

Охрана окружающей среды и природопользование  
Аналитический контроль и мониторинг  
Качество воды

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ**

**Метод атомной флуоресцентной спектрометрии**

Ахова навакольнага асяроддзя і прыродакарыстанне  
Аналітычны кантроль і маніторынг  
Якасць вады

**ВЫЗНАЧЭННЕ РТУЦІ**

**Метад атамнай флуарэсцэнтнай спектраметрыі**

**(ISO 17852:2006, IDT)**

Рабочий проект, заключительная редакция

*Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его утверждения*



УДК

МКС

КП

(IDT)

**Ключевые слова:** качество воды, соединения ртути, метод атомной флуоресцентной спектрометрии, проба воды.

---

## Предисловие

Цели, основные принципы, положения по государственному регулированию и управлению в области технического нормирования и стандартизации установлены Законом Республики Беларусь «О техническом нормировании и стандартизации».

1 ПОДГОТОВЛЕН государственным учреждением «Республиканский центр аналитического контроля в области охраны окружающей среды» (ГУ РЦАК) и совместным проектом ЕС/ПРООН «Содействие развитию всеобъемлющей структуры международного сотрудничества в области охраны окружающей среды в Республики Беларусь»

ВНЕСЕН Госстандартом Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от \_\_\_\_\_ № \_\_\_\_\_.

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 17852:2006 Water quality. Determination of mercury. Method using atomic fluorescence spectrometry (Качество воды. Определение ртути. Метод атомной флуоресцентной спектрометрии.)

Международный стандарт разработан подкомитетом SC2 «Физико-химические и биохимические методы» технического комитета по стандартизации TC 147 «Качество воды» Международной организации по стандартизации (ISO).

Перевод с английского языка (en).

Официальные экземпляры международного стандарта, на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт, и международных стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Национальном фонде ТНПА.

В разделе «Нормативные ссылки» и тексте стандарта ссылки на международные стандарты актуализированы.

Степень соответствия – идентичная (IDT).

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта Республики Беларусь.

---

## Содержание

1	Область применения.....	1
2	Нормативные ссылки.....	1
3	Принцип метода .....	2
4	Мешающие влияния .....	2
5	Реактивы и материалы.....	3
6	Приборы и оборудование.....	5
7	Отбор проб и предварительная подготовка.....	6
8	Подготовка к выполнению измерений.....	6
9	Процедуры .....	7
10	Отчет об испытаниях.....	8
11	Точность метода.....	8
	Приложение А (справочное) Дополнительная информация	9
	Приложение В (справочное) Схематическая блок-схема	10
	Приложение С (справочное) Пригодность реактивов	11
	Приложение D (справочное) Данные точности	12
	Приложение E (справочное) Сведения о соответствии государственных стандартов ссылочным международным стандартам и документу	13
	Библиография.....	14

## Введение

В природных водах ртуть в виде соединений, как правило, содержится в очень низких концентрациях, составляющих менее 0,1 мкг/л. Более высокие концентрации могут быть обнаружены, например, в производственных сточных водах.

Могут присутствовать как органические, так и неорганические соединения ртути. Ртуть может также накапливаться в донных отложениях и шламах.

Для полного растворения всех соединений ртути требуется процедура разложения. Процедура разложения может не выполняться только при уверенности, что измерение концентрации ртути возможно без предварительной подготовки.

Пользователь должен знать, что могут возникать определенные вопросы, которые потребуют уточнения дополнительных условий.

**Предупреждение - Персонал, применяющий настоящий стандарт, должен быть знаком с обычной лабораторной практикой. Настоящий стандарт не распространяется на проблемы безопасности (при их наличии), связанные с его применением. Персонал должен соблюдать меры по обеспечению требований техники безопасности и сохранению здоровья, а также обеспечить соответствие национальным нормативным требованиям.**

**Внимание - Пользователь обязан обеспечить проведение измерений, описанных в настоящем стандарте, соответствующим квалифицированным персоналом.**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

---

Охрана окружающей среды и природопользование  
Аналитический контроль и мониторинг  
Качество воды  
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ**  
Метод атомной флуоресцентной спектрометрии

Ахова навакольнага асяроддзя і прыродакарыстанне  
Аналітычны кантроль і маніторынг  
Якасць вады  
**ВЫЗНАЧЭННЕ РТУЦІ**  
Метад атамнай флуарэсцэнтнай спектраметрыі

Environmental protection and nature use  
Analytical control and monitoring  
Water quality  
Determination of mercury  
Method using atomic fluorescence spectrometry

---

Дата введения 201X-XX-XX

## 1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения ртути в питьевой, поверхностной, подземной воде и в атмосферных осадках с использованием атомной флуоресцентной спектрометрии.

Примечание - Настоящий стандарт может быть применен к производственным и хозяйственно-бытовым сточным водам после дополнительной стадии разложения при соответствующих условиях.

Потенциальный линейный динамический диапазон определяемых концентраций составляет от 1 нг/л до 100 мкг/л. На практике, рабочий диапазон концентраций часто составляет от 10 нг/л до 10 мкг/л.

Пробы, содержащие ртуть в концентрациях выше рабочего диапазона, могут быть проанализированы после соответствующего разбавления.

Предел обнаружения метода ( $X_{DL}$ ), будет зависеть от выбранных эксплуатационных режимов и калибровочного диапазона. При использовании реактивов высокой степени чистоты, можно достичь значение предела обнаружения  $X_{DL}$  менее 1 нг/л.

Относительное стандартное отклонение, как правило, составляет менее 5% для концентраций, превышающих предел обнаружения метода более чем в 20 раз.

Чувствительность данного метода зависит от выбранных эксплуатационных условий.

## 2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного документа. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения):

ISO 3696:1987 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний.

ISO 5667-1:2006<sup>1)</sup> Качество воды. Отбор проб. Часть 1. Руководство по составлению программ и методик отбора проб.

ISO 5667-3:2003 Качество воды. Отбор проб. Часть 3. Руководство по хранению и обращению с пробами воды.

### **3 Принцип метода**

Атомная флуоресценция – процесс излучения, при котором возбуждение атомов происходит путем поглощения ими электромагнитного излучения. Возбужденные атомы затем возвращаются в исходное состояние, испуская избыточную энергию в виде фотонов. Интенсивность фотонов измеряют.

Аликвоту пробы разлагают химически выделенным бромом и хлоридом брома [1], [2]. Указанные вещества разлагают все присутствующие в воде органические соединения ртути до ртути (II). Непосредственно перед измерением избыток брома удаляют добавлением аскорбиновой кислоты (см. А.2.).

Пары элементной ртути восстанавливают хлоридом олова (II) с последующим отдувом из раствора потоком газа-носителя аргона. Влагу постоянно удаляют из газового потока, и пары ртути детектируют атомной флуоресцентной спектрометрией. Процедура обычно автоматизирована посредством использования автодозатора и контроля программным обеспечением.

### **4 Мешающие влияния**

При определении ртути существует вероятность протекания реакций обмена, адсорбции и десорбции, которые могут происходить на стенках емкостей для отбора проб и реакционных сосудов.

Пары ртути могут проникать через различные виды пластика; это явление должно быть учтено при выборе материала соединительных трубок. Можно использовать стеклянные или специальные пластиковые трубки, такие как, например, фторэтиленпропиленовые (ФЕП). Силиконовые трубки применять не следует.

Могут встречаться эффекты подавления излучения в результате ослабления интенсивности атомно-флуоресцентного сигнала. Растворенные газообразные вещества обычно удаляются на стадии разложения.

Присутствие паров воды или аэрозолей во флуоресцентной ячейке может вызвать подавление сигнала. Поэтому их необходимо удалять из потока газа - носителя, используя гигроскопичную мембрану перед детектором [3].

Анионы, образующие с ртутью стабильные комплексы, могут вызвать подавление сигнала. В их число входят сульфиды, йодиды и бромиды. Реагент калия бромид - бромат (5.4) не вызывает подавления сигнала при правильном его применении.

Благородные металлы, такие как золото, серебро и платина, образуют амальгаму с парами ртути и, как следствие, могут вызвать подавление сигнала.

Летучие органические соединения не оказывают влияния на метод атомной флуоресцентной спектрометрии [4].

<sup>1)</sup> Действует взамен ISO 5667-1:1980, ISO 5667-2:1991

## 5 Реактивы и материалы

Реактивы и вода могут содержать ртуть как примесь. Для достижения высокой чувствительности следует использовать особо чистые реактивы или реактивы с наименьшим возможным содержанием ртути, соответствующим наименьшей определяемой концентрации.

**5.1 Вода**, 1 класса чистоты согласно ISO 3696, для всех этапов подготовки и разбавления проб.

**5.2 Раствор бромата калия** концентрацией 0,0333 моль/л,  $c(\text{KBrO}_3)=0,0333$  моль/л

Растворяют 1,39 г бромата калия  $\text{KBrO}_3$  в 250 мл воды (5.1). Бромат калия, при необходимости, может быть очищен путем нагрева в муфельной печи при температуре  $(250 \pm 20)^\circ\text{C}$ .

Раствор стабилен в течение недели.

**5.3 Раствор бромида калия** концентрацией 0,2 моль/л,  $c(\text{KBr}) = 0,2$  моль/л

Растворяют 5,95 г бромида калия в 250 мл воды (5.1). Бромид калия может быть очищен, при необходимости, нагревом в муфельной печи при температуре  $(300 \pm 20)^\circ\text{C}$ .

