Группа Н09

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Методы определения массовой концентрации меди

ГОСТ 4388—72

Drinking water.
Methods for determination of copper mass concentration

ОКСТУ 9109

Дата введения 01.01.74

Настоящий стандарт распространяется на питьевую воду и устанавливает колориметрические методы определения массовой концентрации меди.

Определение меди в питьевой воде проводят:

при массовой концентрации меди от 0,02 до 0,5 мг/дм^3 с реактивом диэтилдитиокарбаматом натрия (определение меди в ионной форме);

при массовой концентрации меди от 0,002 до 0,06 мг/дм^3 с реактивом диэтилдитиокарбаматом свинца (определение общей массовой концентрации меди);

при массовой концентрации меди от 0,1 до 1,2 мг/дм^3 с реактивом пикрамин-эпсилон (определение общей массовой концентрации меди).

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. МЕТОДЫ ОТБОРА ПРОБ

1.1. Отбор проб — по ГОСТ 24481*.

1.2. Объем пробы воды для определения меди должен быть не менее 250 см^3.

1.3. Пробы воды, если они не могут быть проанализированы сразу, консервируют добавлением 3 см^3 концентрированной соляной кислоты на 1 дм^3 воды.

Определение проводят не позднее чем через 3 сут.

1.1—1.3. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕДИ С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ НАТРИЯ

2.1. Сущность метода

Метод основан на взаимодействии ионов двухвалентной меди с диэтилдитиокарбаматом натрия в слабоаммиачном растворе с образованием диэтилдитиокарбамата меди, окрашенного в желто-коричневый цвет. В разбавленных растворах диэтилдитиокарбамат меди образует коллоидные растворы, для большей устойчивости которых добавляют раствор крахмала. Для устранения мешающего влияния железа и жесткости воды добавляют раствор сегнетовой соли.

*На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 51593—2000.

Издание официальное ★

Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

2.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Фотоэлектроколориметр различных марок.

Кюветы с толщиной слоя 50 мм.

Баня песчаная.

Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 29227, вместимостью: пипетки мерные 1—2 $см^3$ с делениями 0,01 $см^3$ и 5 $см^3$ с делениями 0,1 $см^3$.

Цилиндры колориметрические стеклянные с отметкой на 50 $см^3$.

Цилиндры мерные по ГОСТ 1770, вместимостью 10 $см^3$.

Стаканы стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336.

Капельницы стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, 25 %-ный раствор.

Калий-натрий виннокислый по ГОСТ 5845.

Медь сернокислая по ГОСТ 4165.

Натрия *N, N*-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163, 0,25 %-ный раствор.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478.

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации чистые для анализа (ч. д. а.).

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3. Подготовка к анализу

2.3.1. Вода дистиллированная, не содержащая меди, перегнанная дважды в стеклянном приборе, используется для приготовления растворов и разбавления проб воды.

2.3.2. Приготовление 0,1 %-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия

1 г диэтилдитиокарбамата натрия растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, фильтруют и доводят объем раствора до 1 $дм^3$ дистиллированной водой. Хранят в склянке из темного стекла в темном месте.

2.3.3. Приготовление водного раствора аммиака

Раствор готовят разбавлением 25 %-ного раствора аммиака дистиллированной водой в соотношении 1:4.

2.3.4. Приготовление раствора калия-натрия виннокислого (сегнетовой соли)

50 г сегнетовой соли $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ растворяют в 50 $см^3$ дистиллированной воды.

2.3.5. Приготовление основного стандартного раствора сернокислой меди

0,393 г сернокислой меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ в небольшом количестве дистиллированной воды, подкисленной 1 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:5, и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. 1 $см^3$ раствора содержит 0,1 мг Cu^{2+}.

Срок хранения раствора — 3 мес.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3.6. Приготовление рабочего стандартного раствора сернокислой меди

Рабочий раствор готовят разбавлением основного раствора в 10 раз дистиллированной водой. 1 $см^3$ раствора содержит 0,01 мг Cu^{2+}. Применяют свежеприготовленный раствор.

2.3.7. Приготовление 5 %-ного раствора надсернокислого аммония

5 г надсернокислого аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ растворяют в 95 см³ дистиллированной воды.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.4. Проведение анализа

При объеме исследуемой воды 50 см³ медь можно определить в концентрации от 0,02 до 0,5 мг/дм³.

При большем содержании меди отбирают соответственно меньший объем воды.

В колориметрический цилиндр с отметкой на 50 см³ отмеривают 50 см³ исследуемой воды (при массовой концентрации меди более 0,5 мг/дм³ объем исследуемой воды уменьшают и доводят его дистиллированной водой до 50 см³). Если вода не была подкислена при отборе пробы, то ее подкисляют 1—2 каплями соляной кислоты, разбавленной 1:1, затем последовательно прибавляют 1 см³ раствора сегнетовой соли, 5 см³ раствора аммиака, 1 см³ раствора крахмала и 5 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия. После добавления каждого реактива производят перемешивание. Интенсивность полученной окраски измеряют визуально или фотометрически, пользуясь шкалой стандартных растворов. Для приготовления шкалы стандартных растворов отбирают в цилиндры Несслера 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 см³ рабочего стандартного раствора (массовая концентрация меди в стандартных растворах шкалы соответственно будет равна 0,02; 0,04; 0,1; 0,6 мг/дм³), разбавляют до 50 см³ дистиллированной водой и обрабатывают так же, как исследуемую пробу. При визуальном определении сравнение окраски исследуемого раствора со шкалой стандартных растворов проводят сверху на белом фоне (растворы шкалы устойчивы в течение 1 ч).

При фотометрическом колориметрировании используют синий светофильтр (λ = 430 нм) и кювету с толщиной рабочего слоя 50 мм. Из измеренной оптической плотности исследуемой пробы вычитают оптическую плотность контрольной пробы.

Для построения градуировочного графика используют оптические плотности окрашенных стандартных растворов, приготовленных для визуального определения. Из найденных величин вычитают оптическую плотность контрольной пробы. Строят график зависимостей оптической плотности от концентрации меди в мг/дм³.

При цветности больше 20° воду обесцвечивают путем окисления надсернокислым аммонием, для этого к 50 см³ исследуемой воды прибавляют 2,5 см³ 5 %-ного раствора надсернокислого аммония и 20—30 см³ дистиллированной воды. Пробу кипятят до получения первоначального объема (50 см³) и далее проводят определение, как указано выше.

2.5. Обработка результатов

Массовую концентрацию меди (X), мг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \cdot 50}{V},$$

где C — концентрация меди, найденная по градуировочному графику или визуально по шкале стандартных растворов, мг/дм³;

V — объем пробы, взятый для определения, см³.

За окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое

результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения (сходимость) между которыми не должны превышать ±25 %. Результат округляют до второго десятичного знака.

Допускаемые расхождения результатов (A) в процентах вычисляют по формуле

$$A = \frac{2(P_1 - P_2)}{P_1 + P_2} \cdot 100,$$

где P_1 — больший результат из двух параллельных определений;

P_2 — меньший результат из двух параллельных определений.

Суммарная погрешность определения меди не превышает ±25 % при доверительной вероятности 0,95.

2.4, 2.5. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕДИ С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ СВИНЦА

3.1. Сущность метода

Метод основан на обменной реакции, происходящей в кислой среде (pH 1—2) между диэтилдитиокарбаматом свинца $[N(C_2H_5)_2CS_2]_2 \cdot Pb$, растворенным в четыреххлористом углероде, и ионами меди. Карбамат меди окрашен в желтый цвет, а карбамат свинца бесцветен. При замещении свинца медью слой четыреххлористого углерода окрашивается в желтый цвет.

3.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 29169, ГОСТ 29227, вместимостью: пипетки мерные 100, 50 см^3 без делений, пипетки 10 см^3 с делениями 0,1 см^3.

Пробирки колориметрические по ГОСТ 25336, диаметром 12 мм, вместимостью 5 см^3, с пришлифованной пробкой.

Воронки делительные по ГОСТ 25336, вместимостью 150—200 и 500 см^3.

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, 25 %-ный раствор.

Натрия *N, N*-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864.

Медь сернокислая по ГОСТ 4165.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288.

Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478.

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации чистые для анализа (ч.д.а.).

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3. Подготовка к анализу

3.3.1. Приготовление основного стандартного раствора сернокислой меди — по п. 2.3.5.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3.2. Приготовление рабочего стандартного раствора сернокислой меди

Рабочий раствор готовят разбавлением основного раствора в 100 раз дистил-

лированной водой. 1 см^3 содержит 1 мкг Cu^{2+}. Применяют свежеприготовленный раствор.

3.3.3. Приготовление раствора диэтилдитиокарбамата свинца

0,1 г уксуснокислого свинца растворяют в 50—100 см^3 воды и добавляют 0,1 г растворенного в воде диэтилдитиокарбамата натрия. Образуется осадок диэтилдитиокарбамата свинца. Раствор с осадком переносят в делительную воронку, прибавляют 250 см^3 четыреххлористого углерода и взбалтывают. Осадок при этом растворяется в четыреххлористом углероде. Водный слой отбрасывают, а слой четыреххлористого углерода отфильтровывают через сухой фильтр в колбу вместимостью 500 см^3 и разбавляют четыреххлористым углеродом до метки. Реактив может храниться около 3 мес в темной склянке.

