МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33400— 2015

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩЕЙ ОПАСНОСТЬ ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Определение комплексообразования в воде полярографическим методом

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

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 Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 339 «Безопасность сырья, материалов и веществ» на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии международного документа, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 22 июля 2015 г. № 78-П)

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

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 октября 2015 г. № 1532-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33400—2015 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 сентября 2016 г.

5 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному документу OECD, Test No. 108:1981 «Комплексообразование в воде (полярографический метод)» («Complex formation ability in water (Polarographic method)», MOD) путем изменения структуры. Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного документа приведено в дополнительном приложении ДА.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного документа для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5 (подраздел 3.6)

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

7 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Май 2019 г.

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»

© Стандартинформ, оформление, 2016, 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 Термины и определения . . . 1
3 Общие сведения . . . 1
4 Принцип метода . . . 2
5 Достоверность испытания . . . 2
6 Стандартные вещества . . . 3
7 Процедура испытания . . . 3
8 Проведение испытания . . . 3
9 Данные и отчет о проведении испытания . . . 4
Приложение ДА (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структуроой примененного в нем международного документа . . . 5
Библиография . . . 6

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩЕЙ ОПАСНОСТЬ ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Определение комплексообразования в воде полярографическим методом

Test methods of chemicals of environmental hazard. Determination of the complex formation ability in water (polarographic method)

Дата введения — 2016—09—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает полярографический метод определения комплексообразования в воде.

1.2 Представленный метод основан на согласованном методе полярографии и может применяться только для чистых веществ, растворимость которых в воде выше 10^{-5} *М*.

1.3 Представленный метод не может использоваться для исследований комплексных соединений ртути.

2 Термины и определения

В настоящем стандарте применен следующий термин с соответствующим определением:

2.1 **потенциал полуволны $E_{1/2}$** (half-wave potential): Потенциал в точке полярографической волны, при котором сила тока равна половине диффузионного тока.

3 Общие сведения

3.1 Способность новых химических веществ к образованию растворимых комплексов с металлами приводит к повышению доступности металлов для пищевых цепей. В иных случаях, например при попадании в нерастворимые отложения, металлы становятся недоступными. Способность к комплексообразованию имеет очень большое значение для таких металлов, как кадмий, медь, кобальт, хром, свинец и цинк, и может оцениваться с помощью полярографических методов, позволяющих определить константы устойчивости некоторых комплексных соединений.

3.2 Полярографический метод применяется для веществ с растворимостью в воде выше 10^{-5} *М*. Прямое измерение сдвига потенциала полуволны $E_{1/2}$ осуществляется при условии обратимой реакции на ртутном капельном электроде. С соответствующими модификациями испытание может проводиться также для необратимых процессов [6].

3.3 Два или более ионов могут быть определены последовательно, если их потенциалы полуволн различаются не менее чем на 0,4 В для одновалентных ионов и 0,2 В для двухвалентных ионов, при условии, что концентрации ионов примерно равны.

3.4 В случае если вещество образует несколько комплексов с ионом металла, то определение констант устойчивости промежуточных соединений также возможно, но, как правило, не является необходимым для оценки опасности для окружающей среды. При работе с сильными комплексообразователями следует соблюдать осторожность для предупреждения перегрузки системы (т. е. ситуации, когда не все металлы находятся в форме комплексов).

Издание официальное

3.5 Исследуемые показатели и единицы измерения

3.5.1 Потенциал E ртутного капельного электрода определяется по соотношению

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M_a]}{[M_s]}, \quad (1)$$

где E^0 — стандартный потенциал электродов;

R — газовая постоянная;

T — абсолютная температура;

n — число электронов, участвующих в электродном процессе;

F — константа Фарадея;

M_a и M_s — концентрации простых металлов в амальгаме и на поверхности электрода соответственно.

Соотношение (1) предполагает, что коэффициенты диффузии свободных ионов металлов и комплексов являются равными.

3.5.2 Константа устойчивости (константа комплексообразования) в реакции комплексообразования

$$M^n + pX^b \rightarrow MX_p(n - pb)^+ \quad (2)$$

определяется как

$$K = \frac{\left[MX_p(n - pb)^+\right]}{\left[M^{n+}\right]\left[X^{b-}\right]p}, \quad (3)$$

где p — координационное число.

Константа устойчивости зависит от температуры и коэффициента диффузии.

3.5.3 Комбинируя приведенные выше соотношения (1) и (3), получают следующую зависимость, действительную для обратимого восстановления комплексных соединений при 25 °С:

$$E_{1/2} = E_m - \frac{0{,}0591}{n} \log K[X]^p, \quad (4)$$

где $E_{1/2}$ — потенциал полуволны комплексного соединения;

E_m — потенциал полуволны иона металла в отсутствие комплексообразователей;

X — концентрация исследуемого вещества.

3.5.4 Единицей измерения потенциала полуволны $E_{1/2}$ в системе СИ является вольт, В.

4 Принцип метода

Метод основан на том, что потенциалы восстановления ионов металлов в результате комплексообразования сдвигаются, как правило, в отрицательную сторону. Положительный сдвиг происходит, только если в растворе присутствует ион другого металла, который способен связывать избыток комплексообразующего агента. Потенциал в точке полярографической волны, при котором сила тока равна половине диффузионного тока, называется потенциалом полуволны $E_{1/2}$. Данный параметр является характерной константой для ионов каждого металла.

Степень сдвига $E_{1/2}$ в присутствии комплексообразующего агента зависит от концентрации комплексообразователя, а также от стабильности комплекса. Измерение $E_{1/2}$ как функции концентрации вещества позволяет определить формулы и вычислить константы устойчивости некоторых комплексов металлов. Предполагается, что сдвиг $E_{1/2}$ происходит полностью за счет комплексообразования без участия диффузионного потенциала.

5 Достоверность испытания

5.1 Воспроизводимость

В стандартных условиях (особенно при работе с ионами металла в диапазоне концентраций от 10^{-3} до 10^{-4} M) воспроизводимость метода составляет ± 2 %. Температурный коэффициент составляет примерно 1,5 %—2,0 % на 1 °С. Следовательно, для точного измерения требуется контроль температуры с точностью до ± 0,2 °С.

5.2 Чувствительность

Чувствительность зависит от конкретной процедуры испытания. Как правило, метод позволяет определять концентрации ионов металлов ниже 10^{-5} *М*.

5.3 Специфичность

Метод может использоваться для веществ, способных образовывать стабильные водные растворы при концентрациях выше 10^{-5} *М*.

5.4 Возможность стандартизации

Метод может быть стандартизирован.

5.5 Возможность автоматизации

Возможность автоматизации не оценивалась.

6 Стандартные вещества

6.1 Использование стандартных веществ во всех случаях при испытании нового вещества не требуется. Использование стандартных веществ необходимо для периодической калибровки метода и возможности сопоставления результатов в случае применения других методов.

6.2 В качестве стандартных веществ рекомендуется использовать следующие вещества:

- этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА);
- нитрилоуксусную кислоту;
- тиогликолевую кислоту;
- о-нитрофенол.

7 Процедура испытания

7.1 Подготовка оборудования

Подробное описание полярографов представлено в [1]—[8].

7.2 Условия испытания

7.2.1 Используемая в капельном электроде ртуть должна быть технически чистой, прошедшей двойную перегонку. Перед использованием ртуть необходимо отфильтровать.

7.2.2 В тестируемый раствор добавляют необходимое количество буферного раствора [4]. За 10—15 мин до определения потенциальной кривой токового электрода необходимо проводить дезоксигенацию тестируемого раствора, используя азот высокой чистоты.

7.2.3 Тестируют как минимум четыре известные концентрации исследуемого химического вещества с известными концентрациями ионов металлов. Тестируемые растворы в целях удобства готовят непосредственно в кювете полярографа с помощью точной бюретки. Концентрация тестируемого вещества в растворе должна не менее чем в 25 раз превышать концентрацию ионов металла с тем, чтобы концентрация тестируемого вещества на поверхности электродов была фактически равна его концентрации в основном объеме раствора. Силу тока измеряют при приложенной разности потенциалов в диапазоне от минус 0,2 В до минус 1,0 В.

7.2.4 Для детектирования комплексов, образование которых происходит медленно, необходимо первоначально выдерживать тестируемые растворы в атмосфере азота в течение минимум 24 ч и для подтверждения окончания комплексообразования на момент основного испытания проводить предварительное тестирование достаточного количества проб.

7.2.5 Следует внимательно оценить необходимость применения буферных растворов и поверхностно-активных веществ для подавления полярографических максимумов в целях предупреждения нежелательного влияния на контролируемый химической реакцией ток, а также на наклон полярографической волны.

8 Проведение испытания

Испытание проводят при температуре (25 ± 0,2) °С. Описание проведения испытания представлено в [1]—[8].

9 Данные и отчет о проведении испытания

9.1 Обработка результатов

Константа устойчивости K определяется экстраполяцией графика зависимости потенциала полуволны $E_{1/2}$ от $\log[X]^p$ к значению $X = 1,0$ M. Если график зависимости представляет собой прямую (наклон которой, следовательно, составляет $0,0591/n$), то предполагается образование комплекса 1:1. Образование гладких кривых может быть вызвано необратимой реакцией или образованием двух или более комплексов, находящихся в равновесии друг с другом. В последнем случае для постадийного расчета констант комплексообразования необходимо использовать метод де Форда и Хьюма [8].

9.2 Отчет о проведении испытания

Отчет о проведении испытания для каждого исследуемого металла должен содержать значение потенциала полуволны $E_{1/2}$, координационное число p и значение общей константы устойчивости.

Кроме того, в отчете о проведении испытания следует указать:

- тип поляризуемого микроэлектрода, тип стандартного электрода и, в случае использования ртутного капельного электрода, скорость потока в миллиграммах в секунду и время капания;
- использование ИК-коррекции;
- использование подавителей максимумов;
- поддерживающий электролит;
- буферный раствор;
- температуру, при которой проводилось измерение;
- общую ионную силу тестируемого раствора;
- используемую процедуру испытания (метод с пилотным ионом, метод добавок или т. п.);
- технические трудности, возникавшие при проведении испытания;
- оценку точности;
- используемый полярографический метод (например, DC-, AC-полярография, полярография с однократной разверткой, радиочастотная полярография или квадратно-волновая полярография).

9.3 Интерпретация и оценка результатов

9.3.1 Установленные константы устойчивости новых веществ сравнивают с приведенными в литературе значениями констант устойчивости стандартных веществ (раздел 6) и, следовательно, используют для оценки силы их комплексообразующей способности.

9.3.2 Испытание имеет физический смысл, если

a) значение константы устойчивости является положительным и

b) стандартная ошибка меньше, чем полученное значение константы (в качестве критерия используется t-тест).

9.3.3 Если данные не являются статистически значимыми, то следует использовать методы, основанные на других физико-химических принципах, такие как спектрофотометрия или спектроскопия ядерно-магнитного резонанса.

Приложение ДА
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структуроой примененного в нем международного документа

Таблица ДА.1

Структура настоящего стандарта	Структура международного документа
Раздел 1	Раздел 1
—	Раздел 2
Раздел 2	Приложение А
Раздел 3	
Раздел 4	
Раздел 5	
Раздел 6	Приложение В
Раздел 7	
Раздел 8	Раздел 3
Библиография	Раздел 4

Библиография

[1] A.I. Vogel and J. Basset, Vogel's Textbook of Qualitative Inorganic Analysis, Chapter XIX, 4th Ed., Wiley, New York (1978) [А.И. Фогель и Д. Бассет. Учебное пособие «Качественный неорганический анализ», глава XIX, 4-е изд., М., Нью- Йорк (1978)]

[2] D.R. Crow, J.V. Westwood, «The Study of Complexed Metal Ions by Polarpgraphic Methods», Quart. Rev., 19, 51 (1965) [Д.Р. Кроу, Д.Ж. Вествуд. «Изучение комплексных соединений металлов полярографическим методом». Кварт. откр., 19, 51 (1965)]

[3] H. Irving «The Stability of metal Complexes and their Measurement Polagraphically», in Advances in Polarography — Proccedings of the 2nd International Congress, I.S.Langmuir (ed.), Pergamon Press (1960) (Х. Ирвинг. «Стабильность комплексов металлов и их измерения полярографией» Достижения в полярографии — 2-й Международный конгресс (ред.), Пергамон Пресс (1960)

[4] D.D. Perrin, B. Dempsey, Buffer for pH and Metal Ion Controls, Chapman and Hall, London (1974)

[5] «Stability Constants of Metal-ion Complexes», Part B: Organic Ligands, Compiled by D.D. Perrin, IUPAC Publication on Chemical Data Series, No. 22, Pergamon Press (1979)

[6] B. Grabaric, M. Tkalcec, I. Piljac, I. Filipovic, V. Simeon «Numerical Evaluation of Complex Stability Constants for Polarographic Data for Quasi-Reversible Processes», Anal. C him. Acta, 74, 147, (1975)

[7] I. Piljac, B. Grabaric, I. Filipovic, «Improved Technique for Determination of Stability C onstants by Polarographic Method», J.Electroanal. C hem. Interfacial Electrochem., 42, 433 (1973) [И. Филипович. «Улучшенная методика определения стабильности полярографическим методом», 42, 433 (1973)]

[8] D.D. De Ford, D.N. Hume, «The Determination of Consecutive Formation Constants of Complex Ions from Polarographic Data», J. Amer. Chem. Soc., 73, 532 1 (1951) [Д.Д. Де Форд, Д. Н. Хьюм. «Определение последовательности образование постоянных комплексных ионов из полярографических данных», Ю. Амер. хим. соц., 73, 532 1 (1951)]

УДК 658.382.3:006.354 МКС 13.020.01

Ключевые слова: методы испытаний, химическая продукция, определение, комплексообразование, вода, полярографический метод

Редактор *Е.И. Мосур*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.Р. Ароян*
Компьютерная верстка *Ю.В. Поповой*

Сдано в набор 14.05.2019. Подписано в печать 15.07.2019. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,00.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
www.jurisizdat.ru gost.e-ecolog.ru

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

gost.e-ecolog.ru