
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
2019

Предисловие

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

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Обществом с ограниченной ответственностью «Протектор» 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 проголосовали:

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

(Поправка)

4 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.

5 Стандарт подготовлен на основе применения ГОСТ Р 51212—98¹⁾

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

7 ИЗДАНИЕ (сентябрь 2019 г.) с Поправкой (ИУС 7—2015), Поправкой (ИУС 6—2019)

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

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

¹⁾ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 декабря 2012 г. № 1909-ст национальный стандарт ГОСТ Р 51212—98 отменен с 15 февраля 2015 г.

© Стандартиформ, оформление, 2013, 2019



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

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Метод определения содержания общей ртути после минерализации двуххромовокислым калием (метод 1)	2
4 Метод определения содержания общей ртути после минерализации марганцовокислым калием и надсерническим 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

ВОДА

Методы определения содержания общей ртути
беспламенной атомно-абсорбционной спектроскопией

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, измерения 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 двуххромовокислым 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/дм³;

2 — определение содержания общей ртути после минерализации марганцовокислым калием и надсернической кислотой. Метод применяют для анализа природных, промышленных сточных вод и вод, предназначенных для хозяйственно-питьевых нужд, при концентрациях общей ртути более 0,2 мкг/дм³;

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/дм³.

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 17025¹⁾ Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

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

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

¹⁾ Заменен. В Российской Федерации действует ГОСТ ISO/IEC 17025—2019.

- ГОСТ 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия
 ГОСТ 4146 Реактивы. Калий надсернистый. Технические условия
 ГОСТ 4159 Реактивы. Йод. Технические условия
 ГОСТ 4204 Реактивы. Кислота серная. Технические условия
 ГОСТ 4220 Реактивы. Калий двуххромовокислый. Технические условия
 ГОСТ 4232 Реактивы. Калий йодистый. Технические условия
 ГОСТ 4328 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия
 ГОСТ 4461 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия
 ГОСТ 5456 Реактивы. Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия
 ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия
 ГОСТ 9293 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия
 ГОСТ 10157 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия
 ГОСТ 11125 Реактивы. Кислота азотная особой чистоты. Технические условия
 ГОСТ 14261 Реактивы. Кислота соляная особой чистоты. Технические условия
 ГОСТ 14262 Реактивы. Кислота серная особой чистоты. Технические условия
 ГОСТ 14919 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия
 ГОСТ 20490 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия
 ГОСТ 24104¹⁾ Весы лабораторные. Общие технические требования
 ГОСТ 25336 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
 ГОСТ 27384 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств
 ГОСТ 28498 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний
 ГОСТ 29227 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть I. Общие требования
 ГОСТ 31861 Вода. Общие требования к отбору проб
 ГОСТ 31862²⁾ Вода питьевая. Отбор проб

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

3 Метод определения содержания общей ртути после минерализации двуххромовокислым 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.

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

²⁾ В Российской Федерации действует ГОСТ Р 56237—2014 «Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах».

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

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

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°C до 100°C с ценой деления не более 2°C .

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 закручивающимися пробками вместимостью 500— 1000 см^3 для отбора и хранения проб.

Фильтры мембранные с диаметром пор $0,45 \text{ мкм}$.

Бумага индикаторная универсальная.

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

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

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

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

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

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

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, х. ч.

Олово двуххлористое, 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 двуххромовокислого 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 $0,45 \text{ мкм}$, затем добавляют концентрированную азотную кислоту до pH 1 и 4 см^3 раствора двуххромовокислого 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 двуххромовокислого калия, затем несколько раз ополаскивают дистиллированной водой.

¹⁾ В Российской Федерации действует ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987) «Вода для лабораторного анализа. Технические условия».

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 двуххромовокислого калия массовой концентрации 40 г/дм³

20 г двуххромовокислого калия растворяют в 50 см³ дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, добавляют 50 см³ 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.

3.3.4 Приготовление раствора разбавления

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ вносят 50 см³ азотной кислоты, 5 см³ раствора двуххромовокислого калия массовой концентрации 40 г/дм³ (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/дм³

10 г гидроксиламина гидрохлорида растворяют в 20 см³ дистиллированной воды, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Раствор готовят в день использования.

3.3.6 Приготовление растворов восстановителей

В качестве восстановителей применяют растворы двуххлористого олова или борогидрида натрия:

3.3.6.1 Растворы двуххлористого олова массовой концентрации приблизительно 100 г/дм³

а) растворяют 25 г двухводного двуххлористого олова в 50 см³ горячей соляной кислоты. Раствор фильтруют, в фильтрат добавляют маленький кусочек металлического олова, затем охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают;

б) растворяют 13 г металлического олова в 50 см³ соляной кислоты, подогревая раствор на кипящей водяной бане, затем охлаждают; переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, 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 см³ дистиллированной воды.

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

3.3.7 Поглощительный 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/дм³ в растворе йодистого калия массовой концентрации 30 г/дм³ или 5%-ный водный раствор марганцовокислого калия.

3.3.8 Приготовление градуировочных растворов**3.3.8.1 Приготовление раствора А массовой концентрации 100 мг/дм³**

Раствор А массовой концентрации 100 мг/дм³ готовят из ГСО состава раствора ионов ртути массовой концентрации 1 мг/см³ в следующем порядке: вскрывают стеклянную ампулу, выливают ее содержимое в сухой стакан, 5,0 см³ раствора с помощью пипетки вместимостью 5 см³ переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ 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/см³.

3.3.8.2 Приготовление раствора Б массовой концентрации 1 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ пипеткой вместимостью 1 см³ вносят 1 см³ 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 см³, 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
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 см³ вносят исследуемую пробу воды объемом $V_{пр} = 100$ см³, осторожно добавляют 10 см³ серной и 2,5 см³ азотной кислоты, каждый раз перемешивая. Если в пробе воды содержится более 0,5 мкг ртути, для анализа берут меньший объем пробы ($V_{пр}$, см³) и разбавляют его до 100 см³.

В колбы добавляют по 15 см³ раствора двухромовокислого калия массовой концентрации 40 г/дм³ (см. 3.3.3) до получения стойкой желтой окраски. Если интенсивная окраска не удерживается, то добавляют еще, но не более 15 см³. 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 $V_M = 100$ см³ 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/дм³, рассчитывают по формуле

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

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

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

V_M — объем минерализата (см. 3.3.10), см³;

b — угловой коэффициент (наклон) градуировочной характеристики, дм³/мкг;

V_{np} — объем пробы, отобранный для минерализации (см. 3.3.10), см³.

3.5.3 Рассчитывают среднеарифметическое результатов двух параллельных определений.

За результат определения массовой концентрации ртути X , мкг/дм³, принимают среднеарифметическое значение результатов параллельных определений c_1 и c_2 пробы воды. Приемлемость результатов определения оценивают исходя из условия

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

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 $c_{1\text{лаб}}$ и $c_{2\text{лаб}}$, мкг/дм³, 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 $U_{\text{отн}}$ (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/дм³, представляют в виде (при подтвержденном в лаборатории соответствии аналитической процедуры требованиям настоящего стандарта)

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

где $\bar{X}$ — результат измерений, полученный в соответствии с процедурой по 3.5, мкг/дм³;

Δ — границы интервала, в котором абсолютная погрешность измерений находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$ по таблице 2, мкг/дм³;

U — расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k = 2$ по таблице 2, мкг/дм³.

Допускается результат измерений представлять в виде

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

при условии $\Delta_{\text{лаб}} < \Delta$, где $\Delta_{\text{лаб}}$ — 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;

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

при условии $U_{\text{лаб}} < U$, где $U_{\text{лаб}}$ — значение расширенной неопределенности, установленное при 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 $\bar{X}$ указывается количество параллельных определений и способ установления результата измерений.

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

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

- надсерновокислый 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 см³ раствора марганцовокислого калия (массовой концентрации 50 г/дм³) на 1 дм³ 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/дм³).

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

4.3.1 Приготовление раствора марганцовокислого калия массовой концентрации 50 г/дм³

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ 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 надсерновокислого калия массовой концентрации 50 г/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят небольшое количество дистиллированной воды, добавляют 5 г надсерновокислого 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 см³ вносят 50 см³ 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/дм³

Исходный раствор готовят из ГСО состава раствора ионов ртути массовой концентрации 1 мг/см³ в следующем порядке: вскрывают стеклянную ампулу, выливают ее содержимое в сухой стакан, 5,0 см³ раствора с помощью пипетки вместимостью 5 см³ переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, 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/см³.

4.3.4.2 Приготовление промежуточного раствора ртути массовой концентрации 1 мкг/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 1—2 капли раствора марганцовокислого калия (см. 4.3.1), затем пипеткой вместимостью 1 см³ вносят 1 см³ 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 см³, 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 см³ исследуемой пробы воды (см. 4.2), осторожно добавляют по 2,5 см³ концентрированной серной кислоты и по 1,0 см³ азотной кислоты, каждый раз хорошо перемешивая, затем добавляют по 2,0 см³ 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 см³. Затем добавляют по 8,0 см³ раствора надсернической кислоты (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 см³ 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 дм³, то следует разбавить аликвотную часть пробы так, чтобы конечное содержание ртути было не более 5 мкг/дм³.

4.4 Проведение анализа — по 3.4 с учетом минерализации по 4.3.6 и со 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 см³ 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 двуххромовокислого калия массовой концентрации 40 г/дм³ (см. 3.3.3) из расчета 5 см³ на 1 дм³ 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 см³ 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 $(20 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$.

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/дм³ 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 B по формуле

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

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 B . 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 B и на основании этого выводят предел обнаружения.

Библиография

- [1] Международный стандарт ISO 3696:1987¹⁾ Water for analytical laboratory use. Specification and test methods (Вода для аналитического лабораторного применения. Технические требования и методы испытаний)
- [2] Международный стандарт ISO 5725-6:1994²⁾ 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—2006³⁾ Государственная система обеспечения единства измерений. Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений

¹⁾ В Российской Федерации действует ГОСТ Р 52501—2005 (ISO 3696—1987) «Вода для лабораторного анализа. Технические условия».

²⁾ В Российской Федерации действует ГОСТ Р ISO 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.

³⁾ Действуют в Российской Федерации.

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

Редактор *А.Е. Минкина*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.М. Поляченко*
Компьютерная верстка *Г.В. Струковой*

Сдано в набор 06.09.2019. Подписано в печать 24.09.2019. Формат 60 × 84^{1/8}. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,40.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

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

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

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.)