

МВИ ФР.1.31.2002.00589

Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов мышьяка и ртути в пробах воды питьевой, минеральной питьевой, природной и сточной методом инверсионной вольтамперометрии

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика выполнения измерений устанавливает инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой концентрации мышьяка и ртути в пробах воды питьевой, минеральной питьевой, природной и сточной. Метод обеспечивает получение результатов измерений массовой концентрации мышьяка и ртути в воде питьевой, минеральной питьевой, природной и сточной в диапазонах и с погрешностями, приведенными в таблице 1.

2. НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315-97	Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Общие положения
ГОСТ Р 8.563-96	Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений
ГОСТ 12.0.004-90	Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения
ГОСТ 12.1.004-91	Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования
ГОСТ 12.1.019-79	Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
ГОСТ 12.2.007.0-75	Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности
ГОСТ 12.4.009-83	Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание
ГОСТ 12.4.021-75	Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования
ГОСТ 215-73Е	Термометры лабораторные. Технические условия
ГОСТ 1770-74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия
ГОСТ 1973-77	Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия
ГОСТ 3760-77	Аммиак водный. Технические условия
ГОСТ 3773-78	Аммоний хлористый. Технические условия
ГОСТ 4147-74	Железо (III) хлорид б-водный. Технические условия

ГОСТ 4165-78	Медь (II) серноокислая 5-водная. Технические условия
ГОСТ 4174-77	Цинк серноокислый 7-водный. Технические условия
ГОСТ 4212-76	Реактивы. Приготовление растворов для колориметрического и нефелометрического анализа
ГОСТ 4217-77	Калий азотноокислый. Технические условия
ГОСТ 4234-77	Калий хлористый. Технические условия
ГОСТ 4236-77	Свинец (II) азотноокислый. Технические условия
ГОСТ 4328-77	Натрия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 4456-75	Кадмий серноокислый. Технические условия
ГОСТ 4461-77	Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 4520-78	Ртуть (II) азотноокислая 1-водная. Технические условия
ГОСТ 5072-79	Секундомеры. Технические условия
ГОСТ 5828- 86	Диметилглиоксим. Технические условия
ГОСТ 5841-74	Гидразин серноокислый. Технические условия
ГОСТ 6709-72	Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 7328-82	Меры массы общего назначения и образцовые. Технические условия
ГОСТ 10652-73	Соль динатриевая этилендиамин-N ₁ ,N ₂ , N ^o N ^o ₁ -тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б). Технические условия
ГОСТ 10929-76	Водорода пероксид. Технические условия
ГОСТ 11125-84	Кислота азотная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14261-77	Кислота соляная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14262-78	Кислота серная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14919-83	Электроплиты, электроплитки и жарочные электрощкафы бытовые. Общие технические условия
ГОСТ 18300-87	Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия
ГОСТ 19908-80	Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия
ГОСТ 20490-75	Калий марганцевоокислый. Технические условия
ГОСТ 21400-75	Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний
ГОСТ 24104-88	Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия
ГОСТ 25336-82	Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 25363-80	Калия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 26927-94	Сырье и продукты пищевые. Методы определения ртути
ГОСТ 26929-94	Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация

для определения токсичных элементов.

ГОСТ 28165-89	Приборы и аппараты лабораторные из стекла. Аквадистилляторы. Испарители. Установки ректификационные. Общие технические требования
ГОСТ 29169-91 (ИСО 648-77)	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой
ГОСТ 29225-91 (ИСО 1775-75)	Посуда и оборудование фарфоровые лабораторные. Общие требования и методы испытаний
ГОСТ 29227-91 (ИСО 835/1-81)	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
ГОСТ Р 1.12-88	Государственная система стандартизации. Стандартизация и смежные виды деятельности. Термины и определения

3. ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем стандарте используют определения и сокращения с учетом требований ГОСТ 8.315, ГОСТ Р 1.12, ГОСТ 8.563.

4. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Инверсионно-вольтамперометрический метод основан на зависимости тока, проходящего через ячейку анализатора от массовой концентрации определяемого в пробе элемента от и функционально связанного с формой и параметрами приложенного к электродам поляризующего напряжения.

Инверсионно-вольтамперометрический метод базируется на способности анализируемого элемента электрохимически накапливаться на поверхности или в объеме индикаторного электрода и растворяться в процессе анодной или катодной поляризации при определенном потенциале, характерном для каждого элемента. Высота пика элемента, регистрируемого на вольтамперограмме, пропорциональна массовой концентрации определяемого элемента в растворе.

Процесс вольтамперометрического определения содержания элементов в инверсионном режиме включает в себя:

- электрохимическую очистку измерительного (рабочего, индикаторного, далее по тексту измерительного) электрода;
- электрохимическое накопление элементов на измерительном электроде;
- электрорастворение накопленных элементов при развертке потенциала при заданных режимах.

Измерение массовой концентрации элементов в растворах проб определяют «методом стандартных добавок», не требующим построения градуировочной кривой. Метод стандартных добавок включает регистрацию вольтамперограмм при одних и тех же параметрах измерений серии следующих растворов:

- 1) фонового электролита (фон);

2) пробы, подготовленной к измерениям;

3) той же пробы, в которую вводят добавки растворов измеряемого иона, с известной концентрацией (рабочих растворов).

Результат измерений рассчитывают сравнением величин аналитических сигналов полученных вольтамперограмм.

5. ДИАПАЗОНЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Методика обеспечивает получение результатов анализа массовой концентрации мышьяка и ртути в воде питьевой, минеральной питьевой, природной и сточной с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1, при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Определяемый элемент	Диапазон измеряемых концентраций, мг/дм ³	Границы относительной погрешности, $\pm\delta\%$
мышьяк	0,002 ÷ 0,01	25
	св. 0,01÷0,1	20
	св. 0,1	10
ртуть	0,0001-0,001	25
	св. 0,001	15

6. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЫШЬЯКА

6.1 Средства измерений, оборудование, реактивы

6.1.1 Анализатор вольтамперометрический АКВ по ТУ 4215-001-18294344 с трехэлектродным датчиком (вращающийся измерительный электрод; вспомогательный электрод и электрод сравнения) и системой сбора и обработки данных со следующими метрологическими характеристиками:

предел обнаружения ионов кадмия, мг/дм³ $5 \cdot 10^{-5}$;

предел допускаемых значений относительного (СКО) случайной составляющей погрешности результатов измерений, % - не более 4.

6.1.2 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов мышьяка с аттестованным значением массовой концентрации 0,1 мг/см³ и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1%.

Например: ГСО раствора ионов мышьяка 7344.

Допускается применение других ГСО раствора ионов мышьяка с метрологическими характеристиками не хуже указанных. При отсутствии ГСО допускается использование растворов, приготовленных в соответствии с ГОСТ 4212.

6.1.3 Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г, 2 класса точности по ГОСТ 24104

6.1.4 Набор гирь Г-2-200 по ГОСТ 7328

6.1.5 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2 класса точности по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169: вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0

6.1.6 Посуда мерная лабораторная стеклянная 2 класса точности по ГОСТ 1770: колбы мерные наливные вместимостью 25 см³; 50 см³; 100 см³; 500 см³; 1000 см³; цилиндры вместимостью 10 см³; 25 см³; 50 см³; пробирки мерные вместимостью 10 см³; 15 см³; 20 см³

6.1.7 Одноканальные пипетки переменного объема 5-100 мкл и 200-1000 мкл или аналогичные пипетки с погрешностью дозирования не более 2% по ГОСТ Р 50444

6.1.8 Шкаф сушильный лабораторный с диапазоном регулирования температуры (40 - 150)⁰С

6.1.9 Аналитический автоклав МКП-04 или МКП-05 АНКОН - АТ-2 [1] или электропечь сопротивления камерная лабораторная с диапазоном регулирования температуры (200 - 1100)⁰С.

6.1.10 Аппарат для приготовления бидистиллированной воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 28165

6.1.11 Баня водяная лабораторная с электрическим обогревом

6.1.12 Бюксы с притертыми крышками вместимостью 20 -30 см³ по ГОСТ 25336

6.1.13 Чаши выпарительные вместимостью 20 -50 см³ фарфоровые лабораторные по ГОСТ 29225 или кварцевые по ГОСТ 19908

6.1.14 Воронки фильтрующие ВФ-1-32 ПОР 40 ТХС, В-25-312 ХС, В-36-50 ХС по ГОСТ 25336

6.1.15 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400

6.1.16 Эксикатор по ГОСТ 25336

6.1.17 Штатив химический лабораторный

6.1.18 Калий хлористый по ГОСТ 4234

6.1.19 Кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125 (d =1,42 г/см³)

6.1.20 Спирт этиловый ректификованный, технический по ГОСТ 18300

6.1.21 Кислота серная по ГОСТ 4204

6.1.22 Кислота соляная по ГОСТ 14261 (d =1,185 г/см³)

6.1.23 Пероксид водорода, х.ч. по ГОСТ 10929

6.1.24 Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841, чда.

