МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 31950— 2012

ВОДА

Методы определения содержания общей ртути беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрией

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2013

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Обществом с ограниченной ответственностью «Протектор» совместно с Закрытым акционерным обществом «Роса»

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 3 декабря 2012 г. № 54)

За принятие стандарта проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Российская Федерация	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Стандарт подготовлен на основе применения ГОСТ Р 51212—98

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 декабря 2012 г. № 1909-ст межгосударственный стандарт введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2014 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта публикуется в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты».

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты»

© Стандартинформ, 2013

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 Метод определения содержания общей ртути после минерализации двухромовокислым калием (метод 1) 2
4 Метод определения содержания общей ртути после минерализации марганцовокислым калием и надсернокислым калием (метод 2) 7
5 Метод определения содержания общей ртути после минерализации ультрафиолетовым облучением (метод 3) 8
Приложение А (обязательное) Контроль результатов холостых опытов 10
Библиография 11

Поправка к ГОСТ 31950—2012 Вода. Методы определения содержания общей ртути беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрией

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Пункт 3. Таблица согласования	—	Узбекистан | UZ | Узстандарт

(ИУС № 7 2015 г.)

Поправка к ГОСТ 31950—2012 Вода. Методы определения содержания общей ртути беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрией

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Армения	AM	Минэкономразвития Республики Армения

(ИУС № 6 2019 г.)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ВОДА

Методы определения содержания общей ртути беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрией

Water. Method for determination of total mercury by flameless atomic absorption spectrometry

Дата введения — 2014—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на питьевые, природные (поверхностные и подземные) и сточные воды и устанавливает беспламенный атомно-абсорбционный метод определения массовой концентрации общей ртути (метод «холодного пара») после окисления всех присутствующих форм ртути до двухвалентного состояния при минерализации анализируемой пробы воды, восстановления ртути (II) до металлической, измерении поглощения резонансного излучения атомным паром ртути при длине волны 253,7 нм и последующем расчете массовой концентрации общей ртути.

Стандарт устанавливает три метода определения содержания общей ртути:

1 — определение содержания общей ртути после минерализации двухромовокислым калием. Метод применяют для анализа питьевых и природных вод, используемых в хозяйственно-питьевом водоснабжении, при концентрациях общей ртути от 0,1 до 5,0 мкг/дм^3;

2 — определение содержания общей ртути после минерализации марганцовокислым калием и надсернокислым калием. Метод применяют для анализа природных, промышленных сточных вод и вод, предназначенных для хозяйственно-питьевых нужд, при концентрациях общей ртути более 0,2 мкг/дм^3;

3 — определение содержания общей ртути после минерализации ультрафиолетовым облучением. Метод применяют для анализа питьевых вод и вод, предназначенных для производства напитков в пищевой промышленности. Метод позволяет определять массовую концентрацию общей ртути более 0,1 мкг/дм^3.

При применении для анализа особо чистых реактивов нижние пределы измерений могут быть снижены в 5 раз. При этом значения нижних пределов измерений устанавливают в конкретной лаборатории.

Метод 2 является арбитражным.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ ИСО/МЭК 17025—2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ 17.1.5.05—85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4146—74 Реактивы. Калий надсернокислый. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 4159—79 Реактивы. Йод. Технические условия
ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4220—75 Реактивы. Калий двухромовокислый. Технические условия
ГОСТ 4232—74 Реактивы. Калий йодистый. Технические условия
ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 5456—79 Реактивы. Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия
ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия
ГОСТ 10157—79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия
ГОСТ 11125—84 Реактивы. Кислота азотная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14261—77 Реактивы. Кислота соляная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14262—78 Реактивы. Кислота серная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14919—83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия
ГОСТ 20490—75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия
ГОСТ 24104—2001* Весы лабораторные. Общие технические требования
ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 27384—2002 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств
ГОСТ 28498—90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний
ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть I. Общие требования
ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть I. Общие требования
ГОСТ 31861—2012 Вода. Общие требования к отбору проб
ГОСТ 31862—2012 Вода питьевая. Отбор проб

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячно издаваемого информационного указателя «Национальные стандарты», опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Метод определения содержания общей ртути после минерализации двухромовокислым калием (метод 1)

3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр любого типа с источником света для определения ртути и приставкой для определения ртути методом «холодного пара» или анализатор паров ртути, работающий на принципе атомной абсорбции, с системой сбора и обработки данных.

Примечания

1 В качестве газа для отгонки используют воздух, азот по ГОСТ 9293 или аргон по ГОСТ 10157.

2 Допускается применять систему для отгонки с замкнутым циклом, в котором пары ртути циркулируют с помощью насоса.

Государственные (межгосударственные) стандартные образцы (ГСО) состава раствора ионов ртути массовой концентрации ртути 1,0 мг/см^3 или 0,1 мг/см^3.

Примечание — При отсутствии в государственном реестре утвержденных типов стандартных образцов допускается использовать аттестованные смеси.

---

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

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

Колбы мерные по ГОСТ 1770, 2-го класса точности, вместимостью 50, 100, 500 и 1000 $см^3$.

Пипетки градуированные по ГОСТ 29227, 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$.

Цилиндры мерные по ГОСТ 1770, 2–го класса точности, вместимостью 100 $см^3$.

Термометр ртутный стеклянный по ГОСТ 28498, 2-го класса точности, диапазоном измерения температуры от 0 °С до 100 °С с ценой деления не более 2 °С.

Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

Колбы конические по ГОСТ 25336, вместимостью 200 (250) $см^3$.

Стаканы термостойкие В-1-150 ТС по ГОСТ 25336.

Емкости из стекла с притертыми или завинчивающимися пробками вместимостью 500—1000 $см^3$ для отбора и хранения проб.

Фильтры мембранные с диаметром пор 0,45 мкм.

Бумага индикаторная универсальная.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или вода для лабораторного анализа по [1]* степени 1 (далее — дистиллированная вода).

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, х. ч. или ч. д. а.

Кислота серная (плотностью 1,84 $г/см^3$) по ГОСТ 4204, х. ч. или по ГОСТ 14262, ос. ч.

Кислота азотная (плотностью 1,42 $г/см^3$) по ГОСТ 4461, х. ч. или по ГОСТ 11125, ос. ч.

Кислота соляная (плотностью 1,19 $г/см^3$) по ГОСТ 3118, х. ч. или по ГОСТ 14261, ос. ч.

Калий двухромовокислый (бихромат) по ГОСТ 4220, х. ч.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, х. ч.

Олово двухлористое, двуводное, х. ч.

Натрия борогидрид, х. ч.

Йод по ГОСТ 4159.

Йодистый калий по ГОСТ 4232, х. ч.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, х. ч.

Олово металлическое.

3.2 Отбор проб

3.2.1 Пробы воды объемом не менее 400 $см^3$ отбирают по ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ 31861, ГОСТ 31862 в стеклянные емкости. В каждую отобранную пробу воды добавляют концентрированную азотную кислоту из расчета 4 $см^3$ на 1 $дм^3$ воды, доводя pH проб до значения, меньшего или равного 1.

3.2.2 Если пробы воды не могут быть проанализированы сразу (в течение 6 ч), то кроме азотной кислоты следует добавить 4 $см^3$ раствора двухромокислого калия массовой концентрации 40 $г/дм^3$ (см. 3.3.3) на 1 $дм^3$ пробы. Определение ртути в законсервированных пробах проводят не позднее чем через 3 сут.

3.2.3 Если определение растворимой и нерастворимой ртути проводят отдельно, то пробу воды после отбора фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, затем добавляют концентрированную азотную кислоту до pH 1 и 4 $см^3$ раствора двухромовокислого калия массовой концентрации 40 $г/дм^3$ (см. 3.3.3) на 1 $дм^3$ пробы.

3.3 Порядок подготовки к анализу

3.3.1 Подготовка посуды

Перед использованием стеклянную посуду тщательно моют раствором двухромовокислого калия, затем несколько раз ополаскивают дистиллированной водой.

3.3.2 Подготовка прибора

Подготовку спектрофотометра или анализатора ртути (далее — прибор) проводят в соответствии с инструкцией (руководством) по эксплуатации.

3.3.3 Приготовление раствора двухромовокислого калия массовой концентрации 40 $г/дм^3$

20 г двухромовокислого калия растворяют в 50 $см^3$ дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, добавляют 50 $см^3$ азотной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в емкости из темного стекла с притертой пробкой — не более 1 мес.

---

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987) «Вода для лабораторного анализа. Технические условия».

3.3.4 Приготовление раствора разбавления

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 вносят 50 см^3 азотной кислоты, 5 см^3 раствора двухромовокислого калия массовой концентрации 40 г/дм^3 (см. 3.3.3) и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в емкости из темного стекла с притертой пробкой — не более 1 мес.

3.3.5 Приготовление раствора гидроксиламина гидрохлорида массовой концентрации 100 г/дм^3

10 г гидроксиламина гидрохлорида растворяют в 20 см^3 дистиллированной воды, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Раствор готовят в день использования.

3.3.6 Приготовление растворов восстановителей

В качестве восстановителей применяют растворы двухлористого олова или борогидрида натрия:

3.3.6.1 Растворы двухлористого олова массовой концентрации приблизительно 100 г/дм^3:

а) растворяют 25 г двухводного двухлористого олова в 50 см^3 горячей соляной кислоты. Раствор фильтруют, в фильтрат добавляют маленький кусочек металлического олова, затем охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают;

б) растворяют 13 г металлического олова в 50 см^3 соляной кислоты, подогревая раствор на кипящей водяной бане, затем охлаждают; переливают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Остатки ртути удаляют из растворов барботированием азотом (аргоном) в течение 5—15 мин.

Растворы готовят в день использования.

3.3.6.2 Раствор борогидрида натрия 0,5 %-ный

2,5 г борогидрида натрия смешивают с 2,5 г гидроксида натрия и растворяют в 500 см^3 дистиллированной воды.

Срок хранения раствора при температуре 2 °С — 8 °С в емкости из полиэтилена — не более 2 сут.

3.3.7 Поглотительный раствор для паров ртути

При использовании установки для определения ртути с незамкнутым циклом для поглощения паров ртути используют раствор йода массовой концентрации 2,5 г/дм^3 в растворе йодистого калия массовой концентрации 30 г/дм^3 или 5 %-ный водный раствор марганцовокислого калия.

3.3.8 Приготовление градуировочных растворов

3.3.8.1 Приготовление раствора А массовой концентрации 100 мг/дм^3

Раствор А массовой концентрации 100 мг/дм^3 готовят из ГСО состава раствора ионов ртути массовой концентрации 1 мг/см^3 в следующем порядке: вскрывают стеклянную ампулу, выливают ее содержимое в сухой стакан, 5,0 см^3 раствора с помощью пипетки вместимостью 5 см^3 переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки раствором разбавления по 3.3.4.

Срок хранения раствора в емкости из темного стекла — не более 6 мес.

В качестве раствора А допускается использовать ГСО состава раствора ионов ртути массовой концентрации 0,1 мг/см^3.

3.3.8.2 Приготовление раствора Б массовой концентрации 1 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 пипеткой вместимостью 1 см^3 вносят 1 см^3 раствора А и доводят до метки раствором разбавления по 3.3.4.

Раствор Б готовят в день использования.

3.3.8.3 Для градуировки прибора применяют градуировочные растворы ртути по таблице 1. Градуировочные растворы готовят в мерных колбах вместимостью 100 см^3, помещая в них указанные в таблице 1 объемы соответствующих растворов и доводя до метки раствором разбавления по 3.3.4.

Таблица 1

Номер градуировочного раствора	Массовая концентрация ртути в градуировочном растворе, мкг/дм^3	Объем раствора, добавляемого на 100 см^3 градуировочного раствора, см^3
1	5,0	0,5 раствора Б
2	2,0	0,2 раствора Б
3	1,0	0,1 раствора Б

Окончание таблицы 1

Номер градуировочного раствора	Массовая концентрация ртути в градуировочном растворе, мкг/дм^3	Объем раствора, добавляемого на 100 см^3 градуировочного раствора, см^3
4	0,5	10,0 градуировочного раствора 1
5	0,1	10,0 градуировочного раствора 3

Градуировочные растворы готовят в день использования.

3.3.9 Установление градуировочной характеристики

Градуировку прибора проводят в соответствии с программным обеспечением и (или) инструкцией (руководством) по эксплуатации.

Если прибор работает только в ручном режиме обработки данных, то для построения градуировочной характеристики последовательно измеряют сигналы «холостой пробы» и градуировочных растворов ртути (см. 3.3.8.3), начиная с раствора наименьшей концентрации. Рассчитывают среднеарифметические значения из двух измерений растворов одинаковой концентрации. Градуировочную характеристику строят в координатах «концентрация раствора — показания прибора» либо по полученным данным рассчитывают уравнение регрессии.

3.3.10 Минерализация

В две конические колбы с притертыми пробками вместимостью 200—250 см^3 вносят исследуемую пробу воды объемом $V_{пр}$ = 100 см^3, осторожно добавляют 10 см^3 серной и 2,5 см^3 азотной кислоты, каждый раз перемешивая. Если в пробе воды содержится более 0,5 мкг ртути, для анализа берут меньший объем пробы ($V_{пр}$, см^3) и разбавляют его до 100 см^3.

В колбы добавляют по 15 см^3 раствора двухромовокислого калия массовой концентрации 40 г/дм^3 (см. 3.3.3) до получения стойкой желтой окраски. Если интенсивная окраска не удерживается, то добавляют еще, но не более 15 см^3. Нагревают на электрической плитке при температуре 95 °С в течение 2 ч и дают остыть. Уменьшают избыток окислителя, добавляя раствор гидроксиламина гидрохлорида до обесцвечивания раствора, и доводят объем минерализата до $V_М$ = 100 см^3 дистиллированной водой. Часть необработанной анализируемой пробы воды оставляют для контрольного опыта.

3.4 Проведение анализа

3.4.1 Каждую подготовленную пробу (см. 3.3.10) анализируют на приборе не менее двух раз в тех же условиях, что и при установлении градуировочной характеристики.

3.4.2 Холостой опыт

Холостой опыт проводят, заменяя исследуемую пробу воды дистиллированной водой и используя те же количества реактивов, как и для исследуемых проб.

Контроль результатов холостого опыта каждой серии проб проводят в соответствии с требованиями приложения А.

Если при холостом опыте получают завышенные результаты, то следует применять реактивы более высокого качества.

3.5 Обработка результатов анализа

3.5.1 При использовании автоматических спектрофотометров (анализаторов ртути) массовая концентрация ртути в пробе воды является непосредственным результатом измерения.

3.5.2 При «ручной» обработке результатов измерения массовую концентрацию ртути в анализируемых растворах находят по градуировочной характеристике (см. 3.3.9) или используя рассчитанное уравнение регрессии.

Массовую концентрацию ртути c, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$c = \frac{(A - A_s)V_М}{bV_{пр}}, \quad (1)$$

где A — оптическая плотность (абсорбция), измеренная для исследуемой пробы;

A_s — оптическая плотность (абсорбция), измеренная для холостой пробы при холостом опыте;

$V_М$ — объем минерализата (см. 3.3.10), см^3;

b — угловой коэффициент (наклон) градуировочной характеристики, дм^3/мкг;

$V_{пр}$ — объем пробы, отобранный для минерализации (см. 3.3.10), см^3.

3.5.3 Рассчитывают среднеарифметическое результатов двух параллельных определений.

За результат определения массовой концентрации ртути X, мкг/дм^3, принимают среднеарифметическое значение результатов параллельных определений c_1 и c_2 пробы воды. Приемлемость результатов определения оценивают исходя из условия

$$|c_1 - c_2| \le r, \quad (2)$$

где r — значение предела повторяемости (см. таблицу 2).

При невыполнении условия (2) используют методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата измерений согласно [2, подраздел 5.2] и [3].

Примечание — Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях $c_{1лаб}$ и $c_{2лаб}$, мкг/дм^3, проверяют согласно [2, подраздел 5.3] с использованием значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 2.

3.6 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерений с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 2, при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Таблица 2

Диапазон измеряемой массовой концентрации ртути, мкг/дм^3	Показатель точности (границы* интервала, в котором погрешность находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$), Δ, мкг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений при $P = 0,95$) r, мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами определений, полученными в условиях воспроизводимости при $P = 0,95$) R, мкг/дм^3
От 0,1 до 5,0 включ.	$0,15X + 0,01$	$0,17X + 0,03$	$0,19X + 0,03$
* Установленные численные значения границ интервала для погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k = 2$.			

3.7 Контроль показателей качества результатов измерений

Контроль показателей качества результатов измерений в лаборатории предусматривает проведение контроля стабильности результатов измерений с учетом требований [2, раздел 6] или [4].

3.8 Оформление результатов анализа

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО/МЭК 17025 с указанием метода испытаний по настоящему стандарту.

Результаты измерений массовой концентрации ртути в исследуемой пробе воды, X, мкг/дм^3, представляют в виде (при подтвержденном в лаборатории соответствии аналитической процедуры требованиям настоящего стандарта)

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ либо } \overline{X} \pm U, \quad (3)$$

где $\overline{X}$ — результат измерений, полученный в соответствии с процедурой по 3.5, мкг/дм^3;

Δ — границы интервала, в котором абсолютная погрешность измерений находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$ по таблице 2, мкг/дм^3;

U — расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k = 2$ по таблице 2, мкг/дм^3.

Допускается результат измерений представлять в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_{лаб}, \text{ мкг/дм}^3 \quad (4)$$

при условии $\Delta_{лаб} < \Delta$, где $\Delta_{лаб}$ — значение показателя точности измерений (доверительные границы абсолютной погрешности измерений для доверительной вероятности $P = 0,95$), установленное при реализации настоящего метода в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений;

$$\overline{X} \pm U_{лаб}, \text{ мкг/дм}^3 \quad (5)$$

при условии $U_{лаб} < U$, где $U_{лаб}$ — значение расширенной неопределенности, установленное и реализации настоящего метода в лаборатории с учетом [5] или [6] и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений в лаборатории.

Примечание — При необходимости (в соответствии с требованиями [2, подраздел 5.2] для результата измерения $\overline{X}$ указывается количество параллельных определений и способ установления результата измерений.

4 Метод определения содержания общей ртути после минерализации марганцовокислым калием и надсернокислым калием (метод 2)

4.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы — по 3.1 со следующими дополнениями:

надсернокислый калий по ГОСТ 4146, ч. д. а.;

часовое стекло.

4.2 Отбор проб — по 3.2 со следующими уточнениями:

4.2.1 Если пробы воды не могут быть проанализированы сразу, то кроме азотной кислоты добавляют 4 см^3 раствора марганцовокислого калия (массовой концентрации 50 г/дм^3) на 1 дм^3 пробы. Если стойкая розовая окраска не удерживается, то добавляют дополнительное количество раствора.

Срок хранения исследуемых проб в емкостях из темного стекла — не более 3 сут.

4.2.2 Если определение растворимой и нерастворимой ртути проводят отдельно, то пробу воды сразу после отбора фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм или разделяют центрифугированием. Затем в фильтрат добавляют концентрированную азотную кислоту и раствор марганцовокислого калия (массовой концентрации 50 г/дм^3).

