Группа Н09

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Метод определения массовой концентрации мышьяка

Drinking water. Method for determination of arsenic mass concentration

ГОСТ 4152—89

ОКСТУ 9109

Дата введения 01.01.91

Настоящий стандарт распространяется на питьевую воду и устанавливает фотометрический метод определения массовой концентрации мышьяка.

Метод определения массовой концентрации мышьяка основан на восстановлении с помощью водорода в момент его выделения всех присутствующих в воде форм мышьяка до летучего мышьяковистого водорода (арсина) и взаимодействии арсина с раствором йода с образованием арсенат-иона, который определяют фотометрически в виде мышьяково-молибденовой сини при длине волны 840 или 750 нм.

Предел обнаружения мышьяка с доверительной вероятностью $P = 0{,}95$ составляет 0,005 мг/дм^3 при объеме пробы 100 см^3. Диапазон измеряемых концентраций 0,01—0,1 мг/дм^3.

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Пробы отбирают по ГОСТ 24481*.

1.2. Объем пробы воды для двух параллельных определений должен быть не менее 300 см^3.

1.3. Пробу воды, если она не может быть проанализирована сразу, консервируют добавлением концентрированной соляной кислоты (из расчета 3 см^3 на 1000 см^3) и определение проводят не позднее чем через трое суток.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

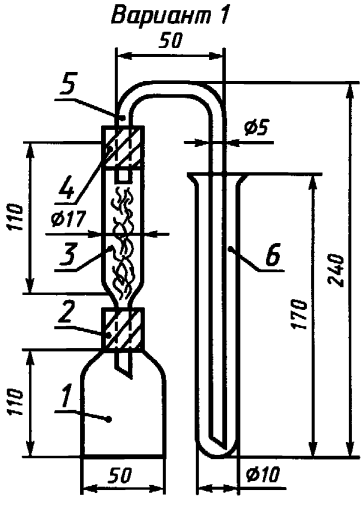
Фотоколориметр или спектрофотометр любых моделей, обеспечивающие измерение при 840 нм (оптимальная длина волны) или 750 нм (допустимая длина волны).

Прибор стеклянный для отгонки и поглощения мышьяка в двух вариантах (черт. 1 и 2).

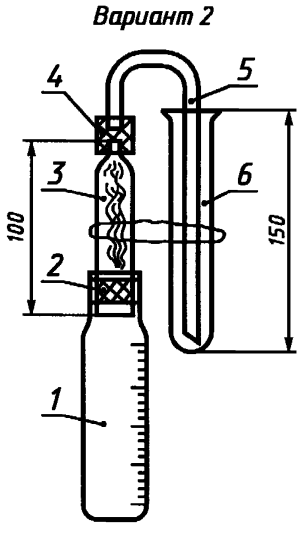
* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 51593—2000.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

★



Черт. 1



Черт. 2

Вариант 1. Прибор состоит из реакционного сосуда *1* вместимостью 140—150 см^3, в который помещают анализируемую пробу воды. В сосуд с помощью резиновой пробки *2* вставляют трубку *3*, которую неплотно заполняют ватой, пропитанной уксуснокислым свинцом для устранения мешающего действия сероводорода, также реагирующего с раствором йода. Трубку *3* соединяют с пробиркой *6* вместимостью 10—12 см^3 с помощью резиновой пробки *4* и стеклянной трубочки *5*. В пробирку *6* наливают раствор йода для поглощения и окисления арсина.

Вариант 2. В качестве реакционного сосуда используют молочные бутылочки *1* с узким горлом (№ 16). В бутылочку вставляют трубку *3* с надетым на нее мягким резиновым шлангом *2* длиной 2—3 см, которая представляет собой верхнюю или нижнюю часть пипетки вместимостью 10 см^3 с делениями. К верхнему концу трубки *3* присоединяют с помощью резинового шланга короткий конец (1—2 см) трубочки *5*, изогнутой буквой «П». Длинный конец трубочки *5* с оттянутым кончиком опускают почти до дна в пробирку *6* с раствором йода.

Собранный целиком прибор при проведении анализа проверяют на герметичность в местах соединения его частей резиновыми пробками *2* и *4* или резиновыми шлангами, смачивая их мыльной пеной. После этого помечают все детали и в дальнейшем собирают прибор, используя только эти подогнанные детали.

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104*, 2-го класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 20 и 200 г.

Пробирки с пришлифованной пробкой П4—10—14/23 по ГОСТ 25336.

---

* С 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ 24104—2001.

Колбы мерные 1—100—2, 1—500—2, 1—1000—2, 2—100—2, 2—500—2, 2—1000—2 по ГОСТ 1770.

Пипетки мерные 4—2—1, 4—2—5, 4—2—10, 5—2—1, 5—2—5, 5—2—10, 6—2—1, 6—2—5, 6—2—10 по ГОСТ 29227.

Цилиндры мерные 1—25, 1—100, 3—25, 3—100 по ГОСТ 1770.

Пробки резиновые № 16 и 19 по ТУ 38.1051835.

Ступка фарфоровая, диаметром 75 мм, по ГОСТ 9147.

Стаканы В-1—250 ТХС по ГОСТ 25336.

Баня водяная.

Натрий мышьяковокислый двузамещенный по ТУ 6—09—2381.

Ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973.

Йод по ГОСТ 4159 или фиксанал раствора йода.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 (плотность 1,19 г/см^3).

Кислота серная по ГОСТ 4204 (плотность 1,84 г/см^3).

Кислота уксусная по ГОСТ 61.

Кислота аскорбиновая по ТУ 64—5—96.

Калий йодистый по ГОСТ 4232.

Олово хлористое, 2-водное по ТУ 6—09—5384.

Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027, тригидрат.

Цинк гранулированный (без мышьяка) по нормативно-техническому документу.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556.

Все реактивы должны быть квалификации не ниже ч.д.а.

Допускается использование импортной посуды и приборов с метрологическими характеристиками и реактивов с квалификацией не ниже указанных в стандарте.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление градуировочных растворов мышьяка

3.1.1. Приготовление основного градуировочного раствора мышьяка массовой концентрации 100 мкг/см^3

0,4160 г двузамещенного мышьяковокислого натрия растворяют дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 и доводят раствор до метки.

Основной градуировочный раствор мышьяка можно готовить из мышьяковистого ангидрида по ГОСТ 4212.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде, срок хранения — до одного года.

3.1.2. Приготовление рабочего градуировочного раствора мышьяка массовой концентрации 10 мкг/см^3

10 см^3 основного градуировочного раствора мышьяка помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят раствор дистиллированной водой до метки. Раствор готовят в день построения градуировочного графика.

3.2. Приготовление растворов йода

3.2.1. Приготовление основного раствора йода молярной концентрации 0,05 моль/дм^3

Основной раствор йода готовят из фиксанала (по инструкции, прилагаемой к стандарт-титру) или путем растворения йода. 12,7 г йода растирают в ступке

с 20 г йодистого калия и 15 $см^3$ дистиллированной воды до пастообразного состояния, затем пасту количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, прибавляя дистиллированную воду до полного растворения пасты, и доводят раствор до метки. Основной раствор йода устойчив в течение 3 мес.

3.2.2. Приготовление рабочего раствора йода молярной концентрации 0,0005 моль/$дм^3$

10 $см^3$ основного раствора йода помещают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доводят раствор дистиллированной водой до метки. Раствор используют в качестве поглотительного раствора и готовят непосредственно перед работой.

3.3. Приготовление раствора йодистого калия

15,0 г йодистого калия растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения раствора в темной склянке — 1 мес.

3.4. Приготовление раствора хлористого олова

40,0 г хлористого олова, 2-водного растворяют при нагревании в 100 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. Срок хранения раствора — до одного года.

3.5. Приготовление раствора уксуснокислого свинца для устранения мешающего действия сероводорода

1,2 г уксуснокислого свинца, тригидрата растворяют в 20 $см^3$ дистиллированной воды, содержащей 2,5 $см^3$ концентрированной уксусной кислоты, для предотвращения образования суспензии. После охлаждения раствор доводят дистиллированной водой до 100 $см^3$. Этим раствором пропитывают вату, которую затем высушивают на воздухе и хранят в плотно закрытой банке. Срок хранения подготовленной ваты — до 6 мес.

3.6. Приготовление раствора молибденовокислого аммония

4,7 г молибденовокислого аммония, тетрагидрата помещают в мерную колбу на 500 $см^3$, растворяют в 200 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 53 $см^3$ концентрированной серной кислоты, раствор перемешивают, охлаждают и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Устойчив в течение года.

3.7. Приготовление раствора аскорбиновой кислоты

0,13 г аскорбиновой кислоты растворяют в 8 $см^3$ дистиллированной воды. Этот раствор сразу же используют для приготовления смешанного реактива.

3.8. Приготовление смешанного реактива

17 $см^3$ раствора молибденовокислого аммония смешивают с 8 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты. Смесь перемешивают. Реактив можно хранить 2 сут в холодильнике.

3.9. Построение градуировочного графика

3.9.1. В пробирки с пришлифованными пробками вместимостью 10 $см^3$ помещают 0,0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 $см^3$ рабочего градуировочного раствора мышьяка (это соответствует 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мкг мышьяка или в расчете на 100 $см^3$ анализируемой пробы 0,0; 0,010; 0,020; 0,040; 0,060; 0,080; 0,100 мг/$дм^3$ мышьяка), приливают соответственно 2,0; 1,9; 1,8; 1,6; 1,4; 1,2; 1,0 $см^3$ дистиллированной воды и по 6,0 $см^3$ рабочего градуировочного раствора йода и через 1—2 мин прибавляют по 2,0 $см^3$ смешанного реактива. Содержимое пробирок тщательно перемешивают и опускают пробирки в кипящую

водяную баню на 5 мин так, чтобы уровень воды в бане был немного выше уровня растворов в пробирках.

Затем пробирки с растворами охлаждают под струей холодной воды до комнатной температуры и измеряют оптические плотности растворов в кювете с расстоянием между рабочими гранями 20 мм при длине волны 840 или 750 нм относительно нулевого раствора. Все операции и измерения оптических плотностей повторяют еще два раза и вычисляют среднее значение результатов измерения оптических плотностей для каждого из градуировочных растворов. Строят график, откладывая по оси абсцисс значения концентраций мышьяка в мг/дм^3, а по оси ординат — среднее значение оптической плотности, либо по полученным результатам рассчитывают уравнение регрессии.

Такой способ построения градуировочного графика используют в том случае, если есть гарантия герметичности всех узлов соединения прибора для отгонки и поглощения мышьяка.

3.9.2. Если используют прибор, изображенный на черт. 2, то серию градуировочных растворов проводят через весь ход анализа. В реакционные сосуды (*1*) помещают 0,0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 см^3 рабочего стандартного раствора мышьяка и приливают по 100 см^3 дистиллированной воды (концентрация мышьяка в пробе соответственно равна 0,0; 0,010; 0,020; 0,040; 0,060; 0,080; 0,100 мг/дм^3). Пробы далее обрабатывают, как указано в разд. 4. Анализ с серией градуировочных растворов повторяют еще два раза и вычисляют средние значения оптических плотностей этих растворов. Строят график зависимости оптической плотности от концентрации мышьяка либо рассчитывают уравнение регрессии.

Градуировочный график следует проверять для каждой новой партии реактивов.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

В пробирку *6* с предварительно собранного прибора (черт. 1 и 2) наливают 6,0 см^3 рабочего градуировочного раствора йода молярной концентрации 0,0005 моль/дм^3 и опускают в раствор трубочку *5*, конец которой должен доходить почти до дна пробирки. Другой конец трубочки *5* уже заранее должен быть тщательно соединен с трубкой *3*, которая заполнена ватой, пропитанной уксуснокислым свинцом. В реакционный сосуд *1* помещают 100 см^3 пробы воды, добавляют 10 см^3 концентрированной серной кислоты, 6 см^3 раствора йодистого калия, 1 см^3 раствора хлористого олова, смесь перемешивают, сразу же вносят в сосуд 5 г гранулированного цинка и быстро герметизируют сосуд, вставляя резиновую пробку *2* и соединяя таким образом сосуд с остальной частью прибора. Реакцию восстановления мышьяка и поглощения арсина проводят в течение не менее 60 мин, после чего пробирку *6* с образовавшимся в поглотительном растворе арсенатом отсоединяют от прибора, переносят раствор в пробирку с пришлифованной пробкой, обмывают конец трубочки *5* и пробирку *6* небольшой порцией дистиллированной воды, сливая ее в ту же пробирку. Прибавляют 2,0 см^3 смешанного реактива, доводят раствор дистиллированной водой до 10 см^3, тщательно перемешивают раствор и опускают пробирку в кипящую водяную баню на 5 мин. После охлаждения пробирки под струей холодной воды до комнатной температуры переносят раствор в кювету с расстоянием между гранями 20 мм и измеряют его оптичес-

кую плотность при 840 или 750 нм относительно раствора холостого опыта, проведенного по той же схеме со 100 см^3 дистиллированной воды.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. По градуировочному графику или по уравнению регрессии находят массовую концентрацию мышьяка в воде в мг/дм^3. За окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое результатов двух параллельных определений.

5.2. Погрешность определения, выраженная через относительное среднеквадратичное отклонение, при концентрациях мышьяка 0,01—0,035 мг/дм^3 составляет не более 18 %; при концентрациях 0,04—0,06 мг/дм^3 — не более 10 %; при концентрациях мышьяка выше 0,06 мг/дм^3 погрешность определения не более 6 % для принятой вероятности $P = 0{,}95$.

5.3. Относительное расхождение между результатами анализа параллельных проб (Δ_r) в процентах вычисляют по формуле

$$\Delta_r = \frac{2\,(C_1 - C_2)}{C_1 + C_2} \cdot 100\,,$$

где C_1 — больший результат из двух параллельных определений, мг/дм^3;

C_2 — меньший результат из двух параллельных определений, мг/дм^3.

Результаты считают удовлетворительными, если Δ_r не превышает допускаемых значений относительного расхождения, равных с доверительной вероятностью $P = 0{,}95$ 50 % (2,77 · 18 %) при концентрации мышьяка 0,01—0,035 мг/дм^3; 28 % (2,77 · 10 %) при концентрации мышьяка 0,04—0,06 мг/дм^3 и 16 % (2,77 · 6 %) при концентрации мышьяка выше 0,06 мг/дм^3 (2,77 — значение стьюдентизированного размаха при $P = 0{,}95$ и числе параллельных определений 2).

5.4. Систематическую составляющую погрешности (Δ_s) в процентах контролируют путем анализа проб с известной концентрацией мышьяка и вычисляют по формуле

$$\Delta_s = \frac{\bar{c} - c_0}{c_0} \cdot 100\,,$$

где $\bar{c}$ — среднеарифметическое значение найденных концентраций мышьяка, мг/дм^3;

c_0 — действительная концентрация мышьяка, мг/дм^3.

5.5. Значение систематической составляющей погрешности должно быть не более 0,3 допускаемых значений относительного расхождения результатов при анализе двух параллельных проб.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством жилищно-коммунального хозяйства РСФСР**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 27.11.89 № 3474**

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 4152—81**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 61—75	2	ГОСТ 6709—72	2
ГОСТ 1027—67	2	ГОСТ 9147—80	2
ГОСТ 1770—74	2	ГОСТ 24104—88	2
ГОСТ 1973—77	2	ГОСТ 24481—80	1.1
ГОСТ 3118—77	2	ГОСТ 25336—82	2
ГОСТ 3765—78	2	ГОСТ 29227—91	2
ГОСТ 4159—79	2	ТУ 6—09—2381—77	2
ГОСТ 4204—77	2	ТУ 6—09—5384—88	2
ГОСТ 4212—76	3.1.1	ТУ 38.1051835—88	2
ГОСТ 4232—74	2	ТУ 64—5—96—84	2
ГОСТ 5556—81	2		

5. **Ограничение срока действия снято по протоколу № 5—94 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11-12—94)**

6. **ПЕРЕИЗДАНИЕ**