

ЗАО «Аквилон»



*МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА*  
почвы, грунты, донные отложения, осадки сточных вод

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ  
МАССОВОЙ ДОЛИ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ТОКСИЧНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ (Cd, Pb, Cu, Zn, Bi, Tl, Ag, Fe, Se, Co, Ni, As, Sb, Hg, Mn)  
В ПОЧВАХ, ГРУНТАХ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, ОСАДКАХ СТОЧНЫХ ВОД  
МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

**ПНД Ф 16.1:2:2.2:2,3.47-06 (издание 2008 г.)**  
**ФР.1.31.2008.01735**

Методика выполнения измерений (МВИ) массовой доли подвижных форм тяжелых металлов и токсичных элементов (кадмия, свинца, меди, цинка, висмута, таллия, серебра, никеля, кобальта, селена, железа, мышьяка, сурьмы, ртути, марганца) в почвах, грунтах, донных отложениях, осадках сточных вод 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 № 17-08 от 04 марта 2008 г.

Регистрационный номер МВИ в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2008.01735

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.ru](mailto:akvilon@akvilon.ru)

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 ДОЛИ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ТОКСИЧНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ (Cd, Pb, Cu, Zn, Bi, Tl, Ag, Fe, Se, Co, Ni, As, Sb, Hg, Mn) В ПОЧВАХ,  
ГРУНТАХ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И ОСАДКАХ СТОЧНЫХ ВОД  
МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

## 1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика выполнения измерений устанавливает инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой доли подвижных форм тяжелых металлов в почвах, грунтах, донных отложениях, осадках сточных вод.

Метод обеспечивает получение результатов измерений массовой доли подвижных форм кадмия, свинца, меди, цинка, висмута, таллия, никеля, кобальта, железа, серебра, селена, мышьяка, сурьмы, ртути, марганца в почвах, грунтах, донных отложениях, осадках сточных вод в диапазонах и с метрологическими характеристиками, приведенными в таблице 1.

## 2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 17.4.1.03-84	Охрана природы. Почвы. Термины и определения химического загрязнения.
ГОСТ 17.4.3.01-83	Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб
ГОСТ 17.4.4.02-84	Охрана природы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа
ГОСТ 17.4.3.03-85	Охрана природы. Почвы. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ
ГОСТ 27753.0-12.88	Грунты тепличные. Методы определения основных агрохимических показателей.
ГОСТ 28168-89	Почвы. Отбор проб.
ГОСТ Р 8.563-96	Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений.
ГОСТ Р ИСО 5725.1-6-2002	Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений.
СанПиН 42-128-4433-87	Санитарные нормы допустимых концентраций химических веществ в почве.

## 3 ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем стандарте используются определения и сокращения с учетом требований ГОСТ 8.315, ГОСТ Р 1.12, ГОСТ 8.563, СанПиН 42-128-4433.

## 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:

- 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 вольтамперограмм серии растворов для каждой пробы: 1) фоновый электролит (фона); 2) пробы, подготовленной к измерениям; 3) той же пробы, в которую вводят раствор-добавку измеряемого элемента, с известной массовой концентрацией при одних и тех же параметрах измерений (приложение А).

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 (1,5 .....3) раза. Раствор-добавку можно вводить последовательно несколько раз\*, однако суммарный объем всех добавок\* не должен превышать 10% (2 см<sup>3</sup>) 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

Определяемый элемент	Диапазон измерений массовой доли, млн <sup>-1</sup> (мг/кг)	Показатель точности (границы относительной погрешности), ±δ, % при P=0,95,	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ <sub>г</sub> , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ <sub>в</sub> , %	Предел повторяемости, r, %, P=0,95, n=2
1	2	3	4	5	6
Кадмий	От 0,10 до 0,5 вкл.	40	15	20	42
	Св. 0,5 до 5 вкл.	25	9	12,5	25
	Св. 5,0 до 15 вкл.	15	5	7,5	14
Свинец	От 0,5 до 5 вкл.	35	11	17,5	30
	Св. 5 до 50 вкл.	27	9	13	25
Медь	От 1,0 до 10 вкл.	35	13	17,5	36
	Св. 10 до 100 вкл.	25	8		22
Цинк	От 1,0 до 10 вкл.	50	15	25	42
	Св. 10 до 100 вкл.	37	11	18	30
	Св. 100 до 500 вкл.	20	5	10	14
Висмут	От 1,0 до 10 вкл.	40	16	20	44
	Св. 10 до 50 вкл.	25	8	12,5	22
Таллий	От 0,5 до 5 вкл.	40	16	20	44
	Св. 5 до 10 вкл.	25	10	12,5	28
Серебро	От 1,0 до 10 вкл.	35	14	17,5	39
Железо	От 100 до 1000 вкл.	15	4	7,5	11
Селен	От 0,10 до 1,0 вкл.	40	15	20	42
	Св. 1,0 до 10 вкл.	25	10	12,5	28
Никель	От 0,5 до 5 вкл.	45	18	22	50
	Св. 5 до 50 вкл.	28	10	14	28
	Св. 50 до 150 вкл.	18	7	9	19
Кобальт	От 0,5 до 5 вкл.	40	15	20	42
	Св. 5 до 50 вкл.	28	10	14	28
Мышьяк	От 0,10 до 1,0 вкл.	40	14	20	39
	Св. 1,0 до 10 вкл.	25	8	12,5	22
	Св. 10 до 50 вкл.	18	5	9	14

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
Сурьма	От 1,0 до 10 вкл.	35	12	17,5	33
Ртуть	От 0,10 до 1,0 вкл.	50	21	25	58
	Св. 1,0 до 10 вкл.	30	10	15	28
Марганец	От 10 до 100 вкл.	25	8	12,5	22
	Св. 100 до 500 вкл.	17	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 <sup>+22</sup> <sub>-33</sub>

## 7 ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ИОНОВ КАДМИЯ, СВИНЦА, ТАЛЛИЯ, ЦИНКА, МЕДИ И ВИСМУТА

### 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/дм<sup>3</sup>  $5 \cdot 10^{-5}$

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

7.1.2 ГСО состава водных растворов ионов металлов с аттестованным значением массовой концентрации ионов 1,0 г/дм<sup>3</sup> и относительной погрешностью аттестованного значения не более ±1% (при P=0,95). Например:

ГСО раствора ионов кадмия 5690 или 7472;

ГСО раствора ионов свинца 7012 или 7252;

ГСО раствора ионов таллия 6081;

ГСО раствора ионов цинка 8053 или 7227;

ГСО раствора ионов меди 7998 или 7226;

ГСО раствора ионов висмута 6065.

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 см<sup>3</sup>.

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

7.1.7 Шкаф сушильный лабораторный с диапазоном регулирования температуры 40 - 150<sup>0</sup>С.

7.1.8 Автоклавный комплекс МКП-04 или МКП-05 «Анкон - АТ-2» или электропечь сопротивления камерная лабораторная с диапазоном регулирования температуры 200 – 1100<sup>0</sup>С

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

7.1.10 Баня песчаная.

7.1.11 Стаканчики с притертыми крышками вместимостью 20 – 30 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336.

7.1.12 Чаши выпарительные вместимостью 20 – 50 см<sup>3</sup> по ГОСТ 29225 или по ГОСТ 1990

7.1.13 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

7.1.14 Эксикатор по ГОСТ 25336

7.1.15 Калий хлористый по ГОСТ 423

7.1.16 Кислота азотная марки "ос.ч" по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125 (d =1,42 г/см<sup>3</sup>).

7.1.17 Спирт этиловый ректификованный, технический по ГОСТ 18300.

7.1.18 Кислота серная по ГОСТ 4204. (d =1, 84 г/см<sup>3</sup>).

7.1.19 Кислота соляная по ГОСТ 14261 (d =1,185 г/см<sup>3</sup>).

7.1.20 Пероксид водорода, марки "х.ч" по ГОСТ 10929.

7.1.21 Аммиак водный 25%, марки "ч.д.а" по ГОСТ 3760.

7.1.22 Кислота уксусная ледяная, марки "ч.д.а" по ГОСТ 61.

7.1.23 Ртуть (II) азотнокислая, одноводная по ГОСТ 4520

7.1.24 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

*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](mailto:analyt-vm@vniims.ru)

Тел. (495) 437 9419

Факс: (495) 437 5666

## СВИДЕТЕЛЬСТВО № 17-08

### ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

#### Методика выполнения измерений

**массовой доли подвижных форм тяжелых металлов токсичных элементов (Cd, Pb, Cu, Zn, Bi, Tl, Ag, Fe, Se, Co, Ni, As, Sb, Hg, Mn) в почвах, грунтах, донных отложениях, осадках сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии**

Методика выполнения измерений массовой доли подвижных форм тяжелых металлов токсичных элементов (Cd, Pb, Cu, Zn, Bi, Tl, Ag, Fe, Se, Co, Ni, As, Sb, Hg, Mn) в почвах, грунтах, донных отложениях, осадках сточных вод 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 доли, мг/кг	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm\delta$ , %, при $P=0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	Предел повторяемости, $r$ , %, $P=0,95$ , $n=2$
Кадмий	От 0,10 до 0,5 вкл.	40	15	20	42
	Св. 0,5 до 5 вкл.	25	9	12,5	25
	Св. 5,0 до 15 вкл.	15	5	7,5	14
Свинец	От 0,5 до 5 вкл.	35	11	17,5	30
	Св. 5 до 50 вкл.	27	9	13	25
Медь	От 1,0 до 10 вкл.	35	13	17,5	36
	Св. 10 до 100 вкл.	25	8	12,5	22
Цинк	От 1,0 до 10 вкл.	50	15	25	42
	Св. 10 до 100 вкл.	37	11	18	30
	Св. 100 до 500 вкл.	20	5	10	14
Висмут	От 1,0 до 10 вкл.	40	16	20	44
	Св. 10 до 50 вкл.	25	8	12,5	22
Таллий	От 0,5 до 5 вкл.	40	16	20	44
	Св. 5 до 10 вкл.	25	10	12,5	28
Серебро	От 1,0 до 10 вкл.	35	14	17,5	39
Железо	От 100 до 1000 вкл.	15	4	7,5	11
Селен	От 0,10 до 1,0 вкл.	40	15	20	42
	Св. 1,0 до 10 вкл.	25	10	12,5	28
Никель	От 0,5 до 5 вкл.	45	18	22	50
	Св. 5 до 50 вкл.	28	10	14	28
	Св. 50 до 150 вкл.	18	7	9	19
Кобальт	От 0,5 до 5 вкл.	40	15	20	42
	Св. 5 до 50 вкл.	28	10	14	28
Мышьяк	От 0,10 до 1,0 вкл.	40	14	20	39
	Св. 1,0 до 10 вкл.	25	8	12,5	22
	Св. 10 до 50 вкл.	18	5	9	14
Сурьма	От 1,0 до 10 вкл.	35	12	17,5	33
Ртуть	От 0,10 до 1,0 вкл.	50	21	25	58
	Св. 1,0 до 10 вкл.	30	10	15	28
Марганец	От 10 до 100 вкл.	25	8	12,5	22
	Св. 100 до 500 вкл.	17	5	7	14

Начальник сектора



О. Л. Рутенберг