

ЗАО «АКВИЛОН»



МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Вода питьевая, природная, морская, сточная очищенная

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ КАДМИЯ, СВИНЦА, МЕДИ И
ЦИНКА В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ, МОРСКИХ И
ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ
МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

ПНД Ф 14.1:2:4.69-96 (издание 2008 Г.)

ФР.1.31.2008.01726

Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов кадмия, свинца, меди и цинка в питьевых, природных, морских и очищенных сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии метрологически аттестована ФГУП «Всероссийским научно-исследовательским институтом Метрологической службы» (ФГУП ВНИИМС») Федерального Агенства по техническому регулированию и метрологии.

Свидетельство о метрологической аттестации № 25-08 от 04 марта 2008 г.

Регистрационный номер МВИ в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2008.01726

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 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.

Диапазоны измерений массовой концентрации ионов в пробе, подготовленной к измерениям: Cd от 0,0005 мг/дм³ до 1,0 мг/дм³, Pb, Cu - от 0,001 мг/дм³ до 1,0 мг/дм³, Zn - от 0,010 мг/дм³ до 10 мг/дм³.

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

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 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 Р 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 поляризирующего напряжения.

Инверсионно-вольтамперометрический метод базируется на способности анализируемого элемента электрохимически накапливаться на поверхности или в объеме ин-

дикаторного (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 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 иона	Диапазон измерений массовой концентрации, мг/дм ³	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm\delta$, % при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Предел повторяемости, r, %, P=0,95, n=2
Вода питьевая, природная и морская					
Кадмий	От 0,0005 до 1,0 вкл.	30	7	14	19
Свинец	От 0,0010 до 1,0 вкл.	30	7	14	19
Медь	От 0,0010 до 1,0 вкл.	25	6	12	17
Цинк	От 0,010 до 10 вкл.	20	4	7	11
Вода очищенная сточная					
Кадмий	От 0,0005 до 1,0 вкл.	35	8	16	22
Свинец	От 0,0010 до 1,0 вкл.	35	8	16	22
Медь	От 0,0010 до 1,0 вкл.	35	8	16	22
Цинк	От 0,010 до 10 вкл.	30	4	8	11

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. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ

7. 1 Анализатор вольтамперометрический АКВ-07МК по ТУ 4215-001-81696414 с трехэлектродным датчиком (вращающийся измерительный электрод АКУ-1; вспомогательный электрод и электрод сравнения) и системой сбора и обработки данных со следующими метрологическими характеристиками:

предел обнаружения ионов кадмия, мг/дм ³	5*10 ⁻⁵ ;
предел допускаемых значений относительного (СКО) случайной составляющей погрешности результатов измерений, %	- не более 4.

7.2 ГСО состава водных растворов ионов металлов с аттестованным значением массовой концентрации ионов $1,0 \text{ г/дм}^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения не более $\pm 1\%$ (при $P=0,95$). Например:

ГСО раствора ионов кадмия 5690 или 7472;

ГСО раствора ионов свинца 7012 или 7252;

ГСО раствора ионов цинка 8053 или 7227;

ГСО раствора ионов меди 7998 или 7226;

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

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

7.5 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2 класса точности по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169: вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 см^3 .

7.6 Посуда мерная лабораторная стеклянная 2 класса точности по ГОСТ 1770: колбы мерные наливные вместимостью 25 см^3 ; 50 см^3 ; 100 см^3 ; 500 см^3 ; 1000 см^3 ; цилиндры вместимостью 10 см^3 ; 25 см^3 ; 50 см^3 , 100 см^3 , 1000 см^3 ; пробирки мерные вместимостью 10 см^3 ; 15 см^3 ; 20 см^3 .

7.7 Шкаф сушильный лабораторный с диапазоном регулирования температуры 40 - 150 $^{\circ}\text{C}$.

7.8 Электродуховка сопротивления камерная лабораторная с диапазоном регулирования температуры 200 - 1100 $^{\circ}\text{C}$

7.9 Аппарат для приготовления бидистиллированной воды (стеклянный)

7.10 Баня песчаная

7.11 Чаши выпарительные вместимостью 20 – 50 см^3 фарфоровые лабораторные по ГОСТ 29225-91. или кварцевые по ГОСТ 19908

7.12 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

7.13 Штатив химический лабораторный

7.14 Калий хлористый по ГОСТ 4234

7.15 Кислота азотная марки "ос.ч" по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125 ($d = 1,42 \text{ г/см}^3$).

7.16 Спирт этиловый ректификованный, технический по ГОСТ 18300

7.17 Кислота серная по ГОСТ 4204 ($d = 1,84 \text{ г/см}^3$).

7.18. Кислота соляная по ГОСТ 14261 ($d = 1,185 \text{ г/см}^3$).

7.19 Ртуть (II) азотнокислая, одноводная по ГОСТ 4520

7.20 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

7.21 Фильтры обеззоленные по ТУ 6-09-1678.

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.



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 № 25-08

ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

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

Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов кадмия, свинца, меди и цинка в питьевых, природных, морских и очищенных сточных водах 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 иона	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, г, %, P=0,95, n=2
Вода питьевая, природная и морская					
Кадмий	От 0,0005 до 1,0 вкл.	30	7	14	19
Свинец	От 0,0010 до 1,0 вкл.	30	7	14	19
Медь	От 0,0010 до 1,0 вкл.	25	6	12	17
Цинк	От 0,010 до 10 вкл.	20	4	7	11
Вода очищенная сточная					
Кадмий	От 0,0005 до 1,0 вкл.	35	8	16	22
Свинец	От 0,0010 до 1,0 вкл.	35	8	16	22
Медь	От 0,0010 до 1,0 вкл.	35	8	16	22
Цинк	От 0,010 до 10 вкл.	30	4	8	11

Начальник отдела



Ш.Р. Фаткудинова