6.1.25 Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N' N' _тетрауксусной кислоты

2- водная (трилон Б) по ГОСТ 10652 или по ТУ 6-09-2540-72, х.ч.

или по ТУ 6-09-2540-72, х.ч.,.

Примечание Все реактивы должны быть квалификации ос.ч или х.ч

6.2 Порядок подготовки к измерениям

При подготовке к выполнению измерений выполняют следующие работы: подготовку посуды, приготовление растворов, подготовку анализатора, подготовку проб.

6.2.1 Подготовка посуды

Новую и загрязненную посуду тщательно промывают хромовой смесью, затем многократно споласкивают водопроводной водой, несколько раз - дистиллированной водой ГОСТ 6709, а затем трижды - бидистиллированной водой.

При выполнении измерений непосредственно перед использованием подготовленную посуду дополнительно промывают 1М раствором азотной кислоты и тщательно ополаскивают бидистиллированной водой.

6.2.2 Приготовление растворов

6.2.2.1 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации 2 М

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ наливают немного бидистиллированной воды и осторожно приливают 165 см³ концентрированной соляной кислоты ($d = 1,185 \text{ г/см}^3$). Раствор перемешивают и после охлаждения доводят до метки бидистиллированной водой.

6.2.2.2 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации 1 М

82,5 см³ концентрированной соляной кислоты ($d = 1,185 \text{ г/см}^3$) вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой.

6.2.2.3 Приготовление насыщенного раствора гидразина сернокислого.

В стакан, емкостью 200 см³ цилиндром наливают 100 см³ бидистиллированной воды, добавляют пипеткой 1 см³ концентрированной серной кислоты ($d=1,83 \text{ г/см}^3$) и перемешивают. В полученный раствор добавляют небольшими порциями гидразин сернокислый, растворяя его до получения насыщенного раствора.

6.2.2.4 Приготовление 0,1 М раствора трилона Б

9,3 г соли динатриевой этилендиамина-N,N,N' N' -тетрауксусной кислоты 2- водной (трилона Б) взвешивают с погрешностью не более 0,1г, помещают мерную колбу вместимостью 250 см³ и растворяют в бидистиллированной воде, после чего содержимое колбы доводят до метки и перемешивают.

6.2.2.5 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия (для заполнения электрода сравнения).

Для заполнения электрода сравнения готовят 100 см³ насыщенного раствора хлористого в бидистиллированной воде.

6.2.2.6 Приготовление рабочего раствора ионов мышьяка с массовой концентрацией 10,0 мг/дм³.

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан; 5,0 см³ раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки насыщенным раствором гидразина сернокислого, приготовленного по 6.2.2.3. **Перед применением раствор выдерживают не менее суток.** Срок хранения – 30 дней.

6.2.2.7 Все растворы хранят в посуде из боросиликатного стекла. Срок хранения растворов по 6.2.2.1-6.2.2.5 - 6 месяцев.

6.3 Подготовка анализатора к измерениям

6.3.1 Анализатор и электрохимическую ячейку (с установленными измерительным электродом АКУ-2, электродом сравнения, заполненным насыщенным раствором хлористого калия за 48 часов до начала работы и вспомогательным электродом-стеклоуглеродным тиглем) подготавливают к работе в соответствии с руководством по эксплуатации прибора, проверяют чистоту электрохимической ячейки по растворам измеряемых элементов и работоспособность анализатора по рабочим растворам кадмия.

Категорически запрещается включать электрохимическую ячейку и выполнять измерения при отсутствии или неисправности электрода сравнения!

6.3.2 Проверка электрохимической ячейки.

Проверка чистоты ячейки является обязательной и выполняется перед началом работы и периодически в процессе работы.