Дистиллированная вода, не содержащая меди, перегнанная в стеклянном приборе, используется для приготовления растворов и разбавлений проб.

3.4. Проведение анализа

Определению меди мешает только висмут, когда его содержание в воде превышает 30 мкг/дм^3.

При объеме испытуемой воды 100 см^3 медь можно определить в количестве от 2 до 60 мкг/дм^3 Cu^{2+}. При большем содержании меди отбирают соответственно меньший объем воды.

100 см^3 исследуемой воды помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, добавляют 0,25 г надсернокислого аммония, растворяют соль и кипятят раствор в течение 25—30 мин. После охлаждения к раствору приливают 2—3 капли индикатора метилового оранжевого до появления розовой окраски, добавляют по каплям раствор аммиака до появления желтой окраски, приливают 5 капель соляной кислоты (1:1) и количественно переносят смесь в делительную воронку вместимостью 150—200 см^3. Затем приливают из бюретки точно 1 см^3 раствора диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде и энергично встряхивают в течение 2 мин. Работу проводят в вытяжном шкафу.

После разделения жидкостей сливают слой четыреххлористого углерода в колориметрическую пробирку с притертой пробкой и сравнивают со шкалой стандартных растворов, приготовленных в тех же условиях.

Для приготовления стандартных растворов отбирают: 0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 см^3 рабочего стандартного раствора, содержащего 1 мкг Cu^{2+} в 1 см^3, разбавляют каждую порцию до 100 см^3 дистиллированной водой и обрабатывают так же, как пробу исследуемой воды.

Шкала состоит из серии стандартных растворов с содержанием 0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 мкг Cu^{2+}. Шкала стандартных растворов устойчива в течение 5—6 дней при условии хранения в темном прохладном месте. При колориметрировании рассматривают окрашенный слой исследуемого образца сбоку, ставят пробирки в компаратор.

Если окраска исследуемого образца ярче окраски шкалы стандартного раствора, соответствующей содержанию меди 6 мкг или 60 мкг/дм^3, определение повторяют. При этом исследуемую пробу разбавляют дистиллированной водой, не содержащей меди.

3.5. Обработка результатов

Массовую концентрацию меди (X), мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \cdot 1000}{V \cdot 1000} = \frac{C}{V},$$

где C — концентрация меди, найденная по шкале стандартных растворов, мкг;
1000 — коэффициент пересчета микрограммов в миллиграммы;
V — объем пробы, взятый для определения, см^3;
1000 — коэффициент пересчета кубических сантиметров в кубические дециметры.

За окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения (сходимость) между которыми не должны превышать ±25 %. Результат округляют до второго десятичного знака.

Допускаемые расхождения результатов (A) в процентах вычисляют по формуле

$$A = \frac{2(P_1 - P_2)}{P_1 + P_2} \cdot 100,$$

где P_1 — больший результат из двух параллельных определений;
P_2 — меньший результат из двух параллельных определений.

Суммарная погрешность определения меди не превышает ±25 % при доверительной вероятности 0,95.

3.4, 3.5. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

4. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕДИ С РЕАГЕНТОМ ПИКРАМИН-ЭПСИЛОН

4.1. Сущность метода

Фотометрический метод основан на образовании в кислой среде (раствор концентрации 0,2 моль/дм^3 по соляной кислоте) комплекса иона меди с реагентом пикрамин-эпсилон (2,4-динитрофенол-(6-азо-2)-1-нафтол-3,8-дисульфокислота), окрашенного в красно-фиолетовый цвет. Определению не мешает ни один из всех возможных компонентов питьевых вод.

4.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Фотоколориметр любой марки (λ = 540—550 нм).

Кюветы стеклянные с толщиной поглощающего свет слоя 20 мм.

Весы лабораторные по ГОСТ 24104*, 1-го и 2-го классов точности.

Колбы мерные по ГОСТ 1770, вместимостью 25, 100, 250 и 1000 см^3.

Пипетки мерные по ГОСТ 29227, вместимостью 1, 2, 5, 10 и 20 см^3.

Стаканы стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336, вместимостью 50 см^3.

Медь сернокислая по ГОСТ 4165, х. ч.

Пикрамин-эпсилон, ч. д. а.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х. ч. или ч. д. а.

Кислота аскорбиновая.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.3. Подготовка к анализу

4.3.1. Дистиллированную воду дополнительно перегоняют в стеклянном приборе.

4.3.2. Приготовление основного стандартного раствора сернокислой меди — по п. 2.3.5.

---

* С 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ 24104—2001.

