МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 31866—2012

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Обществом с ограниченной ответственностью «Протектор»

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол по переписке от 24 октября 2012 г. № 52)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 ноября 2012 г. № 1487-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 31866—2012 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2014 г.

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

6 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Октябрь 2019 г.

7 Настоящий стандарт подготовлен на основе применения ГОСТ Р 52180—2003[1)]

[1)] Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 ноября 2012 г. ГОСТ Р 52180—2003 отменен с 15 февраля 2015 г.

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Стандартинформ, оформление, 2013, 2019

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Сокращения . . . 3
4 Сущность метода . . . 3
5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы . . . 4
6 Отбор проб . . . 5
7 Подготовка к проведению измерений . . . 6
8 Проведение измерений . . . 9
9 Обработка результатов измерений . . . 9
10 Метрологические характеристики . . . 10
11 Оформление результатов . . . 12
12 Оценка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости . . . 12
13 Контроль показателей качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории . . . 12
Приложение А (рекомендуемое) Индикаторные электроды и составы фоновых электролитов . . . 13
Приложение Б (рекомендуемое) Перечень ГСО состава растворов определяемых элементов и приготовление основных градуировочных растворов из реактивов . . . 16
Приложение В (рекомендуемое) Приготовление вспомогательных растворов . . . 18
Приложение Г (рекомендуемое) Параметры измерений . . . 19
Приложение Д (рекомендуемое) Контроль качества результатов измерений, полученных в условиях промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности . . . 20
Библиография . . . 21

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии

Drinking water. Determination of elements content by stripping voltammetric method

Дата введения — 2014—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения концентрации висмута, кадмия, марганца, мышьяка, меди, ртути, свинца, сурьмы и цинка с использованием инверсионной вольтамперометрии в питьевой воде, включая минеральную, воду поверхностных и подземных источников.

Метод позволяет определять следующие массовые концентрации элементов:

- висмута — от 0,0001 до 0,2 мг/дм^3;
- кадмия — от 0,0001 до 1,0 мг/дм^3;
- марганца — от 0,002 до 0,5 мг/дм^3;
- меди — от 0,0005 до 5,0 мг/дм^3;
- мышьяка — от 0,001 до 0,20 мг/дм^3;
- ртути — от 0,00005 до 0,010 мг/дм^3;
- свинца — от 0,0001 до 1,0 мг/дм^3;
- сурьмы — от 0,0001 до 0,1 мг/дм^3;
- цинка — от 0,0005 до 10,0 мг/дм^3.

Для определения более высоких концентраций элементов пробы воды разбавляют или берут меньший объем, но не более чем в десять раз.

По отношению к ранее стандартизованным метод является альтернативным.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 17.1.5.05 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ 61 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 199 Реактивы. Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 435 Реактивы. Марганец сернокислый 5-водный. Технические условия

ГОСТ 1089 Сурьма. Технические условия

ГОСТ 1770 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 1973 Ангидрид мышьяковистый. Технические условия

ГОСТ 2156 Натрий двууглекислый. Технические условия

ГОСТ 2405 Манометры, вакуумметры, мановакуумметры, напоромеры, тягомеры и тягонапоромеры. Общие технические условия

ГОСТ 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3760 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 4165 Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4174 Реактивы. Цинк сернокислый 7-водный. Технические условия

ГОСТ 4204 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 4212 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 4233 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4234 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4236 Реактивы. Свинец (II) азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4328 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4456 Реактивы. Кадмий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4461 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4520 Реактивы. Ртуть (II) азотнокислая 1-водная. Технические условия

ГОСТ 4521 Реактивы. Ртуть (I) азотнокислая 2-водная. Технические условия

ГОСТ 4526 Реактивы. Магния оксид. Технические условия

ГОСТ 4658 Ртуть. Технические условия

ГОСТ ИСО 5725-6—2003[1)] Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ 5841 Реактивы. Гидразин сернокислый

ГОСТ 5848 Реактивы. Кислота муравьиная. Технические условия

ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 9293 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 9736 Приборы электрические прямого преобразования для измерения неэлектрических величин. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 10652 Реактивы. Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′,N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б). Технические условия

ГОСТ 10928 Висмут. Технические условия

ГОСТ 10929 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11088 Реактивы. Магний нитрат 6-водный. Технические условия

ГОСТ 11125 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 12026 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 13861 Редукторы для газоплазменной обработки. Общие технические условия

ГОСТ 14261 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14262 Кислота серная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14919 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 18293 Вода питьевая. Методы определения содержания свинца, цинка, серебра

ГОСТ 18300[2)] Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 19908 Тигли, чашки, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия

ГОСТ 20490 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

ГОСТ 21400 Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 24104[3)] Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 24147 Аммиак водный особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 24363 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 25336 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 28165 Приборы и аппараты лабораторные из стекла. Аквадистилляторы. Испарители. Установки ректификационные. Общие технические требования

ГОСТ 29169 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29225 (ИСО 1775—75) Посуда и оборудование фарфоровые лабораторные. Общие требования и методы испытаний

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002.

[2)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 55878—2013 «Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия».

[3)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

ГОСТ 29227 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29228 (ИСО 835-2—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания

ГОСТ 31861 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 31862 Вода питьевая. Отбор проб

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (www.easc.by) или по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Сокращения

В настоящем стандарте использованы следующие сокращения:

ГСО — государственный стандартный образец;

МСО — межгосударственный стандартный образец;

АС — аттестованная смесь;

ХСЭ — хлорсеребряный электрод;

РПЭ — ртутно-пленочный электрод (ртуть, нанесенная на серебряную подложку);

Hg-УЭ — ртуть-углеродсодержащий электрод;

Au-УЭ — золото-углеродсодержащий электрод;

in situ — режим формирования углеродсодержащего электрода в процессе совместного электролиза модифицирующего элемента (ртути или золота) и определяемого элемента;

ЗЭ — золотой электрод;

Hg-ИГЭ — импрегнированный ртутью графитосодержащий электрод;

ТУЭ — толстопленочный углеродсодержащий электрод;

ТМГЭ-Au (III) — толстопленочный графитосодержащий электрод, модифицированный ионами трехвалентного золота;

ТМГЭ-Hg (I) — толстопленочный графитосодержащий электрод, модифицированный нерастворимым соединением, содержащим ионы одновалентной ртути;

ТМГЭ-Ф — толстопленочный графитосодержащий электрод, модифицированный соединениями класса формазанов.

4 Сущность метода

Метод инверсионной вольтамперометрии основан на проведении измерений в растворе предварительно подготовленной пробы воды. Предварительную подготовку проводят с целью устранения мешающего влияния матрицы пробы и органических веществ.

Метод основан на свойстве определяемых элементов электрохимически или путем адсорбции накапливаться на индикаторном электроде из анализируемого раствора (фоновый электролит и подготовленная проба), а затем электрохимически окисляться с электрода при определенном потенциале, характерном для каждого элемента. Процесс накопления элементов на индикаторном электроде проводят при заданных значениях потенциала и времени электролиза. Электроокисление определяемых элементов с поверхности электрода проводят в режиме меняющегося потенциала (линейном или другом) при заданных параметрах.