Готовят пробу для регистрации фона: в фарфоровую чашку пипеткой помещают 1-5 см³ бидистиллированной воды, добавляют 2 см³ раствора гидразина сернокислого по 6.2.2.3, перемешивают стеклянной палочкой и нагревают на электроплитке с закрытой спиралью до удаления паров серной кислоты. После охлаждения содержимое чашки растворяют в 1 см³ раствора соляной кислоты концентрации 1М и добавляют 1 см³ раствора трилона Б, приготовленного по 6.2.2.4, тщательно перемешивают и количественно переносят бидистиллированной водой в мерную пробирку вместимостью 20 см³. Полученный раствор переносят в стеклоуглеродный тигель и регистрируют вольтамперограммы (1) при параметрах, указанных в таблице 2.

Затем в стеклоуглеродный тигель одноканальной пипеткой переменного объема добавляют 20 мкл рабочего раствора ионов мышьяка, регистрируют вольтамперограммы (2) при тех же параметрах. Идентифицируют аналитический пик определяемого элемента в соответствии с ориентировочными значениями, приведенными в таблице 2.

Отсутствие на вольтамперограммах (1) аналитических пиков, соответствующих мышьяку, свидетельствует о чистоте ячейки.

6.3.3 Измерение массовой концентрации мышьяка в пробе включает регистрацию 2-3 вольтамперограмм каждого раствора серии (фоновый электролит – проба - проба с добавками рабочих растворов).

Операции измерений выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации соответствующей модели анализатора при значениях параметров, приведенных в таблицах «Параметры измерений» настоящей МВИ.

При регистрации вольтамперограмм параметры измерений, помеченные в таблицах значком «*»: значение диапазона тока, время очистки и время накопления могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора, т.к. они являются функцией концентрации элемента в пробе.

Например: при низких значениях массовой концентрации возможно увеличение времени накопления (с последующим соответствующим увеличением времени электрохимической очистки измерительного электрода).

Изменение значений параметров измерений любого раствора серии требует обязательной повторной регистрации остальных растворов серии при вновь установленных значениях.

Для анализаторов АКВ-07МК и модели АКВ-07* в комплектации с компьютером параметры устанавливаются автоматически при выборе соответствующего пункта меню программного обеспечения.

Все вольтамперограммы и условия и параметры измерений выводятся на дисплей компьютера и записываются в системе сбора и обработки данных. Расчет массовой концентрации элемента в измеряемых растворах и пробах выполняет программа сбора и обработки данных после идентификации положения пиков каждого определяемого элемента в соответствии с ориентировочным значением, приведенным в таблице 2.

*Примечание. Для моделей анализаторов вольтамперометрических АКВ-07 в комплектации с самописцем соблюдают последовательность операций, приведенную в руководстве по эксплуатации, а параметры измерений устанавливают в соответствии с таблицами соответствующего раздела настоящей МВИ.

6.3.4 Проверка работоспособности анализатора.

а). Проверку работоспособности анализатора выполняют с установленным в электрохимическую ячейку углеситаловым электродом по рабочим растворам кадмия с массовой концентрацией 0,010 (А) и 0,020 (Б) мг/дм³.

б). Вольтамперограммы серии растворов (фоновый электролит и рабочих растворов кадмия) регистрируют, выполняя операции в соответствии с руководством по эксплуатации анализатора.

в). Относительная погрешность измеренного значения массовой концентрации раствора (А) не должна превышать 15%.

6.4 Отбор проб

6.4.1 Отбор проб воды питьевой по ГОСТ Р 51232*, ГОСТ Р 51233*, ГОСТ 2874, ГОСТ 24481, воды минеральной питьевой, лечебной и лечебно-столовой по ГОСТ 13273.

* для Российской Федерации

6.4.2 Отбор, консервация и хранение проб сточной воды проводится в соответствии с НВН 33.5.3.01.

6.5 Подготовка проб

6.5.1 Пробу питьевой воды объемом 20-100 см³ пипеткой переносят в выпарительную чашку, добавляют 1 см³ концентрированной азотной кислоты и осторожно, не допуская разбрызгивания, упаривают содержимое чашки на электроплитке до “влажных солей”. К анализу готовят две параллельные пробы.

