ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

Суунун сапаты

КОБАЛЬТТЫ, НИКЕЛДИ, ЖЕЗДИ, ЦИНКТИ, КАДМИЙДИ ЖАНА КОРГОШУНДУ АНЫКТОО

Жалындуу атомдук абсорбциондук спектрдик метрикалык ыкмалар

Качество воды

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА. НИКЕЛЯ. МЕДИ. ЦИНКА, КАДМИЯ И СВИНЦА

Пламенные атомно-абсорбционные спектрометрические методы

Издание официальное

Кыргызстандарт

Бишкек

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН техническим комитетом ИСО/ТК 147 «Качество воды»

ВНЕСЕН Государственной инспекцией по стандартизации и метрологии при Правительстве Кыргызской Республики (Кыргызстандарт)

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Кыргызстандарта от 10 мая 2001г. № 49-СТ

3 Настоящий стандарт является полным аутентичным текстом международного стандарта ИСО 8288-86 Качество воды. Определение кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца. Пламенные атомно-абсорбционные спектрометрические методы

4 ВВЕДЕН впервые

© Кыргызстандарт, 2001

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Кыргызстандарта

Содержание

1 Назначение… 1

2 Область определения 1

Раздел 1. Метод А. Прямое определение методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией 3

3 Принцип метода 3

4 Реактивы 3

5 Приборы 3

6 Отбор и хранение проб 4

7 Ход определения 4

8 Выражение результатов 5

9 Отчет об определении 6

Раздел 2. Метод В. Определение методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией после хелатирования (АПДК) и экстрагирования (МИБК) 6

10 Принцип 6

11 Реактивы 6

12 Приборы 7

13 Отбор и хранение проб 7

14 Ход определения 7

15 Выражение результатов 8

16 Отчет об определении 9

Раздел 3. Метод С. Определение пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией после хелатирования (ГМА - ГМДК) и экстрагирование (ДИПК-ксиленом) 9

17 Принцип 9

18 Реактивы 10

19 Приборы 10

20 Отбор и хранение проб 11

21 Ход определения 11

22 Выражение результатов 12

23 Отчет об определении 13

Приложение А Предварительная обработка проб при определении общего содержания металлов 14

Приложение Б Проверка полноты экстрагирования (Метод С) 15

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

Суунун сапаты

КОБАЛЬТТЫ, НИКЕЛДИ, ЖЕЗДИ, ЦИНКТИ, КАДМИЙДИ ЖАНА КОРГОШУНДУ АНЫКТОО

Жалындуу атомдук абсорбциондук спектрдик метрикалык ыкмалар

Качество воды

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА. НИКЕЛЯ. МЕДИ. ЦИНКА, КАДМИЯ И СВИНЦА

Пламенные атомно-абсорбционные спектрометрические методы

Water quality

DETERMINATION OF COBALT, NIKEL, COPPER, ZINK, CADMIUM AND LEAD

Flame atomic absorption spectrometric methods

Дата введения 2001-08-01

1 Назначение

Настоящий международный стандарт устанавливает три метода определения кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца в воде пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией.

Раздел 1. Метод А. Прямое определение пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией.

Раздел 2. Метод В. Определение методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией после хелатирования (АЦДК) и экстрагирования (МИБК).

Раздел 3. Метод С. Определение пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией после хелатирования (ГМА-ГМДК) и экстрагирования (ДИПК-ксиленом).

2 Область определения

2.1 Метод А применяется, когда концентрации анализируемых элементов сравнительно высоки и нет мешающих влияний.

Когда пробы имеют комплексную или неизвестную природу или содержат высокие концентрации растворенных минеральных веществ (рассолы или солоноватые воды), метод А не применяется и следует применять методы В и С.

Издание официальное

Концентрации элементов, которые могут быть определены методом А, могут изменяться в зависимости от характеристик атомно-абсорбционного спектрометра, обычно применяемого в диапазонах, указанных в таблице 1.