Вольтамперограмма регистрирует аналитические сигналы (максимальные анодные или катодные токи) определяемых элементов. Потенциал максимума сигнала тока идентифицирует конкретный элемент. Максимум сигнала тока прямо пропорционально зависит от концентрации определяемого элемента. Массовые концентрации элементов в пробе анализируемой воды определяют по методу добавок АС определяемых элементов.

5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

5.1 Средства измерений

Анализатор вольтамперометрический или полярограф с трехэлектродной (двухэлектродной) ячейкой-датчиком (далее — анализатор). Ячейка-датчик включает в себя:

- индикаторный измерительный электрод из графита (включая пасту), или стеклоуглерода, или углеситалла, или серебра, или золота;
- вспомогательный электрод и электрод сравнения.

Анализатор должен обеспечивать метрологические характеристики, соответствующие установленным характеристикам погрешности методики выполнения измерений.

Рекомендуемые индикаторные электроды и составы фоновых электролитов приведены в приложении А.

ГСО (МСО) состава растворов ионов (далее — ГСО) определяемых элементов (с относительной погрешностью аттестованного значения не более ± 1 %). Рекомендуемые ГСО приведены в приложении Б.

Примечание — При отсутствии в государственном реестре утвержденных типов необходимых ГСО (см. приложение Б) допускается использовать аттестованные смеси элементов.

Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз от 0,01 до 1,00 см^3 с погрешностью дозирования объема не более 2,5 %.

Пипетки мерные лабораторные стеклянные по ГОСТ 29227, ГОСТ 29169 и ГОСТ 29228, 2-го класса точности вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 см^3.

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

Весы лабораторные по ГОСТ 24104 высокого класса точности (II) с наибольшим пределом взвешивания 220 г и ценой деления (дискретностью отсчета) 0,1 мг.

5.2 Оборудование

Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919 или других марок.

Шкаф сушильный, обеспечивающий температурный режим от 40 °С до 150 °С.

Муфельная печь по ГОСТ 9736, или печь двухкамерная, или электропечь лабораторная (комплекс пробоподготовки), обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 50 °С до 600 °С.

Редуктор по ГОСТ 13861 с манометром (250 ± 1) атм по ГОСТ 2405.

Мешалка магнитная.

Фотоминерализатор (ультрафиолетовый облучатель) или дуговая ртутная трубчатая лампа высокого или низкого давления.

Аппарат для дистилляции воды по ГОСТ 28165.

Шланги полиэтиленовые для подвода инертного газа к ячейке.

Щипцы тигельные.

Посуда для транспортирования и хранения отобранных проб воды вместимостью 0,1—0,5 дм^3 из полимерных материалов (полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, фторопласта), предназначенных для изготовления емкостей для пищевых продуктов или лекарственных препаратов. или из стекла.

Стаканы химические вместимостью от 25 до 100 см^3 по ГОСТ 19908.

Стаканчики из оптически прозрачного кварца вместимостью 20—25 см^3.

Чашки выпарительные вместимостью 20—50 см^3 кварцевые по ГОСТ 19908 или фарфоровые лабораторные по ГОСТ 9147 и ГОСТ 29225.

Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

Эксикатор по ГОСТ 25336.

Крышки-дефлегматоры конусообразной формы диаметром 25—35 мм, высотой 20—25 мм из термостойкого стекла для стаканчиков.

Сборник для слива растворов токсичных элементов.

5.3 Реактивы и материалы

Ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973 ос. ч. или х. ч.[1)]
Кадмий сернокислый 8-водный по ГОСТ 4456 ос. ч. или х. ч.[1)]
Медь сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165 ос. ч. или х. ч.[1)]
Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236 ос. ч. или х. ч.[1)]
Цинк сернокислый 7-водный по ГОСТ 4174 ос. ч. или х. ч.[1)]
Сурьма металлическая по ГОСТ 1089 ос. ч. или х. ч.[1)]
Висмут металлический по ГОСТ 10928 ос. ч. или х. ч.[1)]
Марганец сернокислый 5-водный по ГОСТ 435 ос. ч. или х. ч.[1)]
Ртуть (II) азотнокислая 1-водная по ГОСТ 4520 х. ч.[1)]
Кислота серная концентрированная по ГОСТ 14262 ос. ч. или по ГОСТ 4204 х. ч.
Кислота муравьиная по ГОСТ 5848 х. ч.
Кислота соляная концентрированная по ГОСТ 14261 ос. ч. или по ГОСТ 3118 х. ч.
Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 11125 ос. ч. или по ГОСТ 4461 х. ч.
Кислота уксусная (ледяная) по ГОСТ 61 х. ч.

Примечание — При отрицательных результатах контроля качества реактивов кислоты могут перегоняться с использованием аппаратов по ГОСТ 28165 или ГОСТ 18293.

Пероксид водорода по ГОСТ 10929 х. ч.
Натрия гидроокись по ГОСТ 4328 х. ч.
Ртуть (I) азотнокислая 2-водная по ГОСТ 4521 ч.
Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199 ос. ч.
Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490 х. ч.
Ртуть металлическая марки Р-00 по ГОСТ 4658 х. ч. или ч. д. а.
Калий хлористый по ГОСТ 4234 ос. ч.
Натрий хлористый по ГОСТ 4233 х. ч.
Магния оксид по ГОСТ 4526 ч. д. а. или магния нитрат по ГОСТ 11088 ч.
Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841 ч. д. а.
Калия гидроокись по ГОСТ 24363 х. ч.
Галлия нитрат 8-водный ос. ч. или галлий металлический х. ч.
Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300 х. ч.
Трилон Б (двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) по ГОСТ 10652 х. ч.
Аммиака гидроокись по ГОСТ 24147 ос. ч. или аммиак водный по ГОСТ 3760 ч.
Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156 ч. д. а.
Стандартный образец состава раствора ионов золота концентрации 0,10 мг/см^3 (100 мг/дм^3).

Вода бидистиллированная или дистиллированная по ГОСТ 6709, дополнительно перегнанная в присутствии серной кислоты (0,5 см^3 концентрированной серной кислоты и 3,0 см^3 3%-ного раствора калия марганцовокислого на 1,0 дм^3 воды) с использованием аппаратов по ГОСТ 28165.

Азот газообразный по ГОСТ 9293 ос. ч. или другой инертный газ с массовой долей кислорода не более 0,03 %.

Бумага индикаторная универсальная pH 1—14.

Фильтры бумажные обеззоленные типа «синяя лента» или бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

Бумага масштабно-координатная.

Шкурка шлифовальная тканевая эльборовая или шкурка шлифовальная тканевая алмазная.

Допускается применять другие средства измерений, оборудование, реактивы и материалы с техническими и метрологическими характеристиками не хуже указанных.

6 Отбор проб

6.1 Отбор, консервация, хранение и транспортирование пробы воды — по ГОСТ 31862, ГОСТ 31861 и ГОСТ 17.1.5.05.

6.2 Пробы воды отбирают в емкости вместимостью 0,1—0,5 дм^3, изготовленные из полимерных материалов или стекла, предварительно промытые азотной кислотой (1:1), бидистиллированной водой и анализируемой пробой. Если измерение проводят более чем через 6 ч после отбора, пробы

[1)] Реактивы допускается использовать для приготовления основных градуировочных растворов.

консервируют, добавляя по каплям концентрированную азотную кислоту до pH 2, контролируя значение pH по универсальной индикаторной бумаге. Срок хранения законсервированных проб при определении висмута, кадмия, мышьяка, сурьмы — 5 сут, при определении остальных элементов — 14 сут.

7 Подготовка к проведению измерений

Измерения аналитических сигналов элементов проводят на анализаторах различных типов с использованием различных индикаторных электродов в различных фоновых электролитах. Тип индикаторного электрода и соответствующий ему фоновой электролит для определения содержания каждого элемента выбирают по таблице А.1 (см. приложение А).

7.1 Подготовка посуды

Всю используемую для анализа проб лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают разбавленной (1:1) азотной кислотой и многократно бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики дополнительно кипятят в серной кислоте, разбавленной бидистиллированной водой в соотношении 1:1, в течение 5—10 мин и прокаливают в муфельной печи при температуре 500 °С — 600 °С в течение 5—10 мин. Сменные кварцевые стаканчики хранят закрытыми калькой или в эксикаторе в сухом виде.

7.2 Приготовление растворов

7.2.1 Основные градуировочные растворы, содержащие 100,0 мг/дм^3 определяемого элемента, готовят из ГСО состава растворов с аттестованными концентрациями 1,0 мг/см^3 или 10,0 мг/см^3 (см. приложение Б) в соответствии с инструкцией по применению ГСО.

В качестве основных градуировочных растворов допускается использовать ГСО состава растворов с аттестованной концентрацией элемента 0,1 мг/см^3.

При отсутствии ГСО основные градуировочные растворы готовят из реактивов по ГОСТ 4212 и приложению Б.

7.2.2 АС ионов каждого из определяемых элементов готовят согласно [1] соответствующими разбавлениями основных градуировочных растворов и аттестованных смесей больших концентраций в мерных колбах вместимостью 50,0 см^3 бидистиллированной водой по таблице 1.

При определении концентраций марганца, меди и цинка используют АС-1, АС-2, АС-3; кадмия, свинца, висмута, мышьяка и сурьмы — АС-2, АС-3, АС-4; ртути — АС-4 и АС-5 (см. таблицу 1).

Для предотвращения гидролиза при приготовлении АС элементов (кроме мышьяка) перед доведением объема раствора в колбе до метки в него добавляют 0,05 см^3 концентрированной азотной кислоты; при приготовлении АС мышьяка (III) вместо азотной кислоты добавляют 0,05 см^3 концентрированной соляной кислоты.

Таблица 1 — Приготовление АС каждого из определяемых элементов (50 см^3)

Массовая концентрация исходного раствора для приготовления АС, мг/дм^3	Объем, отбираемый для приготовления АС, см^3	Массовая концентрация приготовленной АС, мг/дм^3	Шифр АС	Срок хранения, сут
100,0	5,00	10,00	АС-1	30
100,0	2,50	5,00	АС-2	14
10,0	5,00	1,00	АС-3	1
5,0	5,00	0,50	АС-4	1
1,0	5,00	0,10	АС-5	1

7.2.3 Приготовление фоновых электролитов и вспомогательных растворов, используемых при измерениях, проводят по приложениям А и В соответственно.

7.3 Подготовка прибора и электродов

Подготовку прибора проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации используемого прибора.

Подготовку индикаторных электродов, электродов сравнения и вспомогательных электродов проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора[1].

7.4 Подготовка проб

7.4.1 Для перевода всех форм элементов в электрохимически активную форму и устранения мешающего влияния растворенных органических веществ и матрицы пробы перед измерением аналитических сигналов тока проводят предварительную подготовку проб.

Одновременно с подготовкой анализируемой пробы воды при определении каждого из элементов проводят подготовку холостой пробы, представляющей собой бидистиллированную воду такого же объема, что и анализируемая проба.

7.4.2 Подготовка проб при определения цинка, кадмия, свинца и меди

Подготовку проб проводят по одному из четырех способов.

Способ 1. В кварцевый стаканчик, проверенный на чистоту по 8.2, с помощью мерной пипетки помещают 10,0 см^3 пробы анализируемой воды, добавляют 0,1—0,2 см^3 концентрированной муравьиной кислоты.

Помещают стаканчик в камеру с источником ультрафиолетового облучения (фотоминерализатор) и проводят облучение раствора при перемешивании в течение 10—15 мин. При использовании анализатора со встроенным источником пробу облучают непосредственно в анализаторе, после чего, не вынимая стаканчик из прибора, проводят измерения.

Примечания

1 При работе с муравьиной кислотой следует соблюдать осторожность: необходимо пользоваться дозатором или пипеткой с грушей.

2 При анализе консервированных проб вод со значением pH менее 4 пробу предварительно упаривают. В фарфоровый тигель или кварцевый стаканчик, проверенный на чистоту по 8.2, с помощью мерной пипетки помещают 10,0 см^3 анализируемой воды. Пробу упаривают до влажного осадка при температуре 150 °С — 200 °С. Добавляют 0,5 см^3 концентрированной соляной кислоты и 0,5 см^3 бидистиллированной воды, упаривают до влажного осадка. Осадок растворяют в 10,0 см^3 фонового электролита. Проводят облучение полученного раствора, как описано выше.

Способ 2. В фарфоровый тигель или кварцевый стаканчик, предварительно проверенный на чистоту по 8.2, с помощью мерной пипетки помещают 10,0 см^3 анализируемой воды, добавляют 1,0—2,0 см^3 концентрированной азотной кислоты и выпаривают при температуре 140 °С — 170 °С до влажного осадка. К осадку добавляют 1,0—2,0 см^3 концентрированной азотной кислоты и 1,0—1,5 см^3 пероксида водорода. Раствор упаривают досуха, постепенно поднимая температуру от 120 °С до 250 °С, не допуская разбрызгивания. Стаканчик помещают в муфельную печь при температуре 450 °С на 20—30 мин до получения белого осадка. Стаканчик с осадком вынимают из муфельной печи, охлаждают до комнатной температуры. Добавляют 1,0 см^3 концентрированной соляной кислоты и выпаривают при температуре 120 °С — 140 °С до влажного осадка. Осадок растворяют в 10,0 см^3 фонового электролита.

Способ предназначен для анализа вод, содержащих растворенные органические вещества, не разрушающиеся под воздействием ультрафиолетового облучения (на вольтамперограмме таких растворов отсутствует пик цинка или вольтамперограммы имеют большой наклон).

Способ 3. 100 см^3 пробы, отмеренной цилиндром с точностью до 1,0 см^3, помещают в термостойкий химический стакан, приливают 1,0 см^3 концентрированной серной кислоты и 1,0 см^3 концентрированной азотной кислоты. Упаривают пробу на плитке до остаточного объема 2,0—5,0 см^3 и охлаждают. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе бидистиллированной водой.