Пробу воды минеральной питьевой, лечебной, лечебно-столовой, природно-столовой и сточной объемом до 20 -50 см³ пипеткой переносят в выпарительную чашку, добавляют 2 см³ концентрированной азотной кислоты, нагревают на электроплитке постепенно, избегая разбрызгивания. Содержимое чашки осторожно упаривают до «влажных солей». При наличии в остатке темных включений выпарительную чашку помещают в электропечь и прокаливают при температуре не выше 250°С в течение 1 часа или смачивают 1 см³ концентрированной азотной кислоты и осторожно упаривают на электроплитке до «влажных солей». Минерализацию считают законченной, если остаток имеет белый или слегка окрашенный цвет.

6.5.2 Остаток «влажных солей» равномерно смачивают 3 каплями концентрированной серной кислоты, добавляют 0,1 г гидразина сернокислого, перемешивают стеклянной палочкой и нагревают на электроплитке с закрытой спиралью до удаления паров серной кислоты. После охлаждения содержимое чашки растворяют в 1 см³ раствора соляной кислоты концентрации 1М и добавляют 1 см³ раствора динатриевой соли этилендиамина-N,N,N' N' -тетрауксусной кислоты 2- водной (трилона Б) концентрации 0,1 М, тщательно перемешивают и количественно переносят бидистиллированной водой в мерную пробирку вместимостью 20 см³. Содержимое пробирки доводят до метки бидистиллированной водой. Электроактивная форма мышьяка (As⁺³) сохраняет устойчивость в анализируемом растворе в течение 4-х часов.

В случае если содержание мышьяка в пробе, подготовленной для анализа находится выше верхнего предела диапазона измерений, регламентированного в таблице 1, пробу разбавляют до требуемого уровня концентрации.

В случае если содержание мышьяка в подготовленной пробе находится ниже нижнего предела диапазона измерений (таблица 1), допускается увеличение объема пробы.

6.5.3 Раствор «холостой» пробы готовят выполняя операции по 6.5.1-6.5.2 , используя вместо пробы бидистиллированную воду.

Допускается подготовка проб воды минеральной и сточной методом мокрой минерализации в герметично замкнутых системах (аналитических автоклавах) по МУК 4.1.985. Объем пробы не должен превышать рекомендуемого руководством по эксплуатации аналитического автоклава. Минерализат из реакционной емкости количественно переносят бидистиллированной водой в фарфоровую чашку и осторожно упаривают до состояния «влажных солей» и выполняют дальнейшую подготовку пробы по 6.5.2.

6.6 Порядок измерений

6.6.1 Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

Температура окружающего воздуха, °С - 20...35

Атмосферное давление, кПа - 84-106,7

(760 ± 30 мм рт.ст.)

Относительная влажность воздуха, %	- 65 ± 15
Частота питающей сети, Гц	- 50 ± 0,5
Напряжение питания в сети, В	- 220 ± 22

6.6.2 Измерения массовой концентрации элементов в пробах подготовленных к измерениям выполняют «методом стандартных добавок»: добавками являются рабочие растворы. Массовую концентрацию и объемы рабочего раствора (добавки) определяемого элемента подбирают для каждой пробы таким образом, чтобы после введения добавки высота аналитического пика на вольтамперограммах каждого элемента увеличивалась в 1,5 - 3 раза, при этом суммарный объем добавок не должен превышать 10% объема измеряемой пробы.

В процессе работы перед регистрацией вольтамперограмм каждой серии растворов рекомендуется обязательно проверять чистоту электрохимической ячейки и проводить очистку электродов.

Примечание. Объемы, концентрация рабочего раствора, количество добавок регистрируются в программе анализаторов с компьютером; для анализаторов в комплектации с самописцем - в рабочем журнале.

6.6.3.1 Регистрация вольтамперограмм раствора фона.

Раствор для регистрации вольтамперограмм фона готовят по 6.3.2, помещают его в стеклоуглеродный тигель и регистрируют вольтамперограммы по 6.3.3 при параметрах измерений в соответствии с таблицей 2.

6.6.3.2 Регистрация вольтамперограмм пробы.

В стеклоуглеродный тигель переносят пробу, подготовленную к измерениям по 6.5 и регистрируют вольтамперограммы по 6.6.3.1 при тех же параметрах измерений.

6.6.3.3 Регистрация вольтамперограмм пробы с добавками

После регистрации вольтамперограмм пробы по 6.6.3.2 в стеклоуглеродный тигель вносят одноканальной пипеткой переменного объема рабочий раствор ионов мышьяка с учетом требований 6.6.2 и регистрируют вольтамперограммы по 6.6.3.2 при тех же параметрах. Идентифицируют аналитический пик определяемого элемента в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2 - Параметры измерений массовой концентрации мышьяка

Наименование иона	As
Тип измерительного электрода	золотой
Направление развертки	Положительное
Потенциал очистки электрода, В	+ 1,7
*Время очистки, с	60
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/сек	50
Потенциал накопления, В	- 05
*Время накопления, с	60-300

Амплитуда развертки, В	1,0
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	0,15
<i>*Диапазон тока для моделей: АКВ-07МК-100х1; АКВ-07МК-100х1</i>	
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50 мВ	

Изменение значений параметров измерений любого раствора серии 6.6.3.1-6.6.3.3 требует обязательной повторной регистрации вольтамперограмм остальных растворов серии при вновь установленных значениях.

6.6.4 Очистка электродов включает

- электрохимическую очистку после регистрации каждой вольтамперограммы;
- очистку раствором соляной кислоты концентрации 2М;
- механическую очистку торца электрода острым лезвием бритвы.

6.6.5 Регистрация результатов измерений

Результаты и параметры измерений каждой параллельной пробы (X_1 и X_2) записываются в системе сбора и обработки данных анализатора и могут быть выведены на дисплей и/или принтер, а также сформированы в отчеты.

6.7 Обработка результатов измерений

6.7.1 Обработку результатов измерений пробы (X_1 и X_2) и расчет массовой концентрации элемента в пробе \bar{X}_{cp} выполняет система сбора и обработки данных анализатора. За результат анализа принимают среднее арифметическое значение из результатов двух параллельных измерений (\bar{X}_{cp}) при условии, что расхождение между X_1 и X_2 не превышает норматива контроля сходимости результатов параллельных измерений, значения которых приведены в таблице 3.

6.7.2 Оформление результатов измерений

Массовую концентрацию элемента в пробе воды X , мг/кг, вычисляют по формуле:

$$X = \bar{X}_{cp} - X_0,$$

где X_0 массовая концентрация элемента в «холостой» пробе.

Результаты измерений представляют в виде:

$$(X \pm \Delta), \text{ мг/кг},$$

где Δ - границы абсолютной погрешности измерений, мг/кг

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = \delta \cdot \bar{X}_{cp} / 100$,

где δ - границы относительной погрешности измерений массовой концентрации анализируемого элемента в %, приведенные в таблице 1.

6.8 Контроль точности (погрешности) результатов измерений

Таблица 3 - Значения нормативов оперативного контроля

Наименование элемента	Диапазон массовой концентрации, мг/дм ³	Нормативы оперативного контроля характеристик погрешности, % (P=0,95)	
		Сходимость, d (n=2)	Воспроизводимость, D (m=2)
мышьяк	0,002 ÷ 0,01	19	33
	св. 0,01÷0,1	14	25
	св. 0,1	8	11
ртуть	0,0001-0,001	22	33
	св. 0,001	14	19

Расхождение между результатами измерений двух параллельных определений по данной методике в одной лаборатории, одним оператором, с использованием одного и того же экземпляра анализатора, одних и тех же реактивов в одной серии измерений (норматив сходимости) и расхождение между результатами измерений одной и той же пробы, выполненных по данной методике в двух разных лабораториях (норматив воспроизводимости), не должно превышать значений, указанных в таблице 3.

Контроль точности результатов измерений (сходимости, воспроизводимости и погрешности) проводят согласно приложению А.

7. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ РТУТИ.

7.1 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ

7.1.1 Анализатор вольтамперометрический АКВ по 6.1.1

7.1.2 Государственный стандартный образец состава раствора ионов ртути с аттестованным значением массовой концентрации 1,0 мг/см³ и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1%.

Например: ГСО раствора ионов ртути 7343.

Допускается применение других ГСО раствора ионов ртути с метрологическими характеристиками не хуже указанных. При отсутствии ГСО допускается использование растворов, приготовленных в соответствии с ГОСТ 4212.

7.1.3 Средства измерений, оборудование, реактивы по 6.1.3-6.1.23

1.1.1.1.1.1 7.1.4 Кислота хлорная, х.ч. по ТУ 6-09-2878

7.2 Порядок подготовки к измерениям по 6.2

7.2.1 При измерении массовой концентрации ртути к чистоте посуды предъявляются высокие требования. Рекомендуется иметь отдельный комплект посуды.

7.2.2 Приготовление растворов

7.2.2.1 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации 0,1М

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ вносят 8,5 см³ концентрированной (d = 1,185 г/см³) соляной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.2.2.2 Приготовление раствора фоновго электролита

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ вносят 10 см³ хлорной кислоты (d=1,50-1,51 г/см³ и 30 см³ 0,1M соляной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.2.2.3 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия по 6.2.2.5.

7.2.2.4 Приготовление исходного раствора ионов ртути с массовой концентрацией ионов ртути 100,0 мг/дм³

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан, 5,0 см³ раствора пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой.

7.2.2.5 Приготовление рабочих растворов ионов ртути массовой концентрацией 0, 1-10,0 мг/дм³ (для добавок)

Рабочий раствор с массовой концентрацией 10 мг/дм³ готовят разбавлением исходного раствора бидистиллированной водой, остальные рабочие растворы готовят методом последовательного разбавления раствором фоновго электролита в соответствии с таблицей 4.

Таблица 4 - Приготовление рабочих растворов ионов ртути.

Концентрация исходного раствора, мг/дм ³	Объем исходного раствора, см ³	Объем мерной колбы, см ³	Концентрация рабочего раствора, мг/дм ³	Срок хранения
100	5	50	10,0	30 дней
10	5	50	1,0*	готовят в день определения
1	5	50	0,1*	

* растворы, наиболее часто используемые для добавок.

7.2.2.6 Все растворы хранят по 6.2.2.7.

7.2.3 Подготовка анализатора к измерениям

7.2.3.1 Анализатор и электрохимическую ячейку с установленным измерительным золотым электродом готовят к работе по 6.2.2

Примечание. Для анализа проб на содержание ртути рекомендуется использовать отдельный комплект электродов (вспомогательного, измерительного и сравнения) и посуды.

7.2.3.2 Проверка электрохимической ячейки

Проверка чистоты ячейки является обязательной и выполняется перед началом работы и между регистрацией вольтамперограмм серий растворов.

В стеклоглеродный тигель помещают пипеткой 20 см^3 раствора фонового электролита и регистрируют вольтамперограммы (1) по 6.6.2 при параметрах измерений ртути в соответствии с таблицей 5.

Затем в стеклоглеродный тигель одноканальной пипеткой переменного объема добавляют 20 мкл рабочего раствора ионов ртути массовой концентрации 1 или 10 мг/дм^3 , регистрируют вольтамперограммы (2) при тех же параметрах. Идентифицируют аналитический пик определяемого элемента в соответствии с ориентировочным значением, приведенным в таблице 5.

Отсутствие на вольтамперограммах (1) аналитических пиков, соответствующих ртути, свидетельствует о чистоте ячейки.

7.3 Отбор проб по 6.4

7.4 Подготовка проб

7.4.1 Пробу воды питьевой, минеральной питьевой, лечебной, лечебно-столовой, столовой объемом $20\text{-}100 \text{ см}^3$, пробу воды сточной объемом $20\text{-}50 \text{ см}^3$ пипеткой переносят в термостойкую коническую колбу вместимостью 250 см^3 и через воронку диаметром 25 мм приливают 1 см^3 концентрированной азотной кислоты.

Содержимое колбы упаривают на водяной бане до объема около 10 см^3 , охлаждают, добавляют 1 см^3 концентрированной азотной кислоты, перемешивают и оставляют при комнатной температуре не менее чем на 30 минут, после чего через воронку добавляют по каплям 1 см^3 концентрированной серной кислоты и оставляют при комнатной температуре не более чем на 30 минут. После прекращения выделения бурых паров окислов азота содержимое колбы нагревают на водяной бане при постепенном повышении температуры, не допуская бурного выделения окислов азота. При неполной минерализации проводят дополнительную обработку пробы 1 см^3 концентрированной серной кислоты и повторяют нагревание. Минерализация считается законченной, если раствора прозрачен, не имеет окраски и его конечный объем составляет около 5 см^3 .

Примечание. Допускается минерализация проб по ГОСТ Р 51212 п.5.

7.4.2 Раствор переносят бидистиллированной водой в фарфоровую чашку и осторожно упаривают до состояния «влажных солей». Остаток «влажных солей» раствором фонового электролита количественно переносят в мерную пробирку вместимостью 20 см^3 и доводят содержимое пробирки до метки.

Допускается подготовка проб воды минеральной и сточной методом мокрой минерализации в герметично замкнутых системах (аналитических автоклавах) по МУК 4.1.985. Объем пробы не должен превышать рекомендуемого руководством по эксплуатации аналитического автоклава. Минерализат из реакционной емкости количественно переносят бидистиллированной водой в фарфоровую чашку и осторожно упаривают до состояния «влажных солей» и выполняют дальнейшую подготовку пробы по 7.4.2.

7.4.3 В случае, если содержание ртути в пробе, подготовленной для анализа находится выше верхнего предела диапазона измерений, регламентированного в таблице 1, пробу разбавляют до требуемого уровня концентрации.

В случае, если содержание ртути в подготовленной пробе находится ниже нижнего предела диапазона измерений (таблица 1), допускается увеличение объема пробы.

7.5 ПОРЯДОК ИЗМЕРЕНИЙ

7.5.1 Условия измерений по 6.6.1

7.5.2. Измерения массовой концентрации ионов ртути в пробах подготовленных к измерениям выполняют «методом стандартных добавок» по 6.6.2. Добавками являются рабочие растворы ионов ртути.

7.5.3.1 Регистрация вольтамперограмм раствора фонового электролита.

В стеклоуглеродный тигель ячейки помещают 20см³ раствора фонового электролита и регистрируют вольтамперограммы, выполняя операции по 6.3.3 при параметрах измерений в соответствии с таблицей 5.

7.5.3.2 Регистрация вольтамперограмм пробы

В стеклоуглеродный тигель помещают 20см³ раствора пробы, подготовленной к измерениям и регистрируют вольтамперограммы по 7.5.3.1 при тех же параметрах. Значения параметров измерений, помеченных в таблице значком «*» при регистрации вольтамперограмм, могут быть изменены в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации соответствующей модели анализатора. Время накопления (и соответственно время очистки) может быть увеличено до 900с.

7.5.3.3 Регистрация вольтамперограмм пробы с добавками

После регистрации вольтамперограммы пробы по 7.5.3.2 в стеклоуглеродный тигель вносят одноканальной пипеткой переменного объема рабочий раствор ионов ртути с учетом требований 7.3.2 и регистрируют вольтамперограммы. Идентифицируют аналитический пик определяемого элемента в соответствии с таблицей 5.

Перед измерением каждой последующей пробы обязательна тщательная очистка измерительного электрода.

Таблица 5 - Параметры измерений массовой концентрации ионов ртути

Наименование иона	Hg
Тип измерительного электрода	золотой
Направление развертки	положительное
Потенциал очистки электрода, В	+ 1,7
*Время очистки, с	60
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/сек	50
Потенциал накопления, В	- 0,25
*Время накопления, с	60-300
Амплитуда развертки, В	1,25
Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение)	0,7
*Диапазон тока (для моделей) АКВ-07МК - 1000x2; АКВ-07 - 1x1	
Амплитуда переменного напряжения для модели АКВ-07-50 мВ	

Изменение значений параметров измерений любого раствора серии 7.5.3.1 -7.5.3.3 требует обязательной повторной регистрации остальных растворов серии при вновь установленных значениях.

7.5.4 Очистка электродов по 6.6.4

В случае, если после выполнения операций по очистке по 6.4.4 не улучшают чувствительности измерительного электрода выполняют дополнительную очистку , заливая концентрированной азотной кислотой стеклоуглеродный тигель и измерительный (золотой) электрод на 3 мин, после чего их тщательно отмывают водопроводной водой и многократно споласкивают бидистиллированной. Операции выполняют в вытяжном шкафу.

7.6 Регистрация результатов измерений по 6.6.5

7.7 Обработка результатов измерений по 6.7

7.8 Оформление результатов измерений по 6.7.2

7.9 Контроль точности (погрешности) результатов измерений по.6.8

8 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ

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 нормативную документацию на анализатор и уложившийся в нормативы оперативного контроля сходимости.