Раствор стабилен в течение месяца.

**5.4 Реагент калия бромид- бромат**

Объединяют равные объемы раствора бромата калия (5.2) и раствора бромида калия (5.3). Общий объем раствора 200 мл обеспечивает разложение 100 проб.

Реактив готовят перед использованием.

Примечание - Имеются коммерчески доступные ампулы с предварительно приготовленным стандартным реагентом калия бромида- бромата. Этот реагент может содержать незначительное количество ртути.

**5.5 Раствор L-аскорбиновой кислоты** концентрацией 100 г/л,  $\rho(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 100\text{г/л}$

Растворяют 10 г L-аскорбиновой кислоты в воде (5.1) в мерной колбе вместимостью 100 мл и доводят объем до метки.

Раствор стабилен в течение недели.

**5.6 Азотная кислота**,  $\text{HNO}_3$ , плотностью 1,4 г/мл,  $\rho(\text{HNO}_3)=1,4$  г/мл (см. С.2.).

**5.7 Соляная кислота**,  $\text{HCl}$ , весовой концентрацией 120 г/кг,  $\omega(\text{HCl}) = 120$  г/кг

Разбавляют 167 мл соляной кислоты высокой степени чистоты  $\omega(\text{HCl}) = 360$  г/кг [плотность  $\rho(\text{HCl}) = 1,19$  г/мл] водой до 500 мл (5.1).

**5.8 Раствор хлорида олова (II)**, концентрацией 20 г/л,  $\rho(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})= 20$  г/л

Добавляют 10,0 г хлорида олова (II) дигидрата к 150 мл раствора соляной кислоты (п.5.7). При растворении происходит нагрев. Доводят водой (5.1) до 500 мл. Для удаления следовых количеств ртути, раствор барботируют газообразным аргоном, азотом или воздухом со скоростью примерно 2 л/ мин в течение 15 минут.

Примечание - В соляной кислоте высокой степени чистоты, используемой для приготовления раствора, может содержаться некоторое количество ртути, которое удаляется при барботировании.

**5.9 Холостая проба**

Готовят раствор, содержащий 15 мл соляной кислоты (5.7) и 2 мл реагента калия бромида - бромата (5.4) в 100 мл воды (5.1). К 10 мл приготовленного раствора добавляют 100 мкл раствора аскорбиновой кислоты (5.5) [5]. Важно, чтобы для приготовления холостой пробы использовались те же реагенты, что и для приготовления стандартных калибровочных растворов и пробы. Холостая проба обрабатывается также как и анализируемая проба.

Примечание - В непрерывно - проточной системе результат холостой пробы вычитается автоматически как фон. Этот раствор может содержать следовые количества ртути на уровне наименьшей определяемой концентрации.

**5.10. Стандартные растворы ртути**

**5.10.1. Стандартный раствор ртути А**, концентрацией 1000 мг/л,  $\rho(\text{Hg}) = 1000$  мг/л

Используют коммерчески доступный стандартный раствор.

Раствор стабилен не менее шести месяцев.

В качестве альтернативы стандартный раствор может быть приготовлен из реактивов высокой степени чистоты (99,99/99,999 массовых %).

Растворяют 0,1354 г хлорида ртути (II)  $\text{HgCl}_2$  в 20 мл воды (5.1). Добавляют 5 мл азотной кислоты (5.6) и доводят водой до 100 мл.

**ВНИМАНИЕ – запрещается сушить неорганическую соль ртути, это очень токсично.**

**5.10.2 Стандартный раствор ртути В**, концентрацией 10 мг/л,  $\rho(\text{Hg}) = 10$  мг/л

Добавляют к 1 мл стандартного раствора А (5.10.1) примерно 20 мл воды (5.1). Добавляют 2 мл реагента калия бромида - бромата (5.4) и доводят до 100 мл водой в мерной колбе из боросиликатного стекла.

Раствор стабилен в течение недели.

**5.10.3 Стандартный раствор ртути С**, концентрацией 100 мкг/л,  $\rho(\text{Hg}) = 100$  мкг/л

Разбавляют 1 мл стандартного раствора В (5.10.2) холостой пробой (5.9) до 100 мл в колбе из боросиликатного стекла.

Раствор готовят в день использования.

**5.10.4 Стандартный раствор ртути D**, концентрацией 1 мкг/л,  $\rho(\text{Hg}) = 1$  мкг/л

Разбавляют 1 мл стандартного раствора С (5.10.3) холостой пробой (5.9) до 100 мл в колбе из боросиликатного стекла.

Раствор готовят перед использованием перед каждой серией измерений.

**5.10.5 Калибровочные стандартные растворы**

Готовят не менее 5 калибровочных стандартных растворов, охватывающих интересующий концентрационный диапазон путем разбавления стандартного раствора ртути D (5.10.4). Каждый калибровочный стандартный раствор в 100 мл будет содержать 15 мл раствора соляной кислоты (5.7) и 2 мл реагента калия бромид - бромат (5.4). Растворы готовят в мерной колбе из боросиликатного стекла. Пластиковая колба не может использоваться, так как она проницаема для паров ртути (0).

Растворы готовят в день использования.

Матрица холостой пробы должна быть идентична матрице калибровочных стандартных растворов.

- Для диапазона концентраций от 10 нг/л до 100 нг/л процесс приготовления растворов, например, следующий.

Готовят 5 калибровочных стандартных растворов с концентрациями 10 нг/л, 30 нг/л, 50 нг/л, 70 нг/л и 100 нг/л, разбавляя соответственно 1 мл, 3 мл, 5 мл, 7 мл и 10 мл стандартного раствора ртути D (5.10.4) до 100 мл холостой пробой (5.9).

- Для диапазона концентраций от 2 нг/л до 20 нг/л процесс приготовления растворов, например, следующий.

Готовят рабочий стандартный раствор ртути с концентрацией 100 нг/л, взяв 10 мл стандартного раствора ртути D (5.10.4), разбавляют его до 100 мл холостой пробой (5.9). Раствор готовят в день использования. Из данного раствора готовят серию калибровочных стандартных растворов с концентрациями 2 нг/л, 5 нг/л, 10 нг/л, 15 нг/л и 20 нг/л, разбавив холостой пробой (5.9) соответственно 2 мл, 5 мл, 10 мл, 15 мл и 20 мл раствора в мерной колбе из боросиликатного стекла до 100 мл.

**5.11 Азотная кислота для ополаскивания посуды**

Разбавляют азотную кислоту (5.6) равным объемом воды (5.1).

**5.12 Реагент калия бромид - бромат для ополаскивания**

Готовят раствор, в 100 мл которого содержится 15 мл соляной кислоты (5.7) и 2 мл реагента калия бромид - бромат (5.4).

Раствор готовят по мере необходимости и хранят плотно закрытым.



## **6 Приборы и оборудование**

### **6.1 Атомно-флуоресцентная система**

Схематическая блок-схема, как пример автоматизированной аналитической системы для определения ртути, представлена в приложении В. Она состоит из автодозатора (который действует в автоматическом режиме), проточного генератора пара, газожидкостного сепаратора, системы удаления влаги, атомно-флуоресцентного спектрометра, компьютера с интерфейсной платой.

### **6.2 Газовая линия**

Для достижения максимальной чувствительности используется аргон со степенью чистоты 99,99%. Газовая линия должна быть оснащена двухступенчатым редуктором. Рекомендуется очистка газа с использованием активированного угля. Газообразный азот также может использоваться, но это может снизить чувствительность.

### **6.3 Удаление влаги**

Влагу удаляют с помощью гигроскопической мембраны, детальное описание которой приведено в С.3. Газообразный аргон или азот (6.2) могут использоваться в качестве газосушителя.

## **6.4 Лабораторная посуда**

### **6.4.1 Общие положения**

При определении ртути в очень низких концентрациях важное значение имеют загрязнения и потери. Потенциальными источниками загрязнения является ненадлежащим образом очищенное лабораторное оборудование и общее загрязнение окружающей среды лаборатории. Необходимо соблюдать чистоту рабочей зоны лабораторного помещения, предназначенного для подготовки проб при определении микроколичеств ртути. Как минимум, следует обеспечить очистку воздуха. Всю лабораторную посуду многоразового использования, контактирующую с пробами, необходимо тщательно вымыть перед использованием. Лабораторную посуду замачивают в азотной кислоте (5.11) не менее чем на 48ч, и трижды ополаскивают водой. После этого, посуду заполняют реагентом калия бромид - бромат (5.12) и оставляют на 24 ч. Добавляют дополнительно раствор аскорбиновой кислоты (5.5) для удаления свободного брома, сливают и промывают трижды водой. Одноразовая пластиковая лабораторная посуда не требует специальной очистки, если подтверждено, что в этом материале незначительное содержание ртути. Готовую к использованию чистую посуду следует хранить в двойной пластиковой упаковке в чистом помещении.

### **6.4.2 Емкости для хранения/отбора проб**

Узкогорлые бутылки, например, из политетрафторэтилена (ПТФЕ), фторэтиленпропилена (ФЕП), боросиликатного или кварцевого стекла.

### **6.4.3 Реакционные емкости**

Стеклянные реакционные емкости, снабженные крышкой с клапаном, и политетрафторэтиленовые трубки для переноса содержимого посредством перистальтического насоса.

### **6.4.4 Пробирки для автодозатора**

Используют полистирольные пробирки или пробирки из материала, указанного в 6.4.2.

## **6.5 Устройства для подготовки проб**

### **6.5.1 Дозаторные пипетки**

Микродозаторные пипетки вместимостью от 10 мкл до 1000 мкл, с одноразовыми наконечниками, изготовленными из материала, не содержащего металлы.

### **6.5.2 Весы**

**Аналитические весы**, обеспечивающие точность взвешивания до  $\pm 0,1$  мг, и **технические весы** с точностью до  $\pm 0,1$  г.

## 7. Отбор проб и предварительная подготовка

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями ISO 5667-1, ISO 5667-2, ISO 5667-3, с использованием емкостей для отбора проб (описанных в 6.4.2). Способы хранения и консервации, описанные в ISO 5667-3, не могут применяться, если используют способы, описанные в данном стандарте. ISO 5667-3 предлагает консервацию проб  $\text{HNO}_3$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , в то время как данный стандарт основан на сочетании стадии консервации и разложения с использованием реагента калия бромид - бромат.

Емкости для отбора проб не должны содержать ртути и являться причиной потерь ртути вследствие адсорбции или диффузии.

**Приведенный метод, сочетающий стадии консервации и разложения, выполняется на месте отбора проб.**

Пробы консервируют предпочтительно на месте отбора, добавлением 15 мл соляной кислоты (5.7) и 2 мл реагента калия бромид - бромат (5.4) на 100 мл пробы. Далее пробы выдерживают, как минимум, в течение 30 минут. Если желтая окраска, обусловленная присутствием брома, не сохраняется после 30 минут, добавляют еще 1 мл реагента калия бромид - бромат (5.4).

Примечание 1 - Данная стадия, комбинирующая консервацию и разложение проб, не была проверена межлабораторным экспериментом (см. EN 13506 [7]). Однако практический опыт показывает, что показатели точности не хуже приведенных в Приложении D.

Примечание 2 - Объем, при необходимости, корректируют (см. 9.2).

Готовят холостую пробу (5.9), содержащую реактивы в том же количестве, и далее анализируют вместе с соответствующими пробами.

Если пробы необходимо хранить, то их испытания проводят в течение семи дней после отбора.

Для хранения, отбора и подготовки проб рекомендуются контейнеры из политетрафторэтилена (ПТФЭ), фторэтиленпропилена (ФЕР), боросиликатного или кварцевого стекла (6.4.2).

Для всех проб воды, готовят и анализируют, при необходимости, полевую холостую пробу. При этом используют контейнеры того же типа и все реактивы того же качества, что и при отборе проб. Полевую холостую пробу обрабатывают также, как и пробу воды.

## 8 Подготовка к выполнению измерений

Настройку оборудования проводят в соответствии с руководством производителя по эксплуатации прибора. Пример конфигурации представлен в Приложении В.

Перед работой проверяют соединительные трубки и, при необходимости, проводят их замену. Длина трубок между автодозатором, генератором пара и детектором должна быть минимальной.

Емкости для реактивов заполняют холостой пробой (5.9) и раствором хлорида олова (II) (5.8).

Включают насос и убеждаются, что растворы прокачиваются должным образом и отношение скоростей подачи растворов постоянно. Отношение скорости потока хлорида олова и потока холостой пробы/анализируемой пробы является важным показателем и должно быть постоянным.

Включают подачу аргона, обеспечивая требуемую скорость газа. Скорость потока должна соответствовать рекомендациям производителя оборудования.

Выбирают необходимый диапазон усиления атомно-флуоресцентного детектора согласно рекомендациям производителя оборудования. Выбранный диапазон детектора должен соответствовать определяемым концентрациям ртути в пробе.

Пробы с концентрациями ртути, превышающими выбранный диапазон, анализируют повторно при меньшей чувствительности либо разбавляют свежую необработанную пробу до соответствия калибровочному диапазону. Если разбавляют обработанную пробу, то используют разбавитель как раствор холостой пробы (5.9).

## 9 Процедуры

### 9.1 Общие положения

Устанавливают приборное программное обеспечение для проведения количественного анализа.

Непосредственно перед измерениями добавляют 100 мкл раствора L-аскорбиновой кислоты (5.5) на 10 мл пробы, калибровочных стандартных растворов и раствора холостой пробы согласно 5.9. Таким образом удаляют остаточный бром, на что указывает исчезновение желтой окраски пробы. Для проб воды и холостой пробы, в которые дополнительно добавлен реагент калия бромид - бромат (5.4), может также понадобиться дополнительное количество раствора L-аскорбиновой кислоты (5.5) для удаления остаточного брома.