4.3 Порядок подготовки к анализу — по 3.3 со следующими уточнениями:

4.3.1 Приготовление раствора марганцовокислого калия массовой концентрации 50 г/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 вносят небольшое количество дистиллированной воды, добавляют 50 г марганцовокислого калия, перемешивают до полного его растворения, затем доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в емкости из темного стекла с герметичной пробкой — не более 1 мес.

4.3.2 Приготовление раствора надсернокислого калия массовой концентрации 50 г/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят небольшое количество дистиллированной воды, добавляют 5 г надсернокислого калия до его растворения, затем доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор готовят в день использования.

4.3.3 Приготовление раствора азотной кислоты

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 вносят 50 см^3 азотной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в емкости из темного стекла с притертой пробкой — не более 6 мес.

4.3.4 Приготовление градуировочных растворов

4.3.4.1 Приготовление исходного раствора ртути массовой концентрации 100 мкг/дм^3

Исходный раствор готовят из ГСО состава раствора ионов ртути массовой концентрации 1 мг/см^3 в следующем порядке: вскрывают стеклянную ампулу, выливают ее содержимое в сухой стакан, 5,0 см^3 раствора с помощью пипетки вместимостью 5 см^3 переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, в которую предварительно добавили 1—2 капли раствора марганцовокислого калия (см. 4.3.1) и доводят до метки раствором азотной кислоты по 4.3.3.

Срок хранения раствора в емкости из темного стекла — не более 6 мес.

В качестве исходного раствора допускается использовать ГСО состава раствора ионов ртути массовой концентрации 0,1 мг/см^3.

4.3.4.2 Приготовление промежуточного раствора ртути массовой концентрации 1 мкг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 1—2 капли раствора марганцовокислого калия (см. 4.3.1), затем пипеткой вместимостью 1 см^3 вносят 1 см^3 исходного раствора (см. 4.3.4.1) и доводят до метки раствором азотной кислоты по 4.3.3.

Промежуточный раствор готовят в день использования.

4.3.4.3 Для градуировки прибора применяют градуировочные растворы ртути по таблице 3. Градуировочные растворы готовят в мерных колбах вместимостью 100 см^3, внося в каждую колбу по 1—2 капли раствора марганцовокислого калия (см. 4.3.1), затем указанные в таблице 3 объемы соответствующих растворов и доводят до метки раствором азотной кислоты по 4.3.3.

Таблица 3

Номер градуировочного раствора	Массовая концентрация ртути в градуировочном растворе, мкг/дм^3	Объем раствора, добавляемого на 100 см^3 градуировочного раствора, см^3
1	5,0	0,5 промежуточного раствора по 4.3.4.2
2	2,0	0,2 промежуточного раствора по 4.3.4.2
3	1,0	0,1 промежуточного раствора по 4.3.4.2
4	0,5	10,0 градуировочного раствора 1
5	0,2	20,0 градуировочного раствора 3

Градуировочные растворы готовят в день использования.

4.3.5 Установление градуировочной характеристики — аналогично 3.3.9 с учетом использования градуировочных растворов по 4.3.4.3.

4.3.6 Минерализация

В две конические колбы с притертыми пробками помещают по 100 см^3 исследуемой пробы воды (см. 4.2), осторожно добавляют по 2,5 см^3 концентрированной серной кислоты и по 1,0 см^3 азотной кислоты, каждый раз хорошо перемешивая, затем добавляют по 2,0 см^3 раствора марганцовокислого калия (см. 4.3.1). Если интенсивная фиолетовая окраска не удерживается, добавляют еще раствор марганцовокислого калия, хорошо перемешивая, так, чтобы всего было внесено не более 15 см^3. Затем добавляют по 8,0 см^3 раствора надсернокислого калия (см. 4.3.2), закрывают пробками или часовыми стеклами, подогревают в течение 2 ч на электрической плитке (или песчаной бане) при температуре 95 °С и дают остыть до комнатной температуры.

Уменьшают избыток окислителя, добавляя раствор гидроксиламина гидрохлорида (см. 3.3.5) до обесцвечивания и полного растворения диоксида марганца. Переливают пробы в реакционные сосуды и добавляют, если это необходимо, дистиллированную воду до метки.

Примечания

1 Если для получения стойкой окраски недостаточно 15 см^3 раствора марганцовокислого калия, следует уменьшить объем анализируемых проб или применить другой способ минерализации. В данном случае настоящий метод неприменим.

2 Если исследуемые пробы содержат более 5 мкг ртути в 1 дм^3, то следует разбавить аликвотную часть пробы так, чтобы конечное содержание ртути было не более 5 мкг/дм^3.

4.4 Проведение анализа — по 3.4 с учетом минерализации по 4.3.6 и следующими уточнениями:

4.4.1 Контрольный опыт

В сомнительных случаях проводят контрольный опыт, используя оставленную для этой цели часть исследуемой пробы с добавлением известного количества стандартного раствора ртути перед минерализацией в соответствии с требованиями 4.3.6. Измерения проводят в диапазоне концентраций градуировочной характеристики.

4.5 Обработка результатов анализа — по 3.5.

4.6 Метрологические характеристики — аналогичны приведенным в 3.6.

4.7 Контроль показателей качества результатов измерений — по 3.7.

4.8 Оформление результатов анализа — по 3.8.

5 Метод определения содержания общей ртути после минерализации ультрафиолетовым облучением (метод 3)

5.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы — по 3.1 со следующими дополнениями:

иммерсионная ультрафиолетовая лампа среднего или низкого давления.

Примечания

1 При использовании ламп среднего давления сосуд с исследуемой пробой охлаждают на ледяной бане или предусматривают для него водяную рубашку. Для некоторых ламп требуется охлаждение газом, что предусмотрено в инструкции (руководстве) по эксплуатации. Существуют лампы, которые вновь не загораются даже через 20 мин после включения тока. Поэтому целесообразно оставлять их постоянно включенными в течение всех анализов.

2 Ультрафиолетовые лучи оказывают вредное воздействие на кожу и особенно глаза. Лампы следует включать только после того, как они будут закрыты экраном из темного стекла;

сосуды для облучения, стеклянные, вмещающие до 100 см^3 исследуемой пробы и пригодные для использования ультрафиолетовых ламп.

Примечания

1 Сосуды для облучения должны быть устроены таким образом, чтобы кварцевое окно лампы было полностью погружено в раствор. Воздействие излучения непосредственно зависит от эффективности перемешивания. Воздействие излучения в сосуде значительно повышается при наличии кольца между дном сосуда и поверхностью жидкости, позволяющего действовать магнитной мешалке как циркуляционному насосу.

2 Перед использованием установок для облучения необходимо проверить, происходит ли процесс разрушения ртутьорганических соединений в течение короткого периода времени;

магнитные мешалки, снабженные длинным стержнем, опускаемым в ледяную баню, и коротким стержнем, опускаемым в сосуд для облучения.

5.2 Отбор проб — по 3.2.1, при этом сразу после отбора в каждую исследуемую пробу добавляют раствор двухромовокислого калия массовой концентрации 40 г/дм^3 (см. 3.3.3) из расчета 5 см^3 на 1 дм^3 пробы.

5.3 Порядок подготовки к анализу

5.3.1 Минерализация

Устанавливают сосуд для облучения, включают иммерсионную ультрафиолетовую лампу, дают ей нагреться в течение нескольких минут до начала облучения.

Из предварительно перемешанной исследуемой пробы (см. 5.2) отбирают 100 см^3 и переносят исследуемую пробу в сосуд для облучения, опускают в него короткий стержень магнитной мешалки.

Собирают полностью установку и помещают ее в ледяную баню. Исследуемую пробу облучают в течение 10 мин при непрерывном перемешивании. Отсоединяют сосуд для облучения от установки для облучения, и, если он не имеет соответствующей формы, переливают его содержимое в реакционный сосуд. Устанавливают температуру (20 ± 0,5) °С.

5.3.2 Установление градуировочной характеристики

Непосредственно перед проведением анализа из ГСО состава растворов ртути готовят не менее пяти градуировочных растворов (см. таблицу 1), охватывающих весь диапазон анализируемого содержания ртути (в отдельных случаях — часть его от 0,1 мкг/дм^3 ртути).

Сразу после приготовления каждый из этих градуировочных растворов подвергают минерализации в соответствии с требованиями 5.3.1, затем проводят градуировку в соответствии с требованиями 3.3.9.

5.4 Проведение анализа — по 3.4 с учетом минерализации по 5.3.1.

5.5 Обработка результатов анализа — по 3.5.

5.6 Метрологические характеристики

Использованию метода в лаборатории должно предшествовать установление неопределенности измерений по [5] или [6]. При этом численные значения расширенной неопределенности U с коэффициентом охвата $k = 2$ не должны превышать численных значений норм погрешности по ГОСТ 27384.

5.7 Контроль показателей качества результатов измерений — по 3.7.

5.8 Оформление результатов анализа — по 3.8.

Приложение А
(обязательное)

Контроль результатов холостых опытов

А.1 При проведении анализа содержания ртути на уровне концентраций, близких к нижнему пределу обнаружения, следует учитывать результаты холостых опытов. Их используют для установления реального предела обнаружения.

А.2 Результаты холостых опытов оценивают различными методами, основанными на статистическом анализе.

Одним из примеров может служить следующий метод:

- проводят серию анализов в соответствии с требованиями настоящего стандарта;
- вычисляют среднеквадратическое отклонение s и, используя полученное значение, рассчитывают доверительный интервал $Б$ по формуле

$$Б = \bar{x} \pm s \frac{t_{(P,f)}}{\sqrt{n}}, \quad (А.1)$$

где $\bar{x}$ — среднеарифметическое значение массовой концентрации общей ртути, полученное в холостых опытах;

s — среднеквадратическое отклонение;

t — коэффициент Стьюдента (в данном случае равен 2,26);

P — выбранная вероятность (в данном случае равна 95 %);

f — число степеней свободы (в данном случае равно 9);

n — количество проведенных холостых опытов (в данном случае 10).

Ежедневно проводят по одному холостому опыту. Полученное значение должно находиться в доверительном интервале $Б$. Если оно заметно выше $\bar{x} + stn^{-1/2}$, проверяют используемые реактивы, которые при слишком большом количестве ртути заменяют. Если новое значение остается выше верхнего предела или оно заметно ниже $\bar{x} - stn^{-1/2}$, вновь определяют доверительный интервал $Б$ и на основании этого выводят предел обнаружения.

Библиография

[1]	Международный стандарт ISO 3696:1987*	Water for analytical laboratory use; Specification and test methods (Вода для аналитического лабораторного применения. Технические требования и методы испытаний)
[2]	Международный стандарт ISO 5725-6:1994**	Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 6. Use in practice of accuracy values (Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике)
[3]	Рекомендация МИ 2881–2004	Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа
[4]	Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76—2004	Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа
[5]		Руководство ЕВРОХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях». 2-е издание, 2000, пер. с англ. — СПб, ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002 г.
[6]	Рекомендации по стандартизации Р 50.1.060—2006***	Государственная система обеспечения единства измерений. Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696—1987) «Вода для лабораторного анализа. Технические условия».

** В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике». До принятия межгосударственного стандарта используют аналогичные национальные стандарты, если они идентичны международному стандарту ISO 5725-6:1994.

*** Действуют в Российской Федерации.

УДК 663.6:006.354 МКС 13.060.50 Н09 ТН ВЭД 220100000
220110000

Ключевые слова: питьевая вода, сточная очищенная вода, ртуть общая, испытания, определение массовой концентрации, атомно-абсорбционная спектрометрия

Редактор *Д.М. Кульчицкий*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Сдано в набор 20.06.2013. Подписано в печать 27.06.2013. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал. Усл. печ. л. 1,86.
Уч.-изд. л. 1,40. Тираж 133 экз. Зак. 706.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru