ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 52180— 2003

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2007

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Задачи, основные принципы и правила проведения работ по национальной стандартизации в Российской Федерации установлены ГОСТ Р 1.0—92 «Государственная система стандартизации Российской Федерации. Основные положения» и ГОСТ Р 1.2—92 «Государственная система стандартизации Российской Федерации. Порядок разработки государственных стандартов»

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 343 «Качество воды» (Томский политехнический университет, Уральский государственный экономический университет, Общество с ограниченной ответственностью научно-производственное внедренческое предприятие «ИВА», Научно-производственное предприятие Общество с ограниченной ответственностью «Эконикс-Эксперт»)

2 ВНЕСЕН Управлением стандартизации Госстандарта России

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 29 декабря 2003 г. № 410-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Февраль 2007 г.

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в указателе «Национальные стандарты», а текст — в информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе «Национальные стандарты»

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

© ИПК Издательство стандартов, 2004
© СТАНДАРТИНФОРМ, 2007
© СТАНДАРТИНФОРМ, 2008
Переиздание (по состоянию на апрель 2008 г.)

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и 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 8
9 Обработка результатов измерений 9
10 Характеристики погрешности измерений 10
11 Оформление результатов 11
12 Оценка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости 11
13 Контроль 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 15
Приложение В (рекомендуемое) Приготовление вспомогательных растворов 17
Приложение Г (рекомендуемое) Параметры измерений 18
Приложение Д (рекомендуемое) Контроль качества результатов измерений, полученных в условиях промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности 19
Приложение Е (справочное) Библиография 20

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии

Drinking water.
Determination of elements content by stripping voltammetric method

Дата введения — 2005—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.

Метод может применяться и для целей сертификации.

По отношению к ранее стандартизованным метод является альтернативным.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

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

ГОСТ 61—75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 199—78 Реактивы. Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 435—77 Реактивы. Марганец (II) сернокислый 5-водный. Технические условия

ГОСТ 1089—82 Реактивы. Сурьма. Технические условия

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 1973—77 Реактивы. Ангидрид мышьяковистый. Технические условия

ГОСТ 2156—76 Реактивы. Натрий двууглекислый. Технические условия

ГОСТ 2405—88 Манометры, вакуумметры, мановакуумметры, напоромеры, тягомеры и тягонапоромеры. Общие технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3760—79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

Издание официальное
★

ГОСТ 4165—78 Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4174—77 Реактивы. Цинк сернокислый 7-водный. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4212—76 Реактивы. Приготовление растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 4233—77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4234—77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4236—77 Реактивы. Свинец (II) азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4456—75 Реактивы. Кадмий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4520—78 Реактивы. Ртуть (II) азотнокислая 1-водная. Технические условия

ГОСТ 4521—78 Реактивы. Ртуть (I) азотнокислая 2-водная. Технические условия

ГОСТ 4526—75 Реактивы. Магния оксид. Технические условия

ГОСТ 4658—73 Реактивы. Ртуть. Технические условия

ГОСТ 5841—74 Реактивы. Гидразин сернокислый.

ГОСТ 5848—73 Реактивы. Кислота муравьиная. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 7328—2001 Гири. Общие технические условия

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 9736—91 Приборы электрические прямого преобразования для измерения неэлектрических величин. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 10652—73 Реактивы. Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б). Технические условия

ГОСТ 10928—90 Реактивы. Висмут. Технические условия

ГОСТ 10929—76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11088—75 Реактивы. Магния нитрат 6-водный. Технические условия

ГОСТ 11125—84 Реактивы. Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 13861—89 (ИСО 2503—83) Редукторы для газоплазменной обработки. Общие 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 17435—72 Линейки чертежные. Технические условия

ГОСТ 18293—72 Вода питьевая. Методы определения содержания свинца, цинка, серебра

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 19908—90 Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия

ГОСТ 20490—75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

ГОСТ 21400—75 Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 24147—80 Реактивы. Аммиак водный особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 24363—80 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 28165—89 Приборы и аппараты лабораторные из стекла. Аквадистилляторы. Испарители. Установки ректификационные. Общие технические требования

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29225—91 (ИСО 177—75) Посуда и оборудование фарфоровые лабораторные. Общие требования и методы испытаний

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29228—91 (ИСО 835-2—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания

ГОСТ Р 8.563—96 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 51301—99 Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрические методы определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка)

ГОСТ Р 51592—2000 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ Р 51593—2000 Вода питьевая. Отбор проб

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по указателю «Национальные стандарты», составленному на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) стандартом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и сокращения

В настоящем стандарте использованы термины и определения по ГОСТ Р 8.563, ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ 8.315, ГОСТ Р 51301, а также по [1], [2].

В настоящем стандарте использованы следующие сокращения:

ГСО — государственный 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 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 состава растворов ионов определяемых элементов (с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 % по ГОСТ 8.315). Перечень ГСО приведен в приложении Б.

Примечание — При отсутствии в государственном реестре утвержденных типов необходимых ГСО (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, с наибольшим пределом взвешивания 210 г и ценой деления 0,1 мг.

Гири по ГОСТ 7328.

Линейка чертежная по ГОСТ 17435.

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 температурный режим 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.*

Кадмий сернокислый 8-водный по ГОСТ 4456 ос.ч. или х.ч.*

Медь сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165 ос.ч. или х.ч.*

Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236 ос.ч. или х.ч.*

---

* Реактивы допускается использовать для приготовления основных градуировочных растворов.

Цинк сернокислый 7-водный по ГОСТ 4174 ос. ч. или х.ч.*
Сурьма металлическая по ГОСТ 1089 ос.ч. или х.ч.*
Висмут металлический по ГОСТ 10928 ос. ч. или х.ч.*
Марганец сернокислый 5-водный по ГОСТ 435 ос. ч. или х.ч.*
Ртуть (II) азотнокислая 1-водная по ГОСТ 4520 х.ч.*
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 раствора 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 Р 51592, ГОСТ Р 51593 и ГОСТ 17.1.5.05.

6.2 Пробы воды отбирают в посуду вместимостью 0,1—0,5 дм^3, изготовленную 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 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.

* Реактивы допускается использовать для приготовления основных градуировочных растворов.

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 (приложение А).

7.1 Подготовка посуды

Всю используемую для анализа проб лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов и 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 ионов элементов с аттестованными концентрациями 1,0 мг/см^3 или 10,0 мг/см^3 (приложение Б) в соответствии с инструкцией по применению ГСО.

В качестве основных градуировочных растворов допускается использовать ГСО состава растворов ионов элементов 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 (таблица 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)

Концентрация исходного раствора для приготовления АС, мг/дм^3	Объем, отбираемый для приготовления АС, см^3	Концентрация приготовленной АС, мг/дм3	Обозначение 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 или по ГОСТ Р 51301, пункт 8.5.2.

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 определении 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 воды с 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 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

7.4.3 Подготовка проб при определении 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 течение 60—90 мин. После охлаждения проба готова к измерению.

7.4.4 Подготовка проб при определении мышьяка

Подготовку проб проводят одним 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—0,10 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 при определении 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 при определении 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 при определении марганца

Подготовку проб проводят одним 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 должен 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 по таблице А.1 (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 тока элемента в фоновом электролите, равные или близкие к нулю, в условиях, указанных для определения искомого элемента (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.2 (приложение А).

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 вычисляют среднеарифметическое 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 вычисляют по формуле

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

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, получая 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

$$|X_1 - X_2| \le r. \quad (2)$$

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

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

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

Если условие (2) не выполняется, проводят повторные измерения (8.2—8.4) и проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости), по ГОСТ Р ИСО 5725-6, пункт 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 вычисляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, пункт 5.2.2.

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

10 Характеристики погрешности измерений

Метод обеспечивает получение результатов измерений (анализа) с погрешностью, не превышающей значений, приведенных 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 $\pm\,\delta$, %*	Предел повторяемости (сходимости) $r_{отн}$, % ($n = 2$)	Предел воспроизводимости $R_{отн}$, % ($m = 2$)
Висмут	От 0,00010 до 0,010 включ. Св. 0,010 » 0,20 »	40 30	35 25	50 40
Кадмий	От 0,00010 до 0,00050 включ. Св. 0,00050 » 0,0020 » » 0,0020 » 0,0050 » » 0,0050 » 1,0 »	40 30 25 20	35 25 20 17	50 40 30 25
Марганец	От 0,0020 до 0,020 включ. Св. 0,020 » 0,050 » » 0,050 » 0,50 »	40 30 25	35 25 20	50 40 30
Медь	От 0,0050 до 0,010 включ. Св. 0,010 » 0,050 » » 0,050 » 5,0 »	40 30 25	35 25 20	50 40 30
Мышьяк	От 0,0010 до 0,020 включ. Св. 0,020 » 0,10 » » 0,10 » 0,20 »	40 30 25	35 25 20	50 40 30

Окончание таблицы 2

Определяемый элемент	Диапазон измерения массовых концентраций элемента, мг/дм^3	Границы относительной погрешности $\pm\,\delta$, %*	Предел повторяемости (сходимости) $r_{отн}$, % (n = 2)	Предел воспроизводимости $R_{отн}$, % (m = 2)
Ртуть	От 0,000050 до 0,00010 включ. Св. 0,00010 » 0,0010 » » 0,0010 » 0,010 »	30 25 20	25 20 17	40 30 25
Свинец	От 0,00010 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 » 0,10 » » 0,10 » 1,0 »	40 30 20	35 25 17	50 40 25
Сурьма	От 0,00010 до 0,010 включ. Св. 0,010 » 0,10 »	40 30	35 25	50 40
Цинк	От 0,00050 до 0,0050 включ. Св. 0,0050 » 0,10 » » 0,10 » 2,0 » » 2,0 » 10 »	35 30 25 20	30 25 20 17	45 40 30 25
* Границы интервала, в котором погрешность находится с доверительной вероятностью P = 0,95.				

11 Оформление результатов

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

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

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

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

Δ — абсолютная погрешность измерения массовой концентрации элемента, мг/дм^3.

Значение Δ вычисляют по формуле

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

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

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

$$\Delta_Л = 0{,}84\,\Delta \qquad (6)$$

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 Р ИСО 5725-6, пункт 5.3, с использованием предела воспроизводимости, приведенного в таблице 2.

13 Контроль 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 Р ИСО 5725-6 или по приложению Д.

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

Определяемый элемент	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*, З, 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 аналитического сигнала элемента

Определяемый элемент	Индикаторный электрод	Состав раствора фонового электролита	Электрохимический потенциал аналитического сигнала элемента, В	Объем исходных реагентов для приготовления 10 см^3 фонового электролита*
Bi	РПЭ, Hg-УЭ	Соляная кислота 0,3 моль/дм^3	— 0,08	0,25 см^3 концентрированной соляной кислоты
Sb	РПЭ, Hg-УЭ	Соляная кислота 0,25 моль/дм^3	— 0,20	0,20 см^3 концентрированной соляной кислоты
Mn	РПЭ	Хлористый натрий 0,1 моль/дм^3 (pH 6—7) или хлористый натрий 0,1 моль/дм^3, гидроокись аммиака 0,02 моль/дм^3 (pH 7—8)	— 1,40	1,0 см^3 раствора хлористого натрия 1 моль/дм^3 или 1,0 см^3 раствора хлористого натрия 1 моль/дм^3, раствор гидроокиси аммиака по каплям до pH 7—8
	ТУЭ, ТМГЭ-Ф	Хлористый натрий 0,1 моль/дм^3, аммиачный буферный раствор 0,1 моль/дм^3 (pH 9,0—9,5)	0,15	1,0 см^3 раствора хлористого натрия 1 моль/дм^3, 1,0 см^3 аммиачного буферного раствора 1 моль/дм^3
Zn	РПЭ	Муравьиная кислота 0,36 моль/дм^3	— 0,90	0,2 см^3 концентрированной муравьиной кислоты
Cd			— 0,60	
Pb			— 0,40	
Cu**			— 0,05	

Продолжение таблицы А.2

Определяемый элемент	Индикаторный электрод	Состав раствора фонового электролита	Электрохимический потенциал аналитического сигнала элемента, В	Объем исходных реагентов для приготовления 10 $см^3$ фонового электролита*
Cd	Hg-ИГЭ *in situ*, или Hg-УЭ *in situ*	Соляная кислота 0,48 моль/$дм^3$, азотнокислая ртуть (II) $1 \cdot 10^{-4}$ моль/$дм^3$	— 0,65	0,8 $см^3$ раствора соляной кислоты 6 моль/$дм^3$, 0,01 $см^3$ раствора азотнокислой ртути (II) 0,1 моль/$дм^3$
Pb		— 0,45	или	
Cu**		соляная кислота 0,05 моль/$дм^3$, азотнокислая ртуть (II) $2 \cdot 10^{-4}$ моль/$дм^3$	— 0,20	0,08 $см^3$ раствора соляной кислоты 6 моль/$дм^3$, 0,02 $см^3$ раствора азотнокислой ртути (II) 0,1 моль/$дм^3$
	ТМГЭ-Hg (I)	Соляная кислота 0,12 моль/$дм^3$		0,2 $см^3$ раствора соляной кислоты 6 моль/$дм^3$
Zn	Hg-ИГЭ *in situ*, Hg-УЭ *in situ*, ТМГЭ-Hg (I)	Хлористый натрий 0,45 моль/$дм^3$, азотнокислая ртуть (II) $1 \cdot 10^{-4}$ моль/$дм^3$ или уксуснокислый натрий 0,1 моль/$дм^3$, нитрат галлия 5-кратный избыток по отношению к содержанию меди (II) (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/$дм^3$ или 0,136 г уксуснокислого натрия, раствор нитрата галлия 100 мг/$дм^3$
Zn	Hg-УЭ *in situ*	Хлористый калий 0,33 моль/$дм^3$, соляная кислота $5 \cdot 10^{-3}$ моль/$дм^3$, азотнокислая ртуть (II) $5 \cdot 10^{-5}$ моль/$дм^3$	— 0,95	1 $см^3$ раствора А
Cd			— 0,65	Раствор А: 0,04 см3 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 $см^3$
Pb			— 0,45	
Cu**			— 0,20	
As	Au-УЭ	Трилон Б 0,01 моль/$дм^3$ (pH 4—5)	0,05	1,0 $см^3$ раствора трилона Б 0,1 моль/$дм^3$
	ЗЭ	Трилон Б 0,02 моль/$дм^3$ (pH 4—5)	— 0,15	2,0 $см^3$ раствора трилона Б 0,1 моль/$дм^3$
	ТМГЭ-Au (III), Au-УЭ	Соляная кислота 0,4 моль/$дм^3$	0,25	0,7 $см^3$ раствора соляной кислоты 6 моль/$дм^3$
Hg	Au-УЭ *in situ*, ЗЭ	Серная (или азотная) кислота 0,05 моль/$дм^3$, ионы золота (III) 0,8 мг/$дм^3$, соляная кислота 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/$дм^3$, 0,02 $см^3$ раствора соляной кислоты 1 моль/$дм^3$
	ТМГЭ-Au (III)	Серная кислота 0,1 моль/$дм^3$, соляная кислота 0,004 моль/$дм^3$	0,50	0,06 см3 концентрированной серной кислоты, 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 отсутствии ГСО определяемого элемента основной раствор, содержащий 100 мг/дм^3 элемента, готовят 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	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	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
	6698—93	1,0		
Mn (II)	7226—96	1,0	Азотная кислота, раствор 1 моль/дм^3	0,4380 г сернокислого марганца 5-водного
	8056—94	1,0	Серная кислота, раствор 0,1 моль/дм^3	
Cu	7226—96	1,0	Серная кислота, раствор 0,2 моль/дм^3	0,3929 г сернокислой меди 5-водной и 1,0 см3 концентрированной серной кислоты
	7255—96	1,0	Азотная кислота, раствор 1 моль/дм^3	
	7098—93	1,0	Серная кислота, раствор 0,1 моль/дм^3	
As (III)	7144—95	1,0	Серная кислота, раствор 0,2 моль/дм^3	0,1320 г мышьяковистого ангидрида растворяют в 15 см3 гидроокиси натрия, раствор 2 моль/дм^3, нейтрализуют соляной кислотой (1:1) до pH 7, контролируя по индикаторной бумаге
	7264—96	0,1	Соляная кислота, раствор 0,1 моль/дм^3	
	7143—95	0,1	Серная кислота, раствор 0,2 моль/дм^3	
Hg (II)	8004—93	1,0	Азотная кислота, раствор 1 моль/дм^3	0,1708 г азотнокислой ртути (II) 1-водной и 1,0 см3 концентрированной азотной кислоты (точную концентрацию устанавливают титриметрически)
	8006—93	0,1		

