

УДК 543–1;543.427.4;543.3;543.4;543.08

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ВОДЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ¹

© Башар Абдулазиз Махмуд^{2,3}, С. А. Бахтеев³, Р. А. Юсупов³

Статья поступила 23 сентября 2015 г.

Предложена экспрессная и экономичная методика определения свинца без предварительного концентрирования методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО) в диапазоне концентраций 0,0030 – 30 мг/л в сточных, технологических, питьевых и природных водах. Для консервации проб воды разработана методика получения в лабораторных условиях чистой азотной кислоты, не содержащей примесей токсичных элементов. Для расчета метрологических характеристик анализа использован разработанный авторами программный продукт. Методика рассчитана на проведение анализа как в лабораторных, так и в полевых условиях.

Ключевые слова: вода; свинец; консервация проб воды; токсичные элементы; рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением.

Концентрация свинца в водах источников водоснабжения, а также питьевых бутилированных, природных водах жестко регламентируется [1 – 4]. Особое внимание уделяется контролю за содержанием свинца в организме детей [5, 6] и пищевых продуктах [7].

В работах [8 – 10] изучено загрязнение природных вод Ирака в области Анбар, включая города Хит, Рамади, Фалуджа, токсичными веществами за счет нефтесодержащих и асфальтовых пород, через которые проходят природные горизонты воды. В Ираке актуальной задачей является организация массового контроля за содержанием токсичных веществ в воде, используемой для питья, орошения и в быту, в полевых условиях. Контролировать содержание Pb, Ni, Cd, Cr, As и некоторых других элементов можно с приме-

¹ Работа выполнена в рамках конкурсной части государственного задания № 4.1584.2014/К на 2014 – 2016 гг. с использованием оборудования ЦКП КНИТУ.

² Университет Анбар, Ирак; e-mail: bashar_msc@yahoo.com

³ КНИТУ, г. Казань, Россия; e-mail: said-bah@yandex.ru, yusupovraf@yandex.ru

нением переносных приборов РФА ПВО. В отличие от метода ААС, который трудно реализовать в полевых условиях, РФА ПВО позволяет определять в воде не только растворенные формы токсичных элементов, но и их взвешенные частицы [1].

При анализе воды на токсичные элементы высокие требования предъявляются к отбору проб и чистоте азотной кислоты, используемой для их консервации [11 – 17]. Это связано с достаточно низкими значениями ПДК токсичных элементов в воде [13, 14]. В табл. 1 представлены регламентируемые концентрации некоторых примесей в азотной кислоте [15, 16]. При приготовлении градуировочных растворов также возникают проблемы с чистотой дистиллированной воды. Обычная дистиллированная вода, полученная путем перегонки в медном перегонном аппарате, содержит медь в концентрации около 10^{-5} моль/л. При наличии в системе перегонки воды металлических узлов, резиновых трубок в дистилляте содержатся железо, марганец, никель, хром, цинк, свинец. Добавление перманганата калия для окисления органических соединений приводит к наличию в дистилляте до 10^{-4} моль/л марганца. В этом случае неэффективной является даже последующая очистка методами ионного обмена и электрофореза. Таким образом, для получения особо чистой дистиллированной воды необходимо применение установки, позволяющей осуществить все стадии очистки. При этом нужно учитывать вышеуказанные факторы, приводящие к загрязнению, и условия дальнейшего хранения воды.

Цель настоящей работы — разработка методики определения свинца и некоторых других токсичных элементов (ПДК — 0,01 – 0,001 мг/л) в воде без предварительного концентрирования; осуществление синтеза чистой по токсичным элементам азотной кислоты в лабораторных условиях для консервации проб и контроль чистоты полученной кислоты; оценка метрологических характеристик результатов анализа; улучшение экспрессности и экономичности анализа в диапазоне определяемых концентраций свинца от 0,003 до 30 мг/л.

Оборудование и реактивы. В работе использовали рентгеновский спектрометр S2 PICOFOX при следующих условиях измерения: анод рентгеновской трубки

из молибдена; $E = 50$ кВ, $I = 600$ мкА; среда измерения — воздух; материал прободержателя (подложки диаметром 30 мм) — кварцевое стекло; время измерения — 200 – 700 с. Поверхностная плотность сухого остатка диаметром 3 мм на подложке составляла не более 15 мкг/см², что соответствует критерию «тонкого» слоя. Обработку рентгеновских спектров и учет наложений отдельных пиков флуоресценции проводили с помощью программного пакета SPECTRA-6, поставляемого со спектрометром в стандартной комплектации. Для статистической обработки результатов анализа использовали разработанную нами программу METROLOGY.

Особо чистую воду (HPW) получали с помощью установки ELGA Labwaver LA 621 DV 25 Purelab Option. Вспомогательное оборудование: автоматические пипетки BRAND GMBH + CO KG и Transferpette «BRAND» 0,50 – 10,0 мл, 0,50 – 10,0 мкл и 25,0 – 250 мкл; лампа накаливания 60 Вт с рефлектором; источник постоянного тока RFT 3217; платиновая сетка 14 г; мерные колбы 50,0, 100 мл; пластиковый стакан с крышкой.

Использовали следующие реактивы:

Pb(NO₃)₂ ч (ГОСТ 4236–77); KNO₃ хч (ГОСТ 4217–73); агар-агар микробиологический European type («БЕЛЛАР»); дистиллированную воду (DW).

Значения пределов обнаружения (ПО) ряда токсичных элементов были вычислены с помощью программы SPECTRA-6: для этого зарегистрировали спектры эталонов TXRF, Kraft XIII и 10 ppm, входящих в комплект поставки спектрометра (табл. 2).

Поскольку в программном пакете спектрометра S2 PICOFOX отсутствуют операции и параметры, позволяющие проводить статистическую обработку градуировочной функции и результатов анализа (нет полного набора граничных условий, автоматического распознавания функций распределений и оценки результата анализа, нет расчета рабочего диапазона, зависящего от P , r), то метрологические характеристики результатов анализа оценивали с помощью разработанной авторами программы METROLOGY.

Растворы для построения градуировочных зависимостей в диапазоне концентраций свинца 0,0030 – 30 мг/л готовили следующим образом.

Таблица 1. Регламентируемые значения концентраций (мг/л) некоторых примесей в азотной кислоте квалификации хч (65 % HNO₃) и осч (70 % HNO₃)

Примесь	Марки кислоты			
	65 % HNO ₃ ОКП 26 1211 0013 09	70 % HNO ₃ осч 18-4 ОКП 26 1211 0024	70 % HNO ₃ осч 27-4 ОКП 26 1211 0034	70 % HNO ₃ осч 27-5 ОКП 26 1211 0044
Fe	0,28	0,11	0,042	0,014
As	0,014	0,0057	0,0028	0,0014
Тяжелые металлы	0,28	0,14	-	-
Cd	Нормируется	Не нормируется	0,014	0,0071
Hg	как тяжелые	0,071	0,0071	0,0028
Pb	металлы	0,028	0,014	0,0071
Cr	Не нормируется	0,071	0,028	0,011

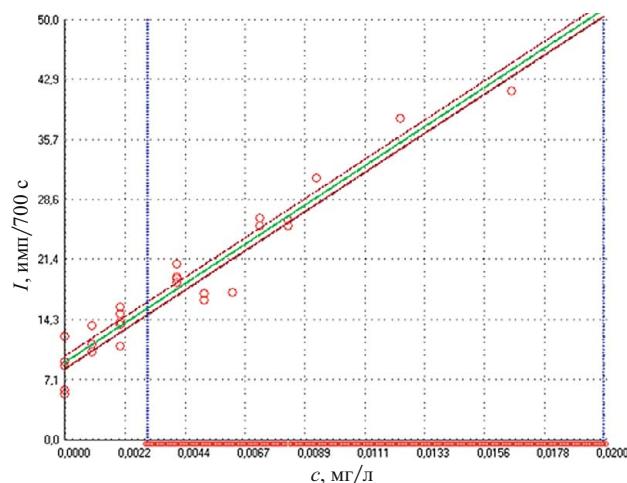


Рис. 1. Зависимость нормализованного по фону сигнала Pb от концентрации в диапазоне 0,0030 – 0,0200 мг/л