Таблица 1 Определяемые концентрации (Метод А)

Определяемый элемент	Диапазон определения, мг/дм^3
Кобальт	0,1-10
Никель	0,1-10
Медь	0,05-6
Цинк	0,05-2
Кадмий	0,02-2
Свинец	0,2-10

Если концентрации выше верхних пределов, указанных в табл.1, пробу следует разбавить перед анализом.

2.2 Методы В и С применяются когда концентрации элементов в анализируемой пробе (или в разбавленной пробе) превышают , 0,5 мкг/дм^3.

2.2.1 Метод В

Концентрации элементов, которые могут определяться методом В, изменяются в зависимости от характеристик используемого атомно-абсорбционного спектрометра. Обычно они находятся в диапазонах, указанных в таблице 2.

Таблица 2 Определяемые диапазоны (Метод В)

Определяемый элемент	Диапазон определения, мг/дм^3
Кобальт	1 -200
Никель	1 -200
Медь	1 -200
Цинк	0,5-50
Кадмий	0.5-50
Свинец	5 -200

2.2.2 Метод С

При объемном соотношении анализируемого раствора к экстракционному раствору 20 : 1, как показано в п. 2.2.1 концентрации элементов, определяемых методом С, изменяются, как показано в таблице 3.

Таблица 3 Определяемые диапазоны (Метод С)

Определяемый элемент	Диапазон определения, мг/дм^3
Кобальт	0,5-100
Никель	0,5-100
Медь	0,5-100
Цинк	0,2-50
Кадмий	0,2-50
Свинец	2 -200

Более низкие концентрации можно определять, взяв более высокое соотношение анализируемой порции к экстракционному раствору. Возможно объемное соотношение 50 : 1, так как смесь органического растворителя очень слабо растворима в воде.

При использовании метода С разделение водной и органической фазы осуществляется быстрее. Хелаты металлов, особенно хелат кадмия, более устойчивы в смеси органического растворителя.

Примечания

1 При определении общего содержания металлов необходимо предварительно обработать пробу до анализа (для примера см. приложение А).

2 Методы В и С применяются, когда ХПК проб (или разбавленных проб) выше 500 мг/дм^3

Раздел 1. Метод А. Прямое определение методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией

3 Принцип метода

Аспирация в пламя атомно-абсорбционного спектрометра анализируемой порции подкисленного фильтрата или пробы (разбавленной пробы).

Прямое определение концентрации каждого элемента по величине удельной абсорбции каждого элемента при использовании спектрометра в сочетании с системой постоянной фоновой корректировки или, в отсутствии такой системы, после введения поправки на коэффициент неудельной абсорбции.

4 Реактивы

Все используемые реактивы должны быть известного аналитического качества, чтобы их применение не влияло на точность определения. Используемая вода должна быть деионизированной или дистиллированной, не содержащей обнаруживаемой концентрации определяемых металлов при холостом определении.

4.1 Азотная кислота ρ = 1,4 г/см^3.

4.2 Азотная кислота с (HNO_3) = 1,5 моль/дм^3. Добавляют 100 см^3 азотной кислоты (п.4.1) к 600 см^3 воды и разбавляют водой до 1000 см^3.

4.3 Азотная кислота, с (HNO_3) = 0,08 моль/дм^3. Добавляют 1 см^3 HNO_3 - (п. 4.1) к 400 см^3 воды и разбавляют водой до 500 см^3.

4.4 Металлы, стандартные растворы, содержащие 1,000 г/дм^3 металла.

Для каждого определяемого элемента взвешивают 1,000 г чистого металла и разбавляют его азотной кислотой (п. 4.1), нагревая до полного растворения. Дают остыть и переливают каждый раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Для приготовления стандартного раствора разрешается использовать соли металлов точно известного состава.

Хранить каждый стандартный раствор в полиэтиленовых или боросиликатных склянках.

1 см^3 каждого из этих стандартных растворов содержит 1,00 мг соответствующего металла.

5 Приборы

Обычное лабораторное оборудование и оборудование, указанное ниже.

Атомно-абсорбционный спектрометр с полой катодной лампой для соответствующих металлов или безэлектродной разрядной лампой с соответствующим устройством для корректировки коэффициента неудельной абсорбции и с форсуночной горелкой, работающей на ацетилено-воздушной смеси.

При настройке аппаