/дм³.

Вскрывают стеклянную ампулу стандартного образца состава раствора иона меди с концентрацией 1,0 мг/см³, выливают в сухой стакан; 5,0 см³ раствора с помощью пипетки вместимостью 5,0 см³, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения один год.

8.2.2 Приготовление аттестованных растворов ионов кадмия, свинца, меди и цинка.

Аттестованные растворы с концентрацией 1,0 и 10,0 мг/дм³ готовить отдельно для каждого иона согласно МИ 2334 из основных растворов (8.2.1.1-8.2.1.4), разбавляя их дистиллированной водой.

Объем основных растворов и мерных колб, массовая концентрация исходных и приготовленных растворов ионов кадмия, свинца, меди и цинка и другие необходимые сведения приведены в табл.2.

Таблица 2 Приготовление аттестованных смесей (АС) растворов ионов кадмия, свинца, меди и цинка

Концентрация исходного раствора для приготовления АС, мг/дм ³	Объем исходного раствора для приготовления АС, см ³	Объем мерной колбы, см ³	Концентрация приготовленного раствора АС, мг/дм ³	Срок хранения
100	5	50	10,0	30 дней
100	1	100	1,0	Готовят в день определения

8.2.3 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.3.1 Приготовление раствора азотной кислоты концентрации 1М

В мерную колбу вместимостью 1000см³ помещают 200-300 см³ бидистиллированной воды и вносят цилиндром 70см³ концентрированной азотной кислоты, перемешивают охлаждают и доводят до метки бидистиллированной водой.

8.2.3.2 Приготовление раствора азотной кислоты концентрации 0,1М

В мерную колбу вместимостью 1000см³ вносят пипеткой 7,0 см³ концентрированной азотной кислоты и доводят до метки бидистиллированной водой.

8.2.3.3 Приготовление раствора хлористоводородной кислоты концентрации 1М

В мерную колбу вместимостью 1000см³ помещают 200-300 см³ бидистиллированной воды и вносят цилиндром 80см³ концентрированной хлористоводородной кислоты, перемешивают охлаждают и доводят до метки бидистиллированной водой.

8.2.3.4 Приготовление раствора ртути (II) азотнокислой концентрации 0,01М

Навеску ртути (II) азотнокислой массой 0,343 г взвешивают на аналитических весах, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и растворяют в 50 см³ раствора азотной кислоты концентрации 0,1М и доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят в темноте.

8.2.3.5 Приготовление раствора фонового электролита

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ вносят 50 см³ раствора хлористоводородной кислоты концентрации 1М, 10 см³ раствора азотнокислой ртути концентрации 0,01М и доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят в темноте.

Все растворы хранят в посуде из боросиликатного стекла.

8.3.3 Установка, включение и подготовка прибора к выполнению измерений

8.3.1 Устанавливают прибор в соответствии с руководством по эксплуатации.

8.3.2 Параметры работы прибора устанавливают в соответствии с Руководством по эксплуатации соответствующей модели анализатора согласно таблице 3.

8.3.3 Заполняют хлорсеребряный электрод сравнения насыщенным раствором хлористого калия за 48 часов до начала работы.

8.3.4 Устанавливают электрохимическую ячейку в соответствии с руководством по эксплуатации анализатора.

8.3.5 Выполняют проверку работы прибора и электрохимической чистоты электродов по измеряемым элементам в соответствии с Руководством по эксплуатации.

8.3.6 Проверка работы прибора и электродов в соответствии с руководством по эксплуатации выполняется при вводе в эксплуатацию, после ремонта прибора и при замене электродов

Таблица 3 Параметры измерений при регистрации вольтамперограмм

Наименование параметров	Режим
-------------------------	-------

Ячейка	3-х электродная			
Вид полярографии	Переменно-токовая инверсионная			
Потенциал накопления, В Zn,Cd,Pb,Cu Cd,Pb,Cu	-1,3			
	-0,9			
Амплитуда развертки, В Zn,Cd,Pb,Cu Cd,Pb,Cu	1,45 – 1,50			
	1,05 – 1,10			
Диапазон тока*	в зависимости от концентрации определяемого иона в пробе			
Потенциал электрохимической очистки рабочего электрода, В	0,0			
Время электрохимической очистки электрода, сек.	равно времени накопления			
Время накопления, сек (в зависимости от содержания иона)	не менее 60			
Амплитуда переменного напряжения, мВ	от 3 до 30			
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/сек	20-50			
Направление развертки	Анодное (положительное)			
Потенциал аналитического пика растворения, В (ориентировочное значение)	Zn (-1.0)	Cd (-0.7)	Pb (-0.4)	Cu (-0.1)

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9. 1 Отбор и хранение проб

9.1.1 Отбор, консервация и хранение проб питьевой воды по ГОСТ 24481

9.1.2. Отбор, консервация и хранение проб воды сточной по инструкции

НВН 33.5.3.01.

9.1.3 При отборе проб составляют акт отбора по установленной форме, в котором указывают:

- цель анализа, предполагаемые загрязнители;
- место, время отбора;
- номер пробы;
- должность, фамилия лица, отбирающего пробу;
- дата.

Примечание: для каждого анализа отбирают по три параллельных пробы воды (одна резервная). Для доставки в лабораторию сосуды с пробами упаковывают в тару, обеспечивающую сохранность и предохраняющую от резких перепадов температуры. Вода не должна подвергаться воздействию прямого солнечного света.

9.2 Подготовка проб к анализу

9.2.1 Измерения массовой концентрации ионов меди, свинца, кадмия и цинка выполняются в одной пробе. При проведении анализов одновременно готовят две параллельных пробы.

9.2.2 Подготовка проб питьевой и природной пресной воды

9.2.2.1 Пробу подготовленного к испытанию образца воды объемом 100 см³ переносят в выпарительную чашку, добавляют 1-2 см³ концентрированной азотной кислоты. Содержимое чашки упаривают до «влажных солей». Если остаток темный, кислотную обработку повторяют до его осветления.

9.2.2.2 Если остаток не осветляется, пробу упаривают досуха и прокаливают в муфельной печи при 450°C в течение 30 мин.

9.2.2.3 В чашку с золой добавляют 1 см³ 1М хлористоводородной кислоты и 5 см³ раствора фонового электролита. Если зола плохо растворяется, чашку подогревают на водяной бане.

9.2.2.4 Раствор пробы, подготовленной к выполнению измерений: раствор, полученный в результате полной минерализации пробы, охлаждают и количественно переносят в мерную пробирку вместимостью 20 см³ через бумажный фильтр, увлажненный раствором фонового электролита. Раствор доводят до метки фоновым электролитом.

9.2.3 Подготовка проб очищенной сточной и морской воды

Подготовку проб сточной и морской воды выполняют по 9.2.2.1-9.2.2.4. с обязательным выполнением операций по 9.2.2.2 (прокаливанием остатка в муфельной печи при 450°C в течение 30 мин).

9.2.4 Раствор контрольной «холостой» пробы готовят к выполнению измерений аналогично пробам воды, используя вместо пробы бидистиллированную воду.

9.3 Выполнение измерений

Выполнение измерений массовой концентрации ионов меди, свинца, кадмия и цинка в подготовленных пробах включает следующие основные операции (табл.4):

Таблица 4

п.п. МВИ	Наименование основной операции выполнения измерений	Раствор пробы, подготовленной для измерения (№№ п.п. МВИ)
9.3.1	регистрация вольтамперограмм «холостой» пробы	9.2.4
9.3.2	регистрация вольтамперограмм проб	9.2.2.4, 9.2.3
9.3.3	регистрация вольтамперограмм проб с добавками растворов соответствующих ионов	9.2.2.4, 9.2.3 с добавками
9.3.4	очистка электродов	

*Серия измерений пробы: (холостой опыт -проба -проба со всеми добавками) выполняется при параметрах измерений, установленных для каждого измеряемого иона.

9.3.1 Регистрация вольтамперограмм «холостой» пробы.

9.3.1.1 В стеклоуглеродный тигель электрохимической ячейки помещают 20см³ «холостой» пробы.

9.3.1.2 Закрепляют тигель на подставке-держателе прибора.

9.3.1.3 Устанавливают потенциал электрохимической очистки рабочего в соответствии с таблицей 3 и в течение не менее 60 секунд не регистрируя вольтамперограммы производят электрохимическую очистку электрода. Выключают ячейку.

9.3.1.4 Устанавливают параметры измерений (потенциал накопления, амплитуду развертки, диапазон тока и время накопления) в соответствии с рекомендациями табл.3. Включают ячейку, регистрируют вольтамперограммы* и выключают ячейку.

*Примечание: в случаях измерения в пробах воды массовой концентрации ионов меди, свинца и кадмия (без цинка) рекомендуется установить потенциал накопления (-0,9 В) и соответственно амплитуду развертки 1,05 -1,10 В

9.3.1.5 Устанавливают потенциал очистки электрода 0,0 В, включают ячейку, выполняют электрохимическую очистку электрода в течение времени, равном времени накопления и выключают ячейку.

Цикл операций по п.п. 9.3.1.3-9.3.1.5 повторяют не менее трех раз.

Электрохимическая очистка электрода обязательна после записи каждой вольтамперограммы.

9.3.1.6 Результаты измерений (регистрация вольтамперограмм раствора «холостой» пробы и условия выполнения всех измерений) записываются в программном интерфейсе системы сбора и обработки данных в соответствии руководством по эксплуатации прибора.

9.3.2 Регистрация вольтамперограмм раствора пробы

9.3.2.1 В стеклоуглеродный тигель помещают 20см³ раствора пробы, подготовленной к измерениям.

9.3.1.2 Закрепляют тигель на подставке-держателе прибора.

9.3.2.2 Выполняют операции по 9.3.1.3- 9.3.1.6 при значениях параметров измерений, установленных при регистрации вольтамперограмм «холостой» пробы.

Значения потенциалов пика окисления определяемых металлов являются качественной характеристикой элемента; их ориентировочные значения приведены в таблице 3.

9.3.2.4 Результаты измерений записываются в программном интерфейсе системы сбора и обработки данных в соответствии руководством по эксплуатации прибора.

9.3.3 Регистрация вольтамперограмм пробы с добавками.

9.3.3.1 Добавку растворов АС определяемых ионов дозатором пипеточным вносят в тигель с пробой после регистрации вольтамперограмм и очистки электрода.

9.3.3.2 Объем и концентрация добавляемых в ячейку растворов АС (табл.2) устанавливаются экспериментально для каждой пробы таким образом, чтобы высота аналитического пика измеряемого иона при регистрации вольтамперограмм пробы с добавкой увеличилась в 1,5 - 3 раза при значениях параметров прибора, установленных при регистрации вольтамперограмм пробы.

Суммарный объем всех растворов АС, добавленных в ячейку, не должен превышать 10% от объема пробы.

9.3.3.3 Регистрацию вольтамперограмм в серии измерений: «холостая» проба, проба и проба с добавками соответствующего иона выполняют по 3.1.3- 9.3.1.6 при одинаковых параметрах измерений для каждого иона.

9.3.3.4 В первую очередь выполняют измерения массовой концентрации ионов свинца, кадмия и цинка. Для этого в пробу вводят добавки растворов соответствующих ионов (табл.2) и выполняют операции по 9.3.1.3- 9.3.1.6.

9.3.3.5 Измерение массовой концентрации ионов меди в пробе с добавками обычно проводят после того, как выполнена регистрация вольтамперограмм по п.9.3.3.4.

9.3.4 Очистка электродов.

После проведения серии анализов или в конце работы ячейку и электроды тщательно промывают бидистиллированной водой, рабочие электроды механически очищают сухой фильтровальной бумагой, затем бумагой, смоченной этанолом, вспомогательный (хлорсеребряный) электрод ополаскивают раствором хлористоводородной кислоты, промывают бидистиллированной водой и помещают в насыщенный раствор хлористого калия.

9.3.5 Регистрация измерений

Результаты измерений выполненных серий регистрируются в соответствии с руководством по эксплуатации и могут быть выведены на дисплей или принтер, сформированы в отчеты и протоколы испытаний.

Примечание: при работе на электрохимическом анализаторе в комплекте с самописцем массовую концентрацию определяемого иона вычисляют по высоте аналитических пиков на ленте самописца в соответствии с приложением 1.

10 ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Результаты анализа регистрируются в виде протокола в программном интерфейсе системы сбора и обработки данных

10.2 Результаты измерений массовой концентрации ионов в воде в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде:

$$(X_{cp} \pm \Delta) \text{ мг/дм}^3$$

где: X_{cp} - результат анализа пробы, мг/дм³

Δ - абсолютная погрешность измерений массовой концентрации ионов, мг/дм³, при $P=0,95$.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = \delta \cdot X_{i \text{ ср.}} / 100$, мг/дм³.

где δ - значение относительной погрешности измерения массовой концентрации ионов, %.

10.3 Результаты измерений оформляют протоколом, форма которого приведена в программном обеспечении.

11 КОНТРОЛЬ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ

11.1 Оперативный контроль воспроизводимости.

11.1.1 Образцами для контроля являются реальные пробы воды. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике.

11.1.2 Отобранную пробу делят на две равные части, которые анализируют в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа, т.е. получают два результата анализа, используя разные партии реактивов и наборов мерной посуды. В работе должны участвовать два аналитика. Оперативный контроль воспроизводимости проводят через каждые 20 проб.

Воспроизводимость результатов анализа признают удовлетворительной, если результат контрольных измерений D_k не превышает норматив D :

$$D_k = |X_1 - X_2| \cdot 100 / X \leq D,$$

где X_1, X_2 - результаты анализа одной и той же пробы, полученные в условиях внутрилабораторной воспроизводимости, мг/дм³;

D - норматив оперативного контроля воспроизводимости, табл.5.

11.1.4 При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном превышении норматива D , выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

11.2 Оперативный контроль погрешности МВИ

11.2.1 Оперативный контроль погрешности методом добавок

Образцами для контроля являются реальные пробы воды. При применении метода добавок объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализов по методике. Отобранную пробу делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики. Во вторую часть вводят добавку C_D аттестованного раствора, а затем анализируют в точном соответствии с прописью методики. Добавка должна составлять (50-150)% от содержания определяемых ионов в пробе.

Точность контрольных измерений признают удовлетворительной, если выполняется условие: $100 |X - C| / C \leq K$,

где K - норматив оперативного контроля погрешности, мг/дм³.

При внешнем контроле ($P=0,95$): $K=\delta$, где δ - граница погрешности по табл.1.

При внутрилабораторном контроле ((P=0,90): $K=0,84 \delta$,

Точность контрольных измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$100 * |X_D - X - C_D| \leq K_D,$$

где С и C_D - результаты контрольных измерений содержания ионов в пробе и в пробе с добавкой; X_D - значение добавки, мг/дм³

K_D - норматив оперативного контроля погрешности, рассчитываемый по следующим формулам: при проведении внутрилабораторного контроля (P=0,90): $K_D = 0,84 \sqrt{\Delta_x^2 + \Delta_{xD}^2}$;

$$\text{при проведении внешнего контроля (P=0,95): } K_D = \sqrt{\Delta_x^2 + \Delta_{xD}^2},$$

где Δ_x и Δ_{xD} - значения абсолютной погрешности результатов анализа пробы и пробы с добавкой, соответственно.

При превышении норматива оперативного контроля погрешности проводят повторное определение ионов в пробе. При повторном превышении указанного норматива К выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

При смене партий реактивов проведение оперативного контроля погрешности обязательно

Таблица 5 - Значения нормативов оперативного контроля характеристик погрешности

Наименование иона	Диапазон массовой концентрации, мг/дм ³	Характеристики погрешности, мг/дм ³			
		Δ	К	D	d
Вода питьевая, природная и морская					
кадмий	1-1000	0,11x+0,28	0,11x+0,28	0,15x+0,39	0,08x+0,20
свинец	1-1000	0,12x+0,28	0,12x+0,28	0,17x+0,39	0,09x+0,20
медь	1-1000	0,10x+0,25	0,10x+0,25	0,14x+0,35	0,07x+0,18
цинк	10-1000	0,07x+1,30	0,07x+1,30	0,10x+1,8	0,05x+1,0
Вода очищенная сточная					
кадмий	1-1000	0,18x+0,32	0,18x+0,32	0,25x+0,45	0,12x+0,22
свинец	1-1000	0,17x+0,30	0,17x+0,30	0,24x+0,42	0,12x+0,21
медь	1-1000	0,15x+0,30	0,15x+0,30	0,21x+0,42	0,11x+0,21
цинк	10-1000	0,10x+1,5	0,10x+1,5	0,14x+2,1	0,07x+1,0

Метрологические характеристики приведены в виде зависимости от значения X - среднего арифметического результата параллельных определений

Приложение 1

(справочное)

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛОВ С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ

1. Средства измерений, реактивы, оборудование

Весы лабораторные аналитические любого типа 2-го класса точности

Колбы мерные наливные : 2-1000-2 по ГОСТ 1770

Цилиндры мерные: 1-50 по ГОСТ 1770

Электроплитка

Стаканы термостойкие: В-1-150ТС по ГОСТ 25336

Вода бидистиллированная

Кислота азотная

Кадмий металлический КД-1 по ГОСТ 1467

Медь катодная по ГОСТ 859

Свинец металлический по ГОСТ 3778 или по ТУ 6-09-1490

Цинк металлический, гранулированный ЦВОО по ГОСТ 3640 или по ГОСТ 989

2. Приготовление растворов

2.1 Приготовление раствора азотной кислоты концентрации 0,1М

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ вносят 100-200 см³ бидистиллированной воды, цилиндром добавляют 8,3 см³ концентрированной азотной кислоты, перемешивают, охлаждают и доводят до метки бидистиллированной водой.

2.2. Приготовление аттестованных растворов ионов кадмия, свинца, меди и цинка

Основные аттестованные растворы металлов с концентрацией 1,0 мг/см³ готовят из чистых элементов (не менее 99,9%) .

Навеску металла (медь, цинк, кадмий, свинец) $1,000 \pm 0,001$ г помещают в стакан вместимостью 150 см³, приливают 10 см³ конц. азотной кислоты, 10 см³ бидистиллированной воды и растворяют при нагревании.

К охлажденному раствору приливают 50 см³ 0,1 М азотной кислоты (п. 3.3.23), раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки тем же раствором азотной кислоты и перемешивают. Срок хранения растворов 1 год.

Основные аттестованные растворы металлов с концентрацией 1,0 мг/см³ предназначены для приготовления рабочих растворов с концентрациями. Аттестованные растворы с массовой концентрацией 100, 10 и 1 мкг/см³ готовят последовательным разбавлением основного аттестованного раствора.

Приложение 2

(справочное)

Форма записи результатов анализа

N пробы	Результат определения	Расхождение между параллельными определениями		Результат анализа
	1			
	2			
	3			
	Среднее			