Примечание - Вместо аскорбиновой кислоты можно использовать гидроксилламин гидрохлорид. Однако это может привести к образованию растворенного азота, и стать причиной подавления сигнала.

При поступлении холостой пробы и хлорида олова (II) в газожидкостной сепаратор, необходимо убедиться, что система равновесна, путем контроля стабильности фона флуоресцентного детектора. Если времени прошло не достаточно, базовая линия детектора может меняться во время аналитического цикла.

Калибровочные стандартные растворы, анализируемые пробы и холостые пробы анализируют в указанном порядке или в автоматическом режиме в заданной последовательности.

В лоток автодозатора устанавливают калибровочные стандартные растворы, анализируемые пробы и холостые пробы и запускают программу автодозатора. Полевую холостую пробу анализируют с серией проб, чтобы установить наличие загрязнения. В случае выявления значительного уровня загрязнения, аналитические результаты могут быть подвергнуты сомнению. Как минимум два параллельных измерения должны быть выполнены для каждой пробы, и рассчитано среднее арифметическое значение. Проверяют, чтобы реактивы и холостая проба обеспечивали стабильную базовую линию. После чего продолжают измерения и расчеты.

### 9.2 Расчеты

Необходимо учитывать коэффициент разбавления для каждой пробы. При дополнительном разбавлении каких-либо проб в расчетную формулу вводят поправочный коэффициент. При необходимости все результаты корректируют путем вычитания результата полевой холостой пробы. Концентрацию ртути в пробах, к которым были дополнительно добавлены реактивы для завершения разложения или консервации, корректируют соответствующим вычитанием результата холостой пробы.

Расчет проводят по линейной калибровочной кривой, выражающей зависимость сигнала флуоресценции (Y-ось) от концентрации ртути (X-ось). Калибровочная кривая не обязательно должна проходить через начало координат.

Расчет концентрации ртути проводят по следующей формуле:

$$\rho = \frac{(A - A_s) \cdot V_m}{b \cdot V_p}$$

где  $\rho$  - концентрация ртути в пробе в нанogramмах на литр, нг/л;

$A$  - сигнал флуоресценции анализируемой пробы;

$A_s$  - сигнал флуоресценции раствора холостой пробы;

$b$  - наклон калибровочной кривой и мера чувствительности в литрах на нанogramм, л/нг;

$V_m$  - объем анализируемого раствора, в миллилитрах, мл;

$V_p$  - объем пробы, использованный для приготовления анализируемого раствора, в миллилитрах, мл.

Нелинейная калибровочная кривая также допустима.

### 9.3 Представление результатов

Калибровку прибора выполняют по соответствующему рабочему диапазону с использованием серии калибровочных стандартных растворов, приготовленных согласно 5.10.5. Пробы анализируют в идентичных условиях, и значения концентраций проб рассчитывают по калибровочной кривой. Результаты выражают в соответствующих единицах измерения с учетом коэффициентов разбавления, примененных для каждой пробы. Результат представляют с двумя значащими цифрами.

*Пример -Ртуть (Hg) 0,17 мкг/л  
Ртуть (Hg) 14 нг/л*

### 10 Отчет об испытаниях

Отчет об испытаниях должен содержать следующую информацию:

- а) ссылку на настоящий стандарт;
- б) полное описание пробы;
- в) выражение результатов в соответствии с разделом 9.3;
- г) любые несоответствия данному стандарту и описание всех обстоятельств, которые могли повлиять на результат.

### 11 Точность метода

Межлабораторный эксперимент был организован Агентством по охране окружающей среды Великобритании (Национальный лабораторный сервис, лаборатория Лианели) в ноябре 1999г. Двадцать лабораторий из Дании (L=1), Франции (L=1), Германии(L=8), Норвегии (L=2), Швеции (L=2), Нидерландов (L=3) и Великобритании(L=3) приняли участие в данном эксперименте. Статистическая оценка результатов, выполненная в соответствии с ISO 5725-2, приведена в Приложении D.

**Приложение А**  
(справочное)

**Дополнительная информация**

**А.1** Метод требует надлежащего внимания деталям для достижения низких пределов измерений. Была доказана возможность других способов стабилизации проб, особенно добавление азотной кислоты высокой степени чистоты.

**А.2** Избыток брома может также быть удален использованием реактива гидроксилламин гидрохлорида [ $\rho$  ( $\text{NH}_3\text{OH}\cdot\text{HCl}$ )=120 г/л]. Это особенно успешно, в случае применения для консервации только азотной кислоты. Для других процедур консервации, кратко описанных в методе, количество гидроксилламин гидрохлорида может быть значительно увеличено, в результате чего в образцах появляется растворенный азот. В некоторых случаях растворенный азот может быть удален из раствора использованием ультразвуковой ванны в течение примерно 10 минут. Это должно быть тщательно проверено.

**А.3** Метод и какие-либо его изменения должны быть тщательно проверены при выполнении на основе статистических данных и применения образцовых материалов для аналитического контроля качества, включая сертифицированные референсные материалы.

**А.4** В то время как любой инертный газ может использоваться для того, чтобы произвести продувку ртути из газожидкостного сепаратора, оптимальный сигнал (отклик) будет обеспечен при использовании аргона. Воздух или азот также часто используются, но сигнал флуоресценции при этом может быть ослаблен в различной степени.

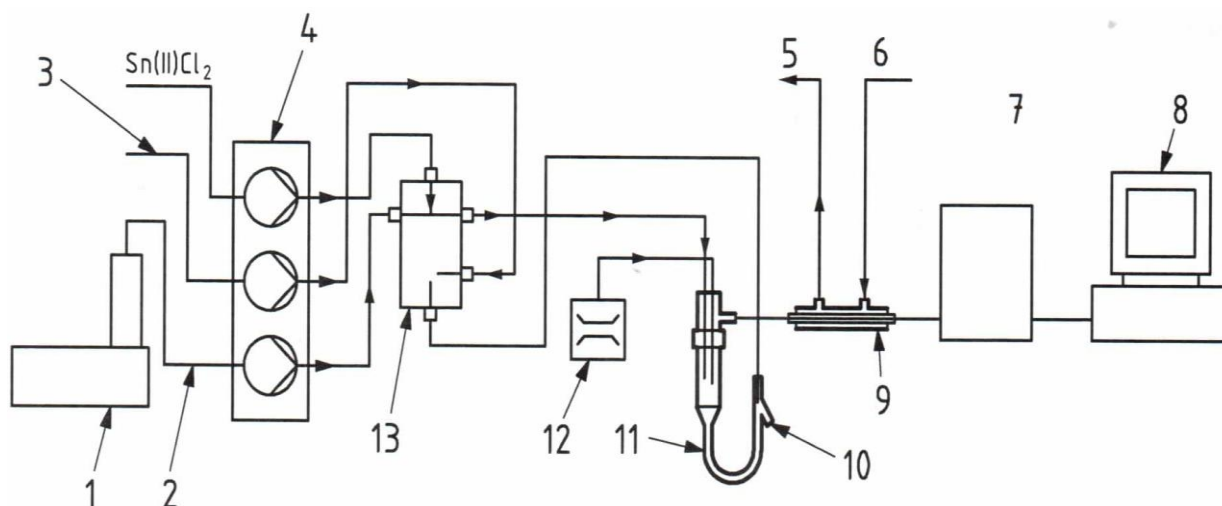
**А.5** Водяной пар может быть также удален путем использования влагопоглощающих трубок. Необходимо соблюдать осторожность при использовании данного метода, чтобы избежать улавливания ртути трубкой при удержании избыточной влаги.

**А.6** Метод применим как репрезентативный при определении низких концентраций ртути. Линейный рабочий диапазон может быть расширен до 10 мг/л при использовании дискретного способа инъекции пробы.

**А.7** Полипропиленовые и полиэтиленовые емкости не рекомендуются использовать, так как они проницаемы для паров ртути. Если пробы помещены в такие емкости, их необходимо использовать в течение 3 дней или утилизировать.

## Приложение В (справочное)

### Схематическая блок-схема



#### Обозначения

- 1 автодозатор
- 2 анализируемая проба
- 3 холостая проба
- 4 перистальтический насос
- 5 выход газа - осушителя
- 6 вход газа - осушителя
- 7 флуоресцентный детектор (атомно-флуоресцентный спектрометр)
- 8 компьютер
- 9 влагопоглощающая трубка (система удаления влаги)
- 10 отходы
- 11 газожидкостной сепаратор
- 12 ротаметр газа-носителя аргона
- 13 переключающий клапан; позиция пробы; выбирает пробы, калибровочные стандартные растворы или холостую пробу.

Примечание - Проточный генератор пара состоит из перистальтического насоса, подающего с постоянной скоростью хлорид олова (II) (5.8), холостую пробу (5.9) и анализируемую пробу. Переключающий клапан позволяет чередовать подачу холостой и анализируемой пробы или калибровочных стандартных растворов. Генератор пара переключается между растворами реактивов и проб согласно заданной последовательности, таким образом, что измеряемый сигнал непосредственно соотносится с фоновым уровнем ртути в пробе.

Рисунок В.1 - Схематическая блок-схема

## Приложение С (справочное)

### Пригодность реактивов

**С.1.** Ампулы предварительно приготовленного реагента бромат-бромид, например, производства BDH Laboratory Supplies, Poole, BH151TD, UK (Part No 180731F). Также производства Merck, Darmstadt, Germany (Part No 1.099050.001) <sup>2)</sup>.

**С.2.** Возможно использование как азотной кислоты  $\rho(\text{HNO}_3)=1,4$  г/мл ( $\omega(\text{HNO}_3) = 650$  г/кг), так и  $\rho(\text{HNO}_3)=1,42$  г/мл ( $\omega(\text{HNO}_3) = 690$  г/кг). Обе с минимальным содержанием ртути приемлемы для использования в данном методе.

**С.3.** Nafion® <sup>3)</sup> гигроскопичные мембраны для удаления влаги, например, производства Perma Pure Inc, 8 Executive Drive, PO Box 2105, Toms River, New Jersey 08754, USA. Также могут быть использованы другие гигроскопичные мембраны, например, Teflon®<sup>2)</sup> или мембраны PVC.

<sup>2)</sup> Здесь указаны примеры поставщиков данных продуктов. Эта информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не содержит подтверждения в ISO.

<sup>3)</sup> Nafion и Teflon торговые названия коммерчески доступных продуктов. Эта информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не содержит подтверждения в ISO.

**Приложение D**  
(справочное)

**Характеристика точности**

**Таблица D.1 - Характеристика точности**

образец	матрица	l	n	O %	X нг/л	X <sub>ср</sub> нг/л	η %	S <sub>R</sub> нг/л	CV <sub>R</sub> %	S <sub>r</sub> нг/л	CV <sub>r</sub> %
A	Холостая проба с добавкой	18	95	12,0	20	24,35	121,8	8,05	33,07	2,95	12,13
B	стандарт	17	101	15,1	100	102,25	102,3	22,35	22,61	4,93	4,99
C	стандарт	20	115	0	10	16,83	168,3	7,60	45,14	2,66	15,78
D	Поверхностная вода с добавкой	18	106	9,4	50	44,20	88,4	11,57	25,85	3,59	8,02
E	Сточные воды с добавкой	17	98	15,5	100	104,62	104,6	20,26	19,82	4,01	3,92

Обозначения:

l - число лабораторий, скорректированное с учетом выбросов;

n - число результатов, скорректированное с учетом выбросов;

O – процент выбросов;

X – заданное значение;

X<sub>ср</sub> – общее среднее значение;

η – степень извлечения;

S<sub>R</sub> – стандартное отклонение воспроизводимости;

CV<sub>R</sub> – коэффициент вариации в условиях воспроизводимости;

S<sub>r</sub> - стандартное отклонение повторяемости;

CV<sub>r</sub> - коэффициент вариации в условиях повторяемости.



**Приложение Е**  
(справочное)**Сведения о соответствии государственных стандартов ссылочным международным стандартам и документу**

Обозначение и наименование международного стандарта (документа)	степень соответствия	обозначение и наименование государственного стандарта
ISO 3696 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний.	IDT	ГОСТ ISO 3696-2013 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы контроля.
ISO 5667-3 Качество воды. Отбор проб. Часть 1. Руководство по хранению и обращению с пробами воды.	IDT	СТБ ISO 5667-3-2012 Качество воды. Отбор проб. Часть 1. Руководство по хранению и обращению с пробами воды.

## Библиография

- [1] Farey, B.J., Nelson, L.A. and Rolph, M.G. Rapid Technique for the Breakdown of Organic Compounds in Natural Waters and Effluents. (Быстрая техника извлечения соединений органической ртути в поверхностных и сточных водах) *Analyst*, 103, 1978, pp. 656-660.
- [2] Farey, B.J., Nelson, L.A. Break-down of Organomercurials. (Разложение органической ртути). *Analytical chemistry*, 50, 1978, p.2147
- [3] Corns, W.T., Ebdon, L., Hill, S.J. and Stockwell, P.B. Effects of Moisture on the Cold Vapor Determination of Mercury and its Removal by Use of membrane Dryer Tubes. (Эффекты влажности при определении ртути методом холодного пара и способы ее удаления при помощи мембран сухие трубки.) *Analyst*, 117, 1992, pp. 717-720.
- [4] West, C.D. Relative effect of molecular absorption on atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry. (Относительный эффект молекулярного поглощения в атомно-абсорбционной и атомно-флуоресцентной спектрометрии). *Analytical chemistry*, 46, 1974, p.p.797-799
- [5] Munaf, E., Goto, M., Ishii, D. and Fresenius, Z. Matrix Effects in the of Mercury by Continuous Flow - Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry in Alkaline Medium. (Матричные эффекты при определении ртути методом проточной инъекции – атомной абсорбционной спектрометрии холодных паров в щелочной среде). *Analytical chemistry*, 334, 1989, p.115
- [6] ISO 5725-2, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method
- [7] EN 13506\*, Water quality – Determination of Mercury by atomic fluorescence spectrometry.

---

\* - недействующий документ