Способ 4. Пробу воды подкисляют соляной кислотой до pH 2. В кварцевый стакан, проверенный на чистоту по 8.2, помещают 10,0 см^3 подкисленной пробы, приливают 0,1 см^3 оксида водорода и помещают в фотоминерализатор. Раствор пробы подвергают ультрафиолетовому облучению для разрушения органических веществ при температуре 90 °С в течение 1—2 ч в соответствии с руководством по эксплуатации установки для обработки проб ультрафиолетовым облучением.

[1] В Российской Федерации — или по пункту 8.5.2 ГОСТ Р 51301—99 «Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрические методы определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка)».

7.4.3 Подготовка проб воды для определения ртути

Подготовку проб воды проводят одним из двух способов.

Способ 1. В кварцевый стаканчик, проверенный на чистоту по 8.2, мерной пипеткой вносят 10,0 $см^3$ пробы анализируемой воды, добавляют 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, стаканчик закрывают дефлегматором (крышечка с углублением, в которое наливают бидистиллированную воду), стаканчик с пробой нагревают 10—15 мин при температуре не более 90 °С. Добавляют 1,0 $см^3$ пероксида водорода порциями по 0,2 $см^3$ в течение 1,0—1,5 ч. Воду в дефлегматоре меняют через каждые 5—7 мин; конденсат с внутренней поверхности смывают бидистиллированной водой в стаканчик с пробой.

Способ 2. Пробу воды подкисляют азотной кислотой до pH 2 (если проба не законсервирована), добавляют 0,05 $см^3$ пероксида водорода и помещают в камеру для ультрафиолетового облучения. Облучают раствор пробы в течении 60—90 мин. После охлаждения проба готова к измерению.

7.4.4 Подготовка проб воды для определения мышьяка

Подготовку проб проводят по одному из двух способов.

Способ 1. Пробу воды объемом 2,0—5,0 $см^3$, отмеренной с точностью до 0,1 $см^3$, помещают в кварцевый стаканчик, проверенный на чистоту по 8.2, добавляют 0,5 $см^3$ раствора нитрата магния концентрации 0,2 моль/$дм^3$ и 0,5—1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. Упаривают до влажного осадка при температуре 120 °С — 140 °С, избегая разбрызгивания. Повторно добавляют в пробу 0,5—1,0 $см^3$ азотной кислоты и 0,2—0,5 $см^3$ пероксида водорода, упаривают до сухого осадка, постепенно поднимая температуру от 120 °С до 250 °С, не допуская разбрызгивания. Стаканчик с осадком помещают в муфельную печь, нагретую до 450 °С, прокаливают в течение 5 мин до получения белого осадка. К слегка охлажденному осадку добавляют 0,5 $см^3$ бидистиллированной воды (омывая стенки стаканчиков), 1—2 капли серной кислоты и несколько кристаллов сернокислого гидразина (примерно 0,005 г). Смесь осторожно упаривают досуха при температуре 200 °С — 280 °С. Для удаления серной кислоты и удаления избытка гидразина стаканчик с осадком выдерживают 1—2 мин в муфельной печи при температуре 350 °С до прекращения выделения белых паров. Пробу охлаждают и добавляют фоновый электролит для проведения измерений.

Способ 2. В кварцевый стаканчик, проверенный на чистоту по 8.2, помещают 10,0 $см^3$ пробы, приливают 0,05 $см^3$ серной кислоты концентрации 3,0 моль/$дм^3$ и 0,1 $см^3$ пероксида водорода и подвергают ультрафиолетовому облучению при температуре 90 °С в течение 1—2 ч. В фарфоровую чашу помещают аликвотную часть пробы 2—10 $см^3$, подвергнутую облучению, добавляют 0,5—1,0 $см^3$ концентрированной серной кислоты, 0,25 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрации 2 моль/$дм^3$ и 0,05—0,1 г сернокислого гидразина. Общий объем доводят до 10—12 $см^3$. Чашу помещают на плитку и постепенно нагревают до полного удаления паров серной кислоты. Затем чашу охлаждают, приливают 10,0 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрации 0,01 моль/$дм^3$ и тщательно перемешивают раствор.

7.4.5 Подготовка проб воды для определения сурьмы

В кварцевый стаканчик, проверенный на чистоту по 8.2, мерной пипеткой вносят 10,0 $см^3$ пробы анализируемой воды. Добавляют 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и упаривают до влажного осадка, постепенно увеличивая температуру от 140 °С до 170°С, не допуская разбрызгивания. Добавляют 0,1—0,3 $см^3$ концентрированной серной кислоты и упаривают на плитке, постепенно повышая температуру от 180 °С до 280°С, до прекращения выделения пара. Затем помещают стаканчик с осадком в муфельную печь при температуре 400 °С — 450 °С на 10—15 мин. Стаканчик с осадком охлаждают до комнатной температуры, добавляют 0,5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и растворяют осадок при температуре 60 °С — 80 °С, затем раствор упаривают до влажного осадка при температуре 180 °С — 200 °С. Для восстановления сурьмы пятивалентной до сурьмы трехвалентной к полученному осадку добавляют 0,5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, 0,5 $см^3$ бидистиллированной воды и около 0,01 г солянокислого гидразина; смесь осторожно перемешивают и упаривают до влажного осадка при температуре 80 °С — 100 °С. Охлаждают до комнатной температуры. В стаканчик добавляют 10,0 $см^3$ фонового электролита.

7.4.6 Подготовка проб воды для определения висмута

В кварцевый стаканчик, проверенный на чистоту по 8.2, мерной пипеткой вносят 10,0 $см^3$ пробы анализируемой воды. Помещают стаканчик на электроплитку и упаривают до влажного осадка, постепенно повышая температуру от 180 °С до 200 °С, не допуская разбрызгивания. Добавляют 0,1—0,3 $см^3$ концентрированной серной кислоты и упаривают на плитке при температуре 280 °С до прекращения выделения белых паров. Затем помещают стаканчик с осадком в муфельную печь при 450 °С — 500 °С.

Прокаливают пробу в течение 10—15 мин. Охлаждают до комнатной температуры. Осадок растворяют в 10,0 см^3 фонового электролита.

7.4.7 Подготовка проб воды для определения марганца

Подготовку проб проводят по одному из двух способов.

Способ 1. В кварцевый стаканчик, предварительно проверенный на чистоту по 8.2, мерной пипеткой помещают 2—5 см^3 пробы анализируемой воды, отмеренной с точностью до 0,1 см^3. Добавляют 0,1—0,3 см^3 концентрированной серной кислоты и 0,1 см^3 пероксида водорода. Упаривают до прекращения выделения пара, постепенно повышая температуру от 200 °С до 300 °С. Стаканчик помещают в муфельную печь на 5 мин при температуре 580 °С, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 1,0 см^3 концентрированной соляной кислоты и выпаривают досуха. Осадок растворяют в 10 см^3 фонового электролита, pH полученного раствора должна быть не менее 6.

Способ 2. Пробу воды подкисляют соляной кислотой до pH 2—3. В кварцевый стаканчик, проверенный на чистоту по 8.2, помещают 12,5 см^3 пробы, приливают 0,1 см^3 пероксида водорода и подвергают ультрафиолетовому облучению при температуре 90 °С в течение 1—2 ч. Затем пробу из двух пробирок помещают в термостойкий стакан и добавляют 1,0 см^3 соляной кислоты концентрации 1 моль/дм^3. Стакан закрывают часовым стеклом и содержимое кипятят в течение 10 мин до объема 15—20 см^3.

Полученный раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

8 Проведение измерений

8.1 Процедура измерений включает следующие операции:

- подготовку анализатора в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора;
- выбор типа индикаторного электрода (см. приложение А);
- задание электрохимических параметров проведения измерений для конкретного элемента по инструкции по эксплуатации на соответствующий анализатор или по приложению Г;
- выполнение измерений.

8.2 Проверяют стаканчики, используемые для предварительной подготовки проб, а также электрохимическую ячейку на чистоту.

Для проверки на чистоту стаканчиков и электрохимической ячейки (фонового электролита и электродов) регистрируют вольтамперограммы конкретного элемента в данной электрохимической ячейке с используемым фоновым электролитом после многократного ополаскивания стаканчиков бидистиллированной водой и фоновым электролитом.

Оптимальными являются такие качества реактивов, электродов и чистота посуды, когда получают аналитические сигналы максимального тока элемента в фоновом электролите, равные или близкие к нулю, в условиях, указанных для определения искомого элемента (см. приложение Г).

8.3 Для каждой из двух параллельных проб анализируемой воды и холостой пробы, подготовленных к измерениям по 7.4, регистрируют вольтамперограммы:

- фонового электролита;
- раствора подготовленной пробы (I_1);
- раствора подготовленной пробы с введенной добавкой АС определяемого элемента (I_2).

Каждую вольтамперограмму регистрируют не менее трех раз при одних и тех же режимах работы прибора.

На вольтамперограммах регистрируют аналитические сигналы тока (анодные пики) элементов, пропорциональные концентрациям определяемых элементов в растворе. Ориентировочное значение потенциала анодного пика каждого элемента в выбранных условиях указано в таблице А.1.

8.4 Добавки АС элементов ($C_{доб}$), приготовленных по 7.2.2, вносят пипеточным дозатором или микропипеткой ($V_{доб}$) после регистрации вольтамперограмм пробы. Регистрируемый аналитический сигнал определяемого элемента после введения добавки АС элемента должен увеличиваться в 1,5—3 раза.

8.5 После выполнения измерений очистку электрохимической ячейки и индикаторного электрода выполняют в соответствии с инструкцией по эксплуатации используемого прибора.

9 Обработка результатов измерений

9.1 При использовании вольтамперометрического анализатора в комплекте с компьютером регистрацию и обработку результатов измерений каждой параллельной пробы анализируемой воды и

холостой пробы, а также расчет концентрации элемента в пробе выполняет система сбора и обработки данных анализатора.

9.2 При использовании вольтамперометрических анализаторов или полярографов в комплекте с самописцем обработку результатов измерений аналитических сигналов определяемых элементов, а также расчет концентрации каждого элемента в анализируемой пробе воды и в холостой пробе проводят, как указано в 9.2.1, 9.2.2.

9.2.1 Для определяемого элемента рассчитывают среднее арифметическое не менее двух значений воспроизводимых аналитических сигналов (анодных токов) (I_1), полученных при регистрации вольтамперограмм пробы по 8.3.

Такой же расчет проводят и для вольтамперограмм при регистрации анализируемой пробы с добавкой АС элемента, получая значение I_2.

9.2.2 Массовую концентрацию X_i, мг/дм^3, элемента в пробе рассчитывают по формуле

$$X_i = \frac{I_1 \cdot C_{доб} \cdot V_{доб}}{(I_1 - I_2) \cdot V_{пр}}, \quad (1)$$

где $C_{доб}$ — концентрация АС элемента, из которой делается добавка к пробе по 8.4, мг/дм^3;

$V_{доб}$ — объем добавки АС элемента по 8.4, см^3;

I_1 — значение аналитического сигнала элемента в пробе по 8.2, мкА;

I_2 — значение аналитического сигнала элемента в пробе с добавкой по 8.2, мкА;

$V_{пр}$ — объем пробы, взятой для анализа по 7.4, см^3.

9.3 Вычисления проводят по 9.2.2 для каждой из двух параллельных анализируемых проб воды и для холостой пробы; получают, соответственно, значения X_1, X_2 и X_3.

9.4 Расхождение между результатами двух параллельных измерений анализируемой пробы воды X_1 и X_2, мг/дм^3, не должно превышать предела повторяемости (сходимости), приведенного в таблице 2. Результаты измерений считают удовлетворительными при условии

$$|X_1 - X_1| \le r. \quad (2)$$

Абсолютное значение предела повторяемости (сходимости) r, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r = 0{,}01 \cdot r_{отн} \cdot \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (3)$$

где значение $r_{отн}$ приведено в таблице 2.

Если условие (2) не выполняется, то проводят повторные измерения (см. 8.2—8.4) и проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости), по ГОСТ ИСО 5725-6 (подраздел 5.2).

9.5 За окончательный результат измерений (анализа) принимают среднеарифметическое значение X, мг/дм^3, результатов двух параллельных измерений определяемого элемента, удовлетворяющих условию (2), за вычетом результата измерений холостой пробы X_3, мг/дм^3, рассчитанное по формуле

$$X = \frac{X_1 + X_2}{2} - X_3. \quad (4)$$

Если условие (2) не выполняется, то результат измерений рассчитывают по ГОСТ ИСО 5725-6 (пункт 5.2.2).

Точность результата измерения (анализа) и абсолютного значения предела повторяемости (сходимости) результатов параллельных измерений должна быть выражена числом, содержащим не более двух значащих цифр.

10 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерений (анализа) с погрешностью, не превышающей значения, приведенные в таблице 2, при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

Таблица 2 — Диапазоны измерения концентрации элементов и значения показателей точности и прецизионности (пределов повторяемости и воспроизводимости)

Определяемый элемент	Диапазон измерения массовых концентраций элемента, мг/дм^3	Границы относительной погрешности* ± δ, %	Предел повторяемости (сходимости) $r_{отн}$, % (n = 2)	Предел воспроизводимости $R_{отн}$, % (m = 2)
Висмут	От 0,00010 до 0,010 включ. Св. 0,010 до 0,20 включ.	40 30	35 25	50 40
Кадмий	От 0,00010 до 0,00050 включ. Св. 0,00050 до 0,0020 включ. Св. 0,0020 до 0,0050 включ. Св. 0,0050 до 1,0 включ.	40 30 25 20	35 25 20 17	50 40 30 25
Марганец	От 0,0020 до 0,020 включ. Св. 0,020 до 0,050 включ. Св. 0,050 до 0,50 включ.	40 30 25	35 25 20	50 40 30
Медь	От 0,0050 до 0,010 включ. Св. 0,010 до 0,050 включ. Св. 0,050 до 5,0 включ.	40 30 25	35 25 20	50 40 30
Мышьяк	От 0,0010 до 0,020 включ. Св. 0,020 до 0,10 включ. Св. 0,10 до 0,20 включ.	40 30 25	35 25 20	50 40 30
Ртуть	От 0,00005 до 0,00010 включ. Св 0,00010 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,010 включ.	30 25 20	25 20 17	40 30 25
Свинец	От 0,00010 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,10 включ. Св. 0,10 до 1,0 включ.	40 30 20	35 25 17	50 40 25
Сурьма	От 0,00010 до 0,010 включ. Св. 0,010 до 0,10 включ.	40 30	35 25	50 40
Цинк	От 0,00050 до 0,0050 включ. Св. 0,0050 до 0,10 включ. Св. 0,10 до 2,0 включ. Св. 2,0 до 10 включ.	35 30 25 20	30 25 20 17	45 40 30 25

* Установленные численные значения границ относительной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата k = 2. Количественное описание неопределенности по [1].

11 Оформление результатов

Результат измерений (анализа) в документах, выдаваемых лабораторией, представляют в виде:

$$(X \pm \Delta_Л),\ \text{мг/дм}^3,\ \text{при доверительной вероятности}\ P = 0{,}95,\ \text{при условии}\ \Delta_Л \le \Delta,$$

где X — результат измерений (анализа), полученный в соответствии с настоящим стандартом;

$\pm \Delta_Л$ — значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории;

$\pm \Delta$ — абсолютная погрешность измерения массовой концентрации элемента, мг/дм^3.

Значение Δ рассчитывают по формуле

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X, \qquad (5)$$

где δ — границы относительной погрешности измерения массовой концентрации элемента по таблице 2.

Примечание — Характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать по формуле

$$\Delta_л = 0.84\Delta \quad (6)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений по разделу 13 настоящего стандарта.

12 Оценка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости

Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости (в двух лабораториях $m = 2$), проводят с учетом требований ГОСТ ИСО 5725-6—2003 (пункт 5.3), с использованием предела воспроизводимости, приведенного в таблице 2.

13 Контроль показателей качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13.2 Контроль качества результатов измерений, полученных в конкретной лаборатории в условиях промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности, проводят с учетом требований ГОСТ ИСО 5725-6 или по приложению Д, или по [2].

13.3 Процедуры и периодичность контроля точности (контроля стабильности) получаемых результатов измерений в пределах лаборатории проводят с учетом требований ГОСТ ИСО 5725-6—2003 (раздел 6).

13.4 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в руководстве по качеству лаборатории.

Приложение А
(рекомендуемое)

Индикаторные электроды и составы фоновых электролитов

А.1 Рекомендуемые индикаторные электроды для измерений концентраций элементов в пробах вод указаны в таблице А.1.

Таблица А.1 — Индикаторные электроды для определяемых элементов

Определяемые элементы	Индикаторный электрод
Zn, Cd, Pb, Cu, Bi, Sb	РПЭ, Hg-УЭ *in situ*
Zn, Cd, Pb, Cu	Hg-ИГЭ *in situ*, ТМГЭ-Hg (I)
Hg	Au-УЭ *in situ*, ЗЭ, ТМГЭ-Au (III)
As	Au-УЭ, ЗЭ, ТМГЭ-Au (III)
Mn	РПЭ, ТУЭ, ТМГЭ-Ф

А.2 Составы растворов фоновых электролитов в электрохимической ячейке и ориентировочное значение потенциала аналитического сигнала каждого элемента, регистрируемого на вольтамперограмме относительно хлорсеребряного электрода сравнения, приведены в таблице А.2.

Таблица А.2 — Фоновый электролит и потенциал элемента

Определяемый элемент	Индикаторный электрод	Состав фонового электролита	Электрохимический потенциал аналитического сигнала элемента, В	Состав исходного электролита для приготовления 10 см^3 фонового электролита*
Bi	РПЭ, Hg-УЭ	Соляная кислота, раствор 0,3 моль/дм^3	– 0,08	0,25 см^3 концентрированной соляной кислоты
Sb	РПЭ, Hg-УЭ	Соляная кислота, раствор 0,25 моль/дм^3	– 0,20	0,2 см^3 концентрированной соляной кислоты
Mn	РПЭ	Хлористый натрий, раствор 0,1 моль/дм^3 (pH 6—7) или Растворы хлористого натрия 0,1 моль/дм^3 и гидроокиси аммиака 0,02 моль/дм^3 (pH 7—8)	– 1,4	1 см^3 хлористого натрия, 1 моль/дм^3 или 1 см^3 хлористого натрия, 1 моль/дм^3, и раствора гидроокиси аммиака по каплям до pH 7—8
	ТУЭ, ТМУЭ-Ф	Хлористый натрий, раствор 0,1 моль/дм^3, и аммиачный буферный раствор, 0,1 моль/дм^3 (pH 9,0—9,5)	0,15	1 см^3 хлористого натрия, 1 моль/дм^3, и 1 см^3 аммиачного буфера концентрации 1 моль/дм^3
Zn	РПЭ	Муравьиная кислота, раствор 0,36 моль/дм^3	– 0,90	0,2 см^3 концентрированной муравьиной кислоты
Cd			– 0,60	
Pb			– 0,40	
Cu**			– 0,05	
Cd	Hg-ИГЭ *in situ* или Hg-УЭ *in situ*	Соляная кислота, раствор 0,48 моль/дм^3, и азотнокислая ртуть (II), раствор $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 или Соляная кислота, раствор 0,05 моль/дм^3, и азотнокислая ртуть (II), раствор $2 \cdot 10^{4}$ моль/дм^3	– 0,65	0,8 см^3 раствора соляной кислоты, 6 моль/дм^3, и 0,01 см^3 раствора азотнокислой ртути (II), 0,1 моль/дм^3 или 0,08 см^3 раствора соляной кислоты, 6 моль/дм^3, и 0,02 см^3 раствора азотнокислой ртути (II), 0,1 моль/дм^3
Pb			– 0,45	
Cu**			– 0,20	
	ТМГЭ-Hg (I)	Соляная кислота, раствор 0,12 моль/дм^3		0,2 см^3 раствора соляной кислоты, 6 моль/дм^3
Zn	Hg-УЭ *in situ* или Hg-ИГЭ *in situ* или ТМГЭ-Hg (I)	Хлористый натрий, раствор 0,45 моль/дм^3, азотнокислая ртуть (II), раствор $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3, уксуснокислый натрий, раствор 0,1 моль/дм^3 и 5-кратный избыток по отношению к меди (II) нитрата галлия, раствор 100 мг/дм^3 (pH 5,5)	– 1,05	1,5 см^3 раствора хлористого натрия, 3 моль/дм^3, 0,01 см^3 раствора азотнокислой ртути (II), 0,1 моль/дм^3, 0,136 г уксуснокислого натрия, раствор нитрата галлия, 100 мг/дм^3
Zn	Hg-УЭ *in situ*	Хлористый калий, раствор 0,33 моль/дм^3, соляная кислота, раствор, $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3, и азотнокислая ртуть (II), раствор $5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3	– 0,95	1 см^3 раствора А Раствор А: 0,04 см^3 раствора азотнокислой ртути (II), 3 моль/дм^3, добавляют к 5 см^3 раствора соляной кислоты, 1 моль/дм^3, и доводят насыщенным раствором хлористого калия до 250 см^3
Cd			– 0,65	
Pb			– 0,45	
Cu**			– 0,20	

Окончание таблицы А.2

Определяемый элемент	Индикаторный электрод	Состав фонового электролита	Электрохимический потенциал аналитического сигнала элемента, В	Состав исходного электролита для приготовления 10 см^3 фонового электролита*
As	Au -УЭ	Трилон Б, раствор 0,01 моль/дм^3, (pH 4—5)	0,05	1 см^3 раствора трилона Б, 0,1 моль/дм^3
	ЗЭ	Трилон Б, раствор 0,02 моль/дм^3, (pH 4—5)	– 0,15	2 см^3 раствора трилона Б, 0,1 моль/дм^3
	ТМГЭ-Au (III) или Au-УЭ	Соляная кислота, раствор 0,4 моль/дм^3	0,25	0,7 см^3 раствора соляной кислоты, 6 моль/дм^3
Hg	Au-УЭ *in situ* или ЗЭ	Серная (или азотная) кислота, раствор 0,05 моль/дм^3, золото (III), раствор ионов 0,8 мг/дм^3, и соляная кислота, раствор 0,002 моль/дм^3	0,55	0,03 см^3 концентрированной серной кислоты (или 0,03 см^3 концентрированной азотной кислоты), 0,08 см^3 раствора ионов золота (III), 100 мг/дм^3, и 0,02 см^3 раствора соляной кислоты, 1 моль/дм^3
	ТМГЭ-Au (III)	Серная кислота, раствор 0,1 моль/дм^3, и соляная кислота, раствор 0,004 моль/дм^3	0,50	0,06 см^3 концентрированной серной кислоты и 0,04 см^3 раствора соляной кислоты, 1 моль/дм^3

* Указанные объемы реагентов доводят бидистиллированной водой до 10 см^3 (в ячейке).

** Определяют одновременно из одной вольтамперограммы.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Перечень ГСО состава растворов определяемых элементов и приготовление основных градуировочных растворов из реактивов

Состав ГСО элементов, рекомендуемых для приготовления основных градуировочных растворов по 7.2.1, указан в таблице Б.1.

В отсутствие ГСО определяемого элемента основной раствор, содержащий 100 мг/дм^3 элемента, проводят по ГОСТ 4212.

Для этого на аналитических весах взвешивают навеску соответствующего реактива с точностью до 0,0002 г согласно таблице Б.1. В мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 количественно переносят навеску реактива соответствующего металла; добавляют мерной пипеткой рекомендуемое в таблице Б.1 количество требуемой кислоты и примерно 30,0 см^3 бидистиллированной воды, растворяют навеску реактива и доводят объем раствора в колбе до метки бидистиллированной водой. Далее из полученного раствора отбирают 10,0 см^3, помещают в колбу вместимостью 100,0 см^3 и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Таблица Б.1 — ГСО состава элементов и приготовление основных градуировочных растворов из реактивов

Определяемый элемент	Обозначение ГСО*	Состав ГСО (концентрация элемента), мг/см^3	Концентрация кислоты в ГСО	Приготовление основного градуировочного раствора из реактивов
Bi	ГСО 7477-98	1,0	Азотная кислота, раствор 1 моль/дм^3	0,1000 г металлического висмута растворяют при слабом нагревании в 5,0 см^3 концентрированной азотной кислоты
Cd	ГСО 7472-98	1,0	Азотная кислота, раствор 1 моль/дм^3	0,2281 г сернокислого кадмия 8-водного и 0,5 см^3 концентрированной серной кислоты
	ГСО 6698-93	1,0		
Mn (II)	ГСО 7226-96	1,0	Азотная кислота, раствор 1 моль/дм^3	0,4380 г марганца сернокислого 5-водного
	ГСО 8056-94	1,0	Серная кислота, раствор 0,1 моль/дм^3	
Cu	ГСО 7226-96	1,0	Серная кислота, раствор 0,2 моль/дм^3	0,3929 г меди сернокислой 5-водной и 1,0 см^3 концентрированной серной кислоты
	ГСО 7255-96	1,0	Азотная кислота, раствор 1 моль/дм^3	
	ГСО 7098-93	1,0	Серная кислота, раствор 0,1 моль/дм^3	
As (III)	ГСО 7144-95	1,0	Серная кислота, раствор 0,2 моль/дм^3	0,1320 г мышьяковистого ангидрида растворяют в 15 см^3 гидроокиси натрия, раствор 2 моль/дм^3, нейтрализуют соляной кислотой (1:1) до pH 7, контролируя по индикаторной бумаге
	ГСО 7264-96	0,1	Соляная кислота, раствор 0,1 моль/дм^3	
	ГСО 7143-95	0,1	Серная кислота, раствор 0,2 моль/дм^3	
Hg (II)	МСО 0022:1998	1,0	Азотная кислота, раствор 1 моль/дм^3	0,1708 г азотнокислой ртути (II) 1-водной и 1,0 см^3 концентрированной азотной кислоты (точную концентрацию устанавливают титриметрически)
	ГСО 8004-93	0,1	Азотная кислота, раствор 1 моль/дм^3	
	ГСО 8006-93	0,1	Азотная кислота, раствор 1 моль/дм^3	

Окончание таблицы Б.1

Определяемый элемент	Обозначение ГСО*	Состав ГСО (концентрация элемента), мг/см^3	Концентрация кислоты в ГСО	Приготовление основного градуировочного раствора из реактивов
Pb	ГСО 7252-96	1,0	Азотная кислота, раствор 1 моль/дм^3	0,1600 г свинца азотнокислого, предварительно высушенного при 105 °С до постоянного объема, и 1,0 см^3 концентрированной азотной кислоты
	ГСО 7012-93	1,0		
Sb (III)	ГСО 7234-96	1,0	Соляная кислота, раствор 1 моль/дм^3	0,1000 г металлической сурьмы выдерживают при слабом нагревании в 1,0 см^3 концентрированной азотной кислоты и 2,0 см^3 концентрированной соляной кислоты до полного растворения и удаления окислов азота
	ГСО 7204-95	0,1	Серная кислота, раствор 3 моль/дм^3	
Zn	ГСО 8054-94	1,0	Азотная кислота, раствор 0,1 моль/дм^3	0,4398 г цинка сернокислого 7-водного и 0,5 см^3 концентрированной серной кислоты
	ГСО 7227-96	1,0	Соляная кислота, раствор 1 моль/дм^3	
	ГСО 7256-96	1,0	Азотная кислота, раствор 1 моль/дм^3	
	ГСО 7470-98	10,0		

* Действует в Российской Федерации.

Примечание — Срок хранения основного градуировочного раствора в условиях, указанных в таблице Б.1, в стеклянной емкости — 6 мес.

Приложение В
(рекомендуемое)

Приготовление вспомогательных растворов

Способы приготовления вспомогательных растворов, необходимых при проведении анализа проб вод при определении концентраций элементов, указаны в таблице В.1. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, вносят указанную в таблице В.1 навеску или объем реактива, перемешивают и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

Таблица В.1 — Приготовление вспомогательных растворов

Определяемый элемент	Состав и концентрация вспомогательного раствора	Масса (объем) и вещества, взятые для приготовления 100 см^3 вспомогательного раствора
Все элементы (Zn, Cd, Pb, Cu, As, Hg, Sb, Bi, Mn)	3 % калия марганцовокислого	3,0 г марганцовокислого калия
	1 моль/дм^3 хлористого калия	7,46 г хлористого калия
	9 моль/дм^3 азотной кислоты	Концентрированную азотную кислоту перегоняют при температуре 120 °С
	1 моль/дм^3 хлористого натрия	5,84 г хлористого натрия
Zn, Cd, Pb, Cu	1 моль/дм^3 азотной кислоты	6,7 см^3 концентрированной азотной кислоты
	0,1 моль/дм^3 азотной кислоты	0,67 см^3 концентрированной азотной кислоты
	6 моль/дм^3 соляной кислоты	Концентрированную соляную кислоту перегоняют при температуре 110 °С
	1 моль/дм^3 соляной кислоты	8,3 см^3 концентрированной соляной кислоты
	0,1 моль/дм^3 азотнокислой ртути (II)	3,42 г азотнокислой ртути (II) 1-водной и 5 см^3 концентрированной азотной кислоты
	3 моль/дм^3 азотнокислой ртути (II)	102,6 г ртути (II) азотнокислой 1-водной и 5 см^3 концентрированной азотной кислоты
Zn	1000,0 мг/дм^3 раствора ионов галлия (III)	0,10 г металлического галлия и 4 см^3 концентрированной соляной кислоты и несколько капель концентрированной азотной
	1000,0 мг/дм^3 раствора ионов галлия (III)	0,572 г нитрата галлия 8-водного, объем доводят до метки азотной кислотой (1:10)
	3 моль/дм^3 хлористого натрия	17,52 г хлористого натрия
Hg	0,1 моль/дм^3 соляной кислоты	0,8 см^3 концентрированной соляной кислоты
As	0,2 моль/дм^3 нитрата магния	2,96 г нитрата магния и 0,02 см^3 концентрированной азотной кислоты или 0,8 г оксида магния и 2,5 см^3 концентрированной азотной кислоты
Mn	0,05 моль/дм^3 трилон Б	1,86 г трилона Б или фиксанал 0,1 моль-эквивалент (18,6 ± 0,01) г разводят в колбе вместимостью 1000 см^3
	0,1 моль/дм^3 хлористого натрия	5,84 г натрия хлористого
	0,1 моль/дм^3 аммиачного буферного раствора	8,3 см^3 концентрированной соляной кислоты и 9,0 см^3 концентрированной гидроокиси аммиака

Приложение Г
(рекомендуемое)

Параметры измерений

Таблица Г.1 — Электрохимические параметры проведения измерений для каждого элемента для используемого индикаторного электрода

Наименование электрохимического параметра	Значение определяемого элемента								
	Zn, Cd, Pb, Cu	Cd, Pb, Cu	Zn	As	Sb	Bi	Hg	Mn	
	Индикаторный электрод								
	РПЭ, Hg-УЭ *in situ*	Hg-УЭ *in situ*, ТМГЭ-Hg ,Hg-ИГЭ	Hg-УЭ *in situ*, ТМГЭ-Hg, Hg-ИГЭ	Au-УЭ, ЗЭ, ТМГЭ-Au (III), Au-УЭ	РПЭ	РПЭ	Au-УЭ *in situ*, ТМГЭ-Au (III)	РПЭ	ТУЭ, ТМГЭ-Ф
Потенциал электронакопления, В	– 1,4 (– 1,15)*	От – 1,2 до – 0,9	От – 1,45 до – 1,40	– 1,0	– 0,8**	– 1,0**	0	– 1,9	0,5—0,6
Потенциал начала регистрации, В	– 1,2 (– 0,85)*	От – 1,2 до – 0,9	От – 1,35 до – 1,3	– 0,6	– 0,6	– 0,5	0	– 1,7	0,5—0,6
Конечный потенциал развертки, В	+ 0,15	От + 0,05 до + 0,10	От + 0,05 до + 0,10	+ 0,6	+ 0,05	+ 0,05	+ 0,75	– 0,6	0
Скорость изменения потенциала, мВ/с	80—100***	50—500	100—500	80—180	40—80	40—80	40—100	30—100	200—500
Режим развертки потенциала	Постоянно-токовый	Постоянно-токовый или дифференциально-импульсный			Постоянно-токовый				
Количество электродов	2 или 3	3			2		2 или 3		3

* Для Cd, Pb, Cu при 50-кратном избытке Zn.
** При 20-кратном избытке Cu потенциал электронакопления равен минус 0,3 В.
*** Возможно увеличение до 10 000 мв/с.

Примечание — Потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Приложение Д
(рекомендуемое)

Контроль качества результатов измерений, полученных в условиях промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности

Д.1 Процедуру проводят по графику и плану контроля точности результатов измерений конкретной лаборатории.

Образцами для выполнения данной процедуры являются рабочие пробы воды. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения измерений. Отобранный объем делят на две части и анализируют в соответствии с требованиями настоящего стандарта в условиях промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности различными операторами или в различное время, или с использованием различных средств измерений, при соблюдении условий и сроков хранения проб. Получают, соответственно, $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$, мг/дм^3.

Д.2 Результаты, полученные в условиях промежуточной прецизионности ($\overline{X}_1$, $\overline{X}_2$), считаются удовлетворительным и при условии

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le R_л, \qquad (Д.1)$$

где $R_л$ — абсолютное значение предела промежуточной прецизионности (мг/дм^3), которое устанавливается лабораторией или рассчитывается по формуле

$$R_л = \frac{R}{1,2} = 0,008 \cdot R_{отн} \cdot \overline{X}, \qquad (Д.2)$$

где $R_{отн}$ — относительное значение предела воспроизводимости, приведенное в таблице 2, а $\overline{X}$ — среднеарифметическое значение результатов, полученных в условиях промежуточной прецизионности:

$$\overline{X} = \frac{\overline{X}_1 + \overline{X}_2}{2}. \qquad (Д.3)$$

При невыполнении условия (Д.1) измерения повторяют. При повторном невыполнении условия (Д.1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

Библиография

[1] Руководство ЕВРОХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях». 2-е издание, 2000, пер. с англ. — СПб, ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002 г.

[2] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76—2004[1] Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

[1] Действуют РМГ 76—2014.

УДК 628.1.033:006.354 МКС 13.060.50

Ключевые слова: вода питьевая, вода природная, вода минеральная, определение массовой концентрации, инверсионная вольтамперометрия, испытания

Редактор *Е.И. Мосур*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.Ю. Каболова*
Компьютерная верстка *Д.В. Кардановской*

Сдано в набор 22.10.2019. Подписано в печать 09.12.2019. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,75.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
www.jurisizdat.ru y-book@mail.ru

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru