

ЗАО «АКВИЛОН»



МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Вода питьевая, природная, морская, сточная очищенная

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ МЫШЬЯКА И РТУТИ
В ПРОБАХ ВОДЫ ПИТЬЕВОЙ, МИНЕРАЛЬНОЙ ПИТЬЕВОЙ,
ПРИРОДНОЙ И СТОЧНОЙ
МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

ПНД Ф 14.1:2:4.221-06 (издание 2008 г.)

ФР.1.31.2008.01727

МВИ рассмотрена и одобрена ФГУ «Федеральный Центр анализа и оценки техногенного воздействия» Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору и в соответствии с письмом № 149/11 от 13.06.2006 включена в Государственный реестр методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга (ПНД Ф).

Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов мышьяка и ртути в пробах воды питьевой, минеральной питьевой, природной морских сточной методом инверсионной вольтамперометрии метрологически аттестована ФГУП «Всероссийским научно-исследовательским институтом Метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС») Федерального Агентства по техническому регулированию и метрологии.

Свидетельство о метрологической аттестации № 20-08 от 04 марта 2008 г.
Регистрационный номер МВИ в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2008.01727

МВИ зарегистрирована в Федеральном реестре методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга (ПНД Ф) ФБУ «ФЦАО» Росприроднадзора.

МВИ не имеет ограничения срока действия.

МВИ считается подлинником при наличии печати разработчика

Учетный номер экземпляра _____

Разработчик:

ЗАО «Аквилон»

Адрес: 111024, г.Москва, пр.2-й Кабельный, д.1
тел./факс (495) 925 72 20 (21) (многоканальный)

E-mail: akvilon@akvilon.su

Право тиражирования принадлежит разработчику.

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения ЗАО " АКВИЛОН» преследуется по ст.146 УК РФ.

**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 метрологическими характеристиками, приведенными в таблице 1.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 8.563-96	Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений.
ГОСТ 51592-2000	Вода. Общие требования к отбору проб
ГОСТ 51593-2000	Вода питьевая. Отбор проб.
ГОСТ Р 1.12-88	Государственная система стандартизации. Стандартизация и смежные виды деятельности. Термины и определения.
ГОСТ Р ИСО 5725-2002	Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. (Части 1-6)

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 с анализируемым раствором, от массовой доли элемента, содержащегося в растворе 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 (рабочего) электрода и растворяться в процессе анодной или катодной поляризации при определенном потенциале, характерном для каждого элемента.

Высота пика элемента, регистрируемого на вольтамперограмме, пропорциональна массовой доле элемента в растворе.

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

- электрохимическую очистку измерительного (рабочего) электрода;
- электрохимическое накопление элемента на измерительном электроде;
- электрорастворение накопленного элемента при развертке потенциала при заданных режимах.

Массовую концентрацию элемента в растворах проб после их минерализации определяют методом «стандартных добавок», не требующим построения градуировочной кривой.

«Метод стандартных добавок» основан на регистрации циклов вольтамперограмм при одних и тех же параметрах измерений (приложение А) серии растворов:

1) фонового электролита (фона); 2) пробы, подготовленной к измерениям; 3) той же пробы, в которую вводят раствор-добавку измеряемого элемента, с известной массовой концентрацией.

Объем раствора-добавки, вносимого в измеряемую пробу после регистрации вольтамперограмм, подбирают таким образом, чтобы после введения раствора-добавки в пробу высота аналитического пика определяемого элемента на вольтамперограмме увеличивалась в (1,53) раза. Раствор-добавку можно вводить последовательно несколько раз *, однако суммарный объем всех добавок * не должен превышать 10% (2 см³) объема пробы в ячейке.

*Примечание** Объем(ы) растворов-добавок, количество их и массовая концентрация регистрируются в программе анализатора.

Результаты измерений рассчитываются автоматически сравнением значений аналитических сигналов элемента на вольтамперограммах серии растворов.

5 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и её составляющих) результатов измерений при доверительной вероятности P=0,95 не превышает значений, приведенных в таблице 1 для соответствующих диапазонов измерений.

Таблица 1

Наименование элемента	Диапазон измерений массовой концентраций, мг/дм ³	Показатель точности (границы относительной погрешности), ±δ, % при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ _r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ _R , %	Предел повторяемости, г, % P=0,95, n=2
Мышьяк	От 0,0020 до 0,010 вкл.	25	7	12	19
	Св. 0,010 до 0,10 вкл.	20	5	9	14

	Св. 0,10 до 2,0 вкл.	10	3	4	8
Ртуть	От 0,00010 до 0,0010 вкл.	25	8	12	22
	Св. 0,0010 до 0,0050 вкл.	15	5	7	14

6 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

Температура окружающего воздуха, °С 20 – 35
 Атмосферное давление, кПа 84,0 - 106,1 (760 ± 30 мм

рт.ст.)

Относительная влажность воздуха, % 65 ± 15

Частота питающей сети, Гц 50 ± 1

Напряжение питания в сети, В 220⁺²²₋₃₃

7 ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ МЫШЬЯКА

7.1 Средства измерений, оборудование, реактивы

7.1.1 Анализатор вольтамперометрический АКВ-07МК по ТУ 4215-001-81696414 с трехэлектродным датчиком и системой сбора и обработки данных со следующими метрологическими характеристиками:

предел обнаружения ионов кадмия, мг/дм³ 5*10⁻⁵

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

7.1.2 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;

7.1.3 Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г кл. специальный по ГОСТ 24104.

7.1.4 Дозаторы медицинские лабораторные переменного объема 5 – 100 и 200 – 1000 мкл. по ГОСТ 28311.

7.1.5 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2 класса точности по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169: вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 см³.

7.1.6 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; 100 см³; 1000 см³; пробирки мерные вместимостью 10 см³; 15 см³; 20 см³.

7.1.7 Шкаф сушильный лабораторный с диапазоном регулирования температуры 40 - 150⁰С.

7.1.8 Электродпечь сопротивления камерная лабораторная с диапазоном регулирования температуры 200 - 1100⁰С.

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

7.1.10 Баня песчаная с электрическим обогревом.

7.1.11 Чаши выпарительные вместимостью 20 – 50 см³ фарфоровые лабораторные по ГОСТ 29225 или кварцевые по ГОСТ 1990

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

7.1.13 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

7.1.14 Калий хлористый по ГОСТ 423

7.1.15 Кислота азотная марки "ос.ч" по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125 ($d = 1,42$ г/см³).

7.1.16 Спирт этиловый ректификованный, технический по ГОСТ 18300

7.1.17 Кислота серная по ГОСТ 4204 ($d = 1,84$ г/см³).

7.1.18. Кислота соляная по ГОСТ 14261 ($d = 1,185$ г/см³).

7.1.19 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

7.1.20 Гидразин серноокислый, марки "ч.д.а" по ГОСТ 5841.

7.1.21 Соль динариевая этилендиамин-N,N,N' N' - тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652 или по ТУ 6-09-2540-72, марки "х.ч" или по ТУ 6-09-2540-72, марки «х.ч.»

Примечание - Допускается применение других средств измерений, вспомогательного оборудования, реактивов и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных выше. Все реактивы должны быть квалификации ос.ч или х.ч.

7.2 Порядок подготовки к измерениям

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

7.2.1 Подготовка посуды

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

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

7.2.2 Приготовление растворов

7.2.2.1 Приготовление раствора соляной кислоты молярной концентрации 2 моль

В мерную колбу вместимостью 1 дм³ наливают немного бидистиллированной воды и осторожно цилиндром приливают 165 см³ концентрированной соляной кислоты ($d = 1,185$ г/см³). Раствор перемешивают и после охлаждения доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения раствора 6 месяцев.

7.2.2.2 Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 1 моль

В мерную колбу вместимостью 1 дм³, в которую цилиндром добавляют 500 см³ бидистиллированной воды, цилиндром вместимостью 100 см³ вносят 82,5 см³

концентрированной соляной кислоты ($d = 1,185 \text{ г/см}^3$) и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Срок хранения раствора 6 месяцев.

7.2.2.3 Приготовление насыщенного раствора гидразина сернокислого

В стакан, вместимостью 200 см^3 цилиндром наливают 100 см^3 бидистиллированной воды, добавляют пипеткой 1 см^3 концентрированной серной кислоты ($d=1,84 \text{ г/см}^3$) и перемешивают. В полученный раствор добавляют небольшими порциями гидразин сернокислый, растворяя его до получения насыщенного раствора. Срок хранения раствора 1 месяц.

7.2.2.4 Приготовление раствора трилона Б молярной концентрации 0,1 моль

9,3 г соли динатриевой этилендиамина-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водной (трилона Б) (результат взвешивания записывают до одного десятичного знака) помещают мерную колбу вместимостью 250 см^3 и растворяют в бидистиллированной воде, после чего содержимое колбы доводят до метки и перемешивают. Срок хранения раствора 1 месяц.

7.2.2.5 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия

Калий хлористый растворяют при нагревании в 150 см^3 дистиллированной воды до насыщения. Горячий раствор фильтруют и охлаждают до комнатной температуры. Раствор хранят в контакте с выпавшими кристаллами соли. Срок хранения 12 месяцев.

7.2.2.6 Приготовление раствора азотной кислоты с молярной концентрацией 1 моль

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 , в которую добавляют 500 см^3 бидистиллированной воды, цилиндром вместимостью 100 см^3 вносят 62 см^3 концентрированной азотной кислоты ($d = 1,42 \text{ г/см}^3$) и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Срок хранения 12 месяцев.

7.2.2.7 Приготовление раствора-добавки ионов мышьяка массовой концентрации 10,0 мг/дм³

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан, затем $5,0 \text{ см}^3$ раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 . Объем раствора доводят до метки насыщенным раствором гидразина сернокислого, приготовленного по 7.2.2.3, и перемешивают. Приготовленный раствор **перед применением выдерживают не менее суток**. Срок хранения раствора не более 30 дней.

7.3 Подготовка анализатора к измерениям

7.3.1 Анализатор подготавливают к работе в соответствии с руководством по эксплуатации прибора. В электрохимическую ячейку анализатора устанавливают электрод сравнения, заполненный за **24 часа** до начала работы насыщенным раствором хлористого калия и электрод АКУ-2 (золотой).

При отсутствии или неисправности электрода сравнения включать электрохимическую ячейку категорически запрещается!

7.3.2 Работоспособность анализатора устанавливают по появлению на дисплее анализатора после его включения надписи «Тест прошел». Чистоту электрохимической ячейки по каждому определяемому иону проверяют в

соответствии с руководством по эксплуатации. **Проверка чистоты электрохимической ячейки является обязательной операцией**

8 ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ИОНОВ РТУТИ

8.1 Средства измерений, оборудование, реактивы

8.1.1 Анализатор вольтамперометрический по 7.1.1.

8.1.2 Государственный стандартный образец состава раствора ионов ртути с аттестованным значением массовой концентрации $1,0 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения не более $(\pm 1) \%$.

Например: ГСО раствора ионов ртути 7343.

8.1.3 Средства измерений, оборудование, реактивы по 7.1.3-7.1.19.

8.1.4 Кислота хлорная, марки "х.ч" по ТУ 6-09-2878.

8.2 Порядок подготовки к измерениям по 7.2

8.2.1 При измерении массовой концентрации ртути к чистоте посуды предъявляются высокие требования.

8.2.2 Приготовление растворов

8.2.2.1 *Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль*

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 пипеткой вносят $8,5 \text{ см}^3$ концентрированной ($d = 1,185 \text{ г/см}^3$) соляной кислоты и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Срок хранения не более 6 месяцев.

8.2.2.2 Приготовление раствора фонового электролита

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 пипеткой вместимостью 10 см^3 вносят 10 см^3 хлорной кислоты ($d=1,50-1,51 \text{ г/см}^3$), цилиндром вместимостью 50 см^3 добавляют 30 см^3 раствора соляной кислоты, приготовленного по 8.2.2.1 и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Срок хранения не более 6 месяцев.

8.2.2.3 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия по 7.2.2.5.

8.2.2.4 Все растворы хранят в склянках боросиликатного стекла.

8.2.2.5 *Приготовление раствора ионов ртути с массовой концентрацией ионов ртути $100,0 \text{ мг/дм}^3$*

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан, затем $5,0 \text{ см}^3$ раствора пипеткой вместимостью 5 см^3 переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

8.2.2.6 *Приготовление растворов-добавок ионов ртути с массовыми концентрациями $(0,1 - 10,0) \text{ мг/дм}^3$*

Раствор-добавку массовой концентрации ионов ртути 10 мг/дм^3 готовят разбавлением раствора, приготовленного по 8.2.2.5, бидистиллированной водой в соответствии с таблицей 2.

Растворы с массовой концентрацией ионов ртути $1,0$ и $0,1 \text{ мг/дм}^3$ готовят методом **последовательного разбавления раствором фонового электролита** в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2 - Приготовление растворов-добавок ионов ртути

Массовая концентрация исходного раствора, мг/дм ³	Объем исходного раствора, см ³	Объем мерной колбы, см ³	Массовая концентрация 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				

8.3 Подготовка анализатора к измерениям по 7.3

Примечание - Для анализа проб на содержание ртути рекомендуется использовать отдельный комплект электродов (вспомогательного, рабочего АКУ-2 и сравнения) и посуды.



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ
РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ

119361 Москва, Озёрная ул., д. 46

E-mail: analyt-vm@vniims.ru

Тел. (495) 437 9419

Факс: (495) 437 5666

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 20-08

ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

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

Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов мышьяка и ртути в пробах воды питьевой, минеральной питьевой, природной и сточной методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная ЗАО "Аквилон", аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 и ГОСТ Р ИСО 5725-2002.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований МВИ.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на обороте настоящего свидетельства.

При реализации методики в лаборатории обеспечивают контроль стабильности результатов анализа на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости и показателя правильности.

Дата выдачи 4 марта 2008 года

Заместитель директора



В. Н. Яншин

РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Наименование элемента	Диапазон измерений массовой концентрации, мг/дм ³	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm\delta$, %, при $P=0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Предел повторяемости, r , %, $P=0,95$, $n=2$
Мышьяк	От 0,0020 до 0,010 вкл.	25	7	12	19
	Св. 0,010 до 0,10 вкл.	20	5	9	14
	Св. 0,10 до 2,0 вкл.	10	3	4	8
Ртуть	От 0,00010 до 0,0010 вкл.	25	8	12	22
	Св. 0,0010 до 0,0050 вкл.	15	5	7	14

Начальник отдела



Ш.Р. Фаткудинова