4.3.3. Приготовление рабочего стандартного раствора сернокислой меди

Рабочий стандартный раствор готовят разбавлением основного стандартного раствора в 50 раз дистиллированной водой. 1 см^3 раствора содержит 0,002 мг Cu^{2+}. Применяют свежеприготовленный раствор.

4.3.4. Приготовление раствора пикрамин-эпсилона

250 мг пикрамин-эпсилона помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, растворяют в 50—100 см^3 дистиллированной воды и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в склянке из темного стекла. Срок хранения раствора реагента не более 6 мес.

4.3.5. Приготовление раствора соляной кислоты (1:1)

50 см^3 концентрированной соляной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор перемешивают.

4.3.6. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 25 см^3 приливают 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 и 13,0 см^3 рабочего стандартного раствора, что соответствует 0; 2; 4; 8; 12; 16; 20 и 26 мкг меди. Далее в колбы добавляют по 10 см^3 дистиллированной воды, 0,8 см^3 раствора соляной кислоты (1:1), 15—20 мг аскорбиновой кислоты и все перемешивают. Приливают 1 см^3 раствора пикрамин-эпсилона, дистиллированной водой доводят объем раствора до метки, перемешивают и через 5 мин измеряют оптическую плотность раствора в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 20 мм при длине волны 540—550 нм относительно раствора холостого опыта. В качестве раствора холостого опыта используют раствор, в который медь не вводили.

Для построения градуировочного графика анализы повторяют два-три раза и вычисляют средние значения оптической плотности для каждой точки градуировочного графика. Далее строят градуировочный график зависимости средних значений оптической плотности растворов от количества меди, откладывая по оси абсцисс количество меди в микрограммах, а по оси ординат — значения оптической плотности, либо рассчитывают уравнение регрессии.

Построение градуировочного графика или расчет уравнения регрессии следует повторять для каждой новой партии всех используемых реагентов не реже одного раза в месяц.

4.4. Проведение анализа

В мерную колбу вместимостью 25 см^3 помещают 20 см^3 анализируемой воды, приливают 0,8 см^3 соляной кислоты (1:1), добавляют 15—20 мг аскорбиновой кислоты, 1 см^3 раствора пикрамин-эпсилона. Раствор перемешивают и через 5 мин измеряют оптическую плотность раствора, как указано в п. 4.3.6.

Количество меди в пробе воды в микрограммах находят по градуировочному графику или по уравнению регрессии.

4.5. Обработка результатов

Массовую концентрацию меди (X) в питьевой воде в миллиграммах на кубический дециметр вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \cdot 1000}{V \cdot 1000} = \frac{C}{V},$$

где C — количество меди, найденное по градуировочному графику или рассчитанное по уравнению регрессии, мкг;

1000 — коэффициент пересчета микрограммов в миллиграммы;

V — объем пробы, взятый для анализа, $см^3$;

1000 — коэффициент пересчета кубических сантиметров в кубические дециметры.

За окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое результатов двух параллельных определений, расхождения (сходимость) между которыми не должны превышать ±5 %.

Допускаемые расхождения результатов (A) в процентах вычисляют по формуле

$$A = \frac{2(P_1 - P_2)}{P_1 + P_2} \cdot 100,$$

где P_1 — больший результат из двух параллельных определений;

P_2 — меньший результат из двух параллельных определений.

Суммарная погрешность определения меди не превышает ±5 % при доверительной вероятности 0,95.

Разд. 4. **(Введен дополнительно, Изм. № 1).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 09.10.72 № 1855

2. ВЗАМЕН ГОСТ 4388—48

3. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 1027—67	3.2	ГОСТ 10163—76	2.2
ГОСТ 1770—74	2.2, 4.2	ГОСТ 12026—76	3.2
ГОСТ 3118—77	2.2, 3.2, 4.2	ГОСТ 20288—74	3.2
ГОСТ 3760—79	2.2, 3.2	ГОСТ 20478—75	2.2, 3.2
ГОСТ 4165—78	2.2, 3.2, 4.2	ГОСТ 24104—88	4.2
ГОСТ 4204—77	2.2, 3.2	ГОСТ 24481—80	1.1
ГОСТ 5845—79	2.2	ГОСТ 25336—82	2.2, 3.2, 4.2
ГОСТ 6709—72	4.2	ГОСТ 29169—91	3.2
ГОСТ 8864—71	2.2, 3.2	ГОСТ 29227—91	2.2, 3.2, 4.2

4. Ограничение срока действия снято Постановлением Госстандарта СССР от 2121

gost.e-ecolog.ru

5. ИЗДАНИЕ с Изменением № 1, утвержденным в декабре 1984 г. (ИУС 3—85)