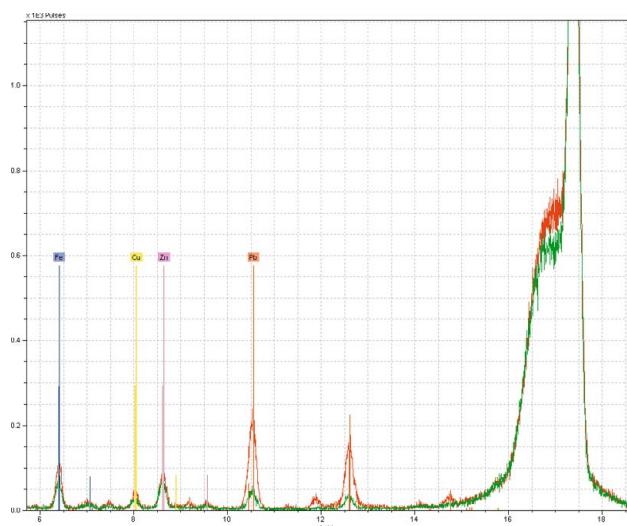


Рис. 2. Спектр стандартного раствора, содержащего 0,00724 мг/л свинца (нижняя кривая — контрольный опыт)

В пластиковый стакан опускали головку магнитной мешалки и добавляли 10,0 мл раствора азотной кислоты. Затем в стакан вносили 90,0 мл воды (HPW), после чего раствор перемешивали. На подложку из кварцевого стекла наносили 10,0 мкл полученного раствора. Помещали подложку для сушки под лампой на расстоянии 5 см на 3 мин. Затем регистрировали спектр. Объем наносимой пробы рассчитывали изменением массы раствора на аналитических весах ($V = 9,97 \pm 0,08$ мкл).

Добавляли 10,0 мкл рабочего раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией $1,00 \cdot 10^{-2}$ – $2,00 \cdot 10^{-5}$ моль/л в зависимости от заданного диапазона концентраций, после чего раствор перемешивали. На подложку из кварце-

вого стекла отбирали 10,0 мкл полученного раствора и помещали подложку для сушки, затем регистрировали спектр.

На рис. 1 в качестве примера приведена градиро-вочная зависимость для определения свинца в диапазоне 0,0030 – 0,0200 мг/л. Образец спектра стандартного раствора свинца представлен на рис. 2.

При больших концентрациях определяемого элемента необходима нормализация аналитического сигнала по сигналу элемента известной концентрации [18] или по значению интенсивности сигнала тормозного излучения при 17 кэВ.

Таблица 2. Значения концентраций элементов в эталонных растворах и вычисленные ПО для спектрометра S2 PICOFOX

Элемент	Концентрации элементов в эталонах и значения аналитических сигналов				ПО, мг/л	
	TXRF C_Z , мг/л	I , имп/с	Kraft XIII C_Z , мг/л	I , имп/с		
V	—	—	1,00	18 247	10,0	69 685
Cr	—	—	1,00	24 426	10,0	94 963
Mn	—	—	1,00	29 810	10,0	174 039
Fe	—	—	1,00	39 654	10,0	178 623
Co	—	—	1,00	42 943	10,0	169 763
Ni	0,100	8346	1,00	53 992	10,0	198 190
Cu	—	—	1,00	59 635	10,0	228 721
Zn	—	—	1,00	70 974	10,0	265 207
As	—	—	1,00	101 153	10,0	384 362
Cd	—	—	—	—	10,0	7462
Sb	—	—	—	—	10,0	12 418
Ba	—	—	—	—	10,0	37 503
La	—	—	—	—	10,0	36 640
Ho	—	—	—	—	10,0	121 757
Yb	—	—	—	—	10,0	192 840
Tl	—	—	—	—	10,0	289 145
Pb	—	—	—	—	10,0	280 839
Bi	—	—	—	—	10,0	208 606
Th	—	—	—	—	10,0	201 600
U	—	—	—	—	10,0	162 584

Правильность методики была подтверждена методом «введено – найдено» (табл. 3).

Синтез чистой азотной кислоты в лабораторных условиях. Наличие примесей токсичных элементов в кислотах, используемых для консервации проб, приводит к значимому фоновому сигналу при анализе консервированных проб с применением спектрометров, характеризующихся чувствительностью до ppb и ниже. Таковыми, например, являются спектрометры для РФА ПВО или АЭС-ИСП. В результате использование кислоты может вносить существенный вклад в итоговую погрешность анализа. В связи с этим необходимо применение специальных более чистых кислот, которые зачастую наряду с другими вспомогательными реактивами поставляются вместе со спек-

трометрами и расходуются достаточно быстро, а поставки новых партий кислоты требуют длительного времени. Есть также вероятность того, что вновь приобретенная партия реагентов будет существенно отличаться по содержанию токсичных элементов, что может привести к остановке деятельности лаборатории, поэтому желательно иметь в наличии установку для получения азотной кислоты требуемой чистоты.

Установка состоит из источника постоянного тока RFT 3217, электродов из платиновой сетки массой 14 г, помещенных в емкости из пластика с мембраной площадью 16 см². Мембрану готовят растворением навески KNO₃ в воде (HPW) с последующим добавлением навески агар-агара при постоянном перемешивании и температуре 80 °C. Основное количество азотной кислоты получается за счет KNO₃, который содержится в мембране.

С помощью спектрометра S2 PICOFOX регистрируют спектры «холостых» подложек, на которые затем автоматической пипеткой наносят 10,0 мкл раствора HNO₃, высушивают в течение 5 мин под лампой (60 Вт на расстоянии 5 см), после чего вновь регистрируют спектры.

При обработке спектров учитывали сигналы «холостой» подложки. Концентрации примесей токсичных элементов в HNO₃ и их неопределенности рассчитывали с помощью программного пакета спектрометра S2 PICOFOX в режимах внешнего и внутреннего стандартов. Для первого режима выбраны спектры эталонов TXRF, Kraft XIII, и 10 ppm (см. табл. 2), а для второго — аналитические сигналы Ni, Rb, Cu, Zn, Fe в зависимости от присутствия этих примесей в образце. В табл. 4 представлены результаты определения токсичных элементов в синтезированной кислоте и приобретенных реактивах, в которых содержатся нежелательные примеси Fe, Ni и Cr, концентрации которых выше ПО, чего не наблюдается у синтезированной кислоты.

Определение токсичных элементов методом РФА ПВО при контроле качества воды и в процессе ее очистки. В качестве примеров применения разработанных методик определяли ряд элементов в водах Ирака и г. Казани, а также во фракциях водопроводной воды в процессе очистки вымораживанием. В табл. 5 представлены результаты анализа 15 проб воды. Во всех объектах ртуть не обнаружена.

Помимо результатов, представленных в табл. 5, обнаружены также: никель 0,002 мг/л в водопроводной воде г. Рамади; мышьяк 0,02 и 0,0003 мг/л в речной воде г. Фалуджа и г. Рамади соответственно; золото 0,02 и 0,003 мг/л в речной воде г. Фалуджа и г. Аль-Каим соответственно. Во всех образцах обнаружен бром в концентрации, в 20 раз меньшей, чем концентрация хлора.

Таким образом, разработана методика определения свинца методом РФА ПВО без предварительного концентрирования в питьевой (0,0030 – 0,020 мг/л),

Таблица 3. Результаты определения свинца методом «введено – найдено» ($P = 0,95$)

Диапазон концентраций, мг/л	Введено $C_{\text{Pb(II)}}^*$, мг/л	Найдено $C_{\text{Pb(II)}}^*$, мг/л	Число градуировочных растворов L	Показатель повторяемости r , % [19]
1,0 – 31,0	21,6	21,1 ± 0,6	20	50
	8,7	8,4 ± 0,6		
	2,1	2,1 ± 0,6		
0,5 – 5,0	4,14	4,02 ± 0,34	10	50
	3,68	3,75 ± 0,34		
	0,92	0,98 ± 0,32		
0,010 – 0,050	0,037	0,036 ± 0,003	8	50
	0,0082	0,0088 ± 0,0029		
0,0030 – 0,020	0,0031	0,0023 ± 0,0008	27	75

Таблица 4. Концентрации примесей (мг/л) в азотной кислоте различного происхождения

Элемент	Синтезированная HNO ₃		HNO ₃ хч	HNO ₃
	Партия 1	Партия 2	ГОСТ 4461-77 (партия № 47 01.2015)	Стандартный раствор, 0,074 моль/л МРТУ 6-09 № 1678-64
Pb	—	—	—	—
Bi	—	—	—	—
Cd	—	—	—	—
Ni	—	—	1,4 ± 0,2	2,3 ± 0,3
Sn	—	—	—	—
Hg	—	—	—	0,3 ± 0,1
Sb	—	—	—	—
Cr	—	—	2,7 ± 0,3	3,8 ± 0,4
As	—	—	—	—
Fe	—	—	56 ± 2	33 ± 3
K	74 358 ± 3000	56 410 ± 2000	—	207 ± 20
Co	—	—	—	—
Mn	—	—	—	0,8 ± 0,1
Cu	—	—	—	5,6 ± 0,6
Zn	—	—	—	18 ± 1
Rb	—	281 ± 20	—	—
Sr	—	—	—	15 ± 1

Примечание. «—» — содержание ниже ПО.

Таблица 5. Результаты анализа проб воды (мг/л) методом РФА ПВО

Место отбора	Пробы воды	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe	Ca	K	Cl	S
Ирак, г. Фалуджа	Водопроводная вода	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	0,005	80	3	24	15
	Речная вода	0,007	0,004	0,002	0,002	0,08	200	10	90	60
Ирак, г. Рамади	Водопроводная фильтрованная вода	<0,001	0,0004	0,001	<0,001	0,009	4	1	2	0,7
	Водопроводная вода	<0,001	0,001	0,004	<0,001	0,018	80	5	50	25
	Речная вода	<0,001	0,0005	0,005	<0,001	0,010	160	11	110	65
	Речная вода	0,002	0,001	0,002	0,001	0,03	80	6	55	24
Ирак, г. Хит	Водопроводная вода	<0,001	0,0004	0,003	<0,001	0,02	60	3	23	14
	Речная вода	<0,001	<0,001	0,003	0,001	0,02	80	4	33	18
Ирак, г. Аана	Речная вода	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	0,01	80	2	24	14
Ирак, г. Алькаем	Водопроводная вода	<0,001	<0,001	0,006	0,001	0,008	80	4	55	27
	Речная вода	<0,001	<0,001	0,012	0,001	0,009	80	2	25	14
г. Казань, Вахитовский район	Водопроводная вода	0,003	<0,001	0,003	0,034	0,12	180	8	25	22
г. Казань, Советский район	Водопроводная вода	0,003	0,018	0,004	0,014	0,25	190	4	8	18
	Оттаявший лед	0,002	<0,001	0,001	<0,001	0,002	30	2	4	2
	Остаточная вода	0,003	0,006	0,003	0,0032	0,018	104	12	25	21

природной воде (1,0 – 30 мг/л), сточных и технологических водах (0,010 – 0,050 мг/л).

При выполнении анализа в массовом масштабе на широкий круг токсичных элементов в питьевой и сточных водах экспрессность и экономичность метода РФА ПВО существенно выше, чем AAC.

Разработана методика синтеза азотной кислоты, предназначеннной для консервации проб воды в лабораторных условиях. Синтез HNO_3 необходимо проводить непосредственно перед подготовкой проб анализируемой воды. Для синтеза кислоты необходимы чистый реагент KNO_3 (чистота проверяется методом РФА), а также чистая дистилированная вода. В анодном и катодном пространствах создается концентрация KNO_3 0,01 моль/л для обеспечения электропроводности. Технологически необходимая масса KNO_3 в мемbrane составляет 2 г, после электролиза концентрация азотной кислоты в анодном пространстве (200 мл) ~0,1 моль/л ($\text{pH} \approx 1$). Повторное использование мембраны не рекомендуется. Стоит также отметить, что метод РФА ПВО позволяет достаточно быстро и экономично проводить проверку только что поступившей партии кислоты и других реагентов на наличие примесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Deshommes E., Laroche L., Nour S., et al. Source and occurrence of particulate lead in tap water / Water Res. 2010. Vol. 44. N 12. P. 3734 – 3744.
2. 19-13-B102. Standards for quality of public drinking water current with materials published in Connecticut Law Journal through. — Public Drinking Water Quality Standards, 2007. — 101 p.
3. Iraqi Standard Specification for drinking water N 417. — Bagdad (Iraq), 2001. — 6 p.
4. Deshommes E., Nour S., Richer B., et al. POU devices in large buildings: Lead removal and water quality / J. Amer. Water Works Assoc. 2012. Vol. 104. P. 282 – 297.
5. Jusko T. A., Henderson C. R., Lanphear B. P., et al. Blood lead concentrations <10 microg/dl and child intelligence at 6 years of age / Environ. Health Perspect. 2008. Vol. 116. P. 243 – 248.

6. Lanphear B. P., Burgoon D. A., Rust S. W., et al. Environmental exposures to lead and urban children's blood lead levels / Environ Res. 1998. Vol. 76. P. 120 – 130.
7. European Food Safety Authority (EFSA): EFSA panel on contaminants in the food chain (CONTAM). Scientific opinion on lead in food / EFSA Journal. 2010. Vol. 8. P. 1 – 147.
8. Ayad Abdul-Razzaq Mutar, Tahseen Ali Zedan, Bashar Abdulazeez Mahmood. Analytical Comparision Study for Asphalt and Water of Hit Sulphurous Springs / Journal of university of Anbar for Pure science. 2009. Vol. 3. N 1. P. 45 – 56.
9. Mahmood Bashar Abdulazeez. Study of the validity of some of water wells in Anbar governorate for human and agricultural uses / Iraqi Journal of Desert Studies. 2011. Vol. 3. N 1. P. 134 – 146.
10. Mahmood Bashar Abdulazeez. Study of Some pollution Sources for Euphrates River Water Between Hit and Ramadi Cities / Iraqi Journal for the Study of the Desert. 2010. Vol. 2. N 2. P. 131 – 142.
11. Муравьев А. Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами. — СПб.: Крисмас+, 2004. — 248 с.
12. ГОСТ Р 51592–2000. Вода. Общие требования к отбору проб. — М.: Стандартинформ, 2000. — 35 с.
13. ГОСТ 2761–84. Источники централизованного хозяйствственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора. — М.: Стандартинформ, 2006. — 11 с.
14. СанПиН 2.1.4.1116–02. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества. — М., 1999. — 40 с.
15. ГОСТ 4461–77. Кислота азотная. Технические условия. — М.: Стандартинформ, 2006. — 8 с.
16. ГОСТ 11125–84. Кислота азотная особой чистоты. Технические условия. — М.: Стандартинформ, 2006. — 27 с.
17. ГОСТ Р 51592–2000. Вода. Общие требования к отбору проб. — М.: Стандартинформ, 2008. — 48 с.
18. ГОСТ 24902–81. Общие требования к полевым методам анализа. — М.: Изд-во стандартов, 1999. — 4 с.
19. Титаренко А. В., Цветянский А. Л., Еритенко А. Н. Изготовление реперных образцов для рентгенофлуоресцентного анализа / Аналитика и контроль. 2008. Т. 12. № 1 – 2. С. 42 – 45.

REFERENCES

1. Deshommes E., Laroche L., Nour S., et al. Source and occurrence of particulate lead in tap water / Water Res. 2010. Vol. 44. N 12. P. 3734 – 3744.
2. 19-13-B102. Standards for quality of public drinking water current with materials published in Connecticut Law Journal through. — Public Drinking Water Quality Standards, 2007. — 101 p.
3. Iraqi Standard Specification for drinking water N 417. — Bagdad (Iraq), 2001. — 6 p.
4. Deshommes E., Nour S., Richer B., et al. POU devices in large buildings: Lead removal and water quality / J. Amer. Water Works Assoc. 2012. Vol. 104. P. 282 – 297.

5. **Jusko T. A., Henderson C. R., Lanphear B. P., et al.** Blood lead concentrations <10 microg/dl and child intelligence at 6 years of age / Environ. Health Perspect. 2008. Vol. 116. P. 243 – 248.
6. **Lanphear B. P., Burgoon D. A., Rust S. W., et al.** Environmental exposures to lead and urban children's blood lead levels / Environ Res. 1998. Vol. 76. P. 120 – 130.
7. European Food Safety Authority (EFSA): EFSA panel on contaminants in the food chain (CONTAM). Scientific opinion on lead in food / EFSA Journal. 2010. Vol. 8. P. 1 – 147.
8. **Ayad Abdul-Razzaq Mutar, Tahseen Ali Zedan, Bashar Abdulazeez Mahmood.** Analytical Comparision Study for Asphalt and Water of Hit Sulphurous Springs / Journal of university of Anbar for Pure science. 2009. Vol. 3. N 1. P. 45 – 56.
9. **Mahmood Bashar Abdulazeez.** Study of the validity of some of water wells in Anbar governorate for human and agricultural uses / Iraqi Journal of Desert Studies. 2011. Vol. 3. N 1. P. 134 – 146.
10. **Mahmood Bashar Abdulazeez.** Study of Some pollution Sources for Euphrates River Water Between Hit and Ramadi Cities / Iraqi Journal for the Study of the Desert. 2010. Vol. 2. N 2. P. 131 – 142.
11. **Murav'ev A. G.** Rukovodstvo po opredeleniyu pokazatelei kachestva vody polevymi metodami [Guidelines for the determination of water quality parameters field methods]. — St. Petersburg: Krismas+, 2004. — 248 p. [in Russian].
12. State Standard GOST R 51592–2000. Voda. Obshchie trebovaniya k otboru prob [Water. General requirements for sampling]. — Moscow: Standartinform, 2000. — 35 p. [in Russian].
13. State Standard GOST 2761–84. Istochniki tsentralizovannogo khozyaisvenno-pit'evogo vodosnabzheniya. Gigienicheskie, tekhnicheskie trebovaniya i pravila vybora [Sources of centralized drinking water supply. Hygienic, technical requirements and rules of choice]. — Moscow: Standartinform, 2006. — 11 p. [in Russian].
14. SanPiN 2.1.4.1116–02. Pit'evaya voda. Gigienicheskie trebovaniya k kachestvu vody, rasfasovannoj v emkosti. Kontrol' kachestva [Drinking water. Hygienic requirements for water quality, packaged in a container. Quality control]. — Moscow, 1999. — 40 p. [in Russian].
15. State Standard GOST 4461–77. Kislota azotnaya. Tekhnicheskie usloviya [Nitric acid. Technical conditions]. — Moscow: Standartinform, 2006. — 8 p. [in Russian].
16. State Standard GOST 11125–84. Kislota azotnaya osoboi chistoty. Tekhnicheskie usloviya [Nitric acid of high purity. Technical conditions]. — Moscow: Standartinform, 2006. — 27 p. [in Russian].
17. State Standard GOST R 51592–2000. Voda. Obshchie trebovaniya k otboru prob [Water. The general requirements for sampling]. — Moscow: Standartinform, 2008. — 48 p. [in Russian].
18. State Standard GOST 24902–81. Obshchie trebovaniya k polevym metodam analiza [Obshchiye trebovaniya k polevym metodam analiza]. — Moscow: Izd-vo standartov, 1999. — 4 p. [in Russian].
19. **Titarenko A. V., Tsvetyanskii A. L., Eritenko A. N.** Izgotovlenie repernykh obraztsov dlya rentgenofluorescentnogo analiza [Production of reference samples for XRF analysis] / Analitika Kontrol'. 2008. Vol. 12. N 1 – 2. P. 42 – 45 [in Russian].