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	7252—96	1,0	Азотная кислота, раствор 1 моль/дм^3	0,1600 г азотнокислого свинца, предварительно высушенного при 105 °С до постоянного объема и 1,0 см^3 концентрированной азотной кислоты
	7012—93	1,0		
Sb (III)	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
	7204—95	0,1	Серная кислота, раствор 3 моль/дм^3	
Zn	8054—94	1,0	Азотная кислота, раствор 0,1 моль/дм^3	0,4398 г сернокислого цинка 7-водного и 0,5 см3 концентрированной серной кислоты
	7227—96	1,0	Соляная кислота, раствор 1 моль/дм^3	
	7256—96	1,0	Азотная кислота, раствор 1 моль/дм^3	
	7470—98	10,0		

Примечание — Срок хранения основного градуировочного раствора в условиях, указанных в таблице Б.1, в стеклянной посуде — 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 таблицу 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) вещества, взятого 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 азотнокислой ртути (II) 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 кислоты
	1000,0 мг/$дм^3$ раствора ионов галлия (III)	0,572 г 8-водного нитрата галлия, 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
	0,05 моль/$дм^3$ трилона Б	1,86 г трилона Б или фиксанал 0,1 моль-эквивалент (18,6 ± 0,01) г разводят в колбе на 1000 $см^3$
Mn	0,1 моль/$дм^3$ хлористого натрия	5,84 г хлористого натрия
	0,1 моль/$дм^3$ аммиачного буферного раствора	8,3 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и 9,0 $см^3$ концентрированной гидроокиси аммиака (pH 9,0—9,5)

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 — 0,3 В.

*** Возможно увеличение до 10000 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 ($\overline{X}_1$, $\overline{X}_2$), считают удовлетворительными при условии

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

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

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

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

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

Д.3 При невыполнении условия (Д.1) измерения повторяют. При повторном невыполнении условия (Д.1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

Приложение Е
(справочное)

Библиография

[1] РМГ 60—2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

[2] МИ 2336—2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

УДК 628.1.033.001.4:006.354 ОКС 13.060.45 19.020 Н 09 ОКП 01 3100

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

Редактор *Р.Г. Говердовская*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Подписано в печать 26.05.2008. Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл.печ.л. 2,79. Уч.-изд.л. 2,40. Тираж 132 экз. Зак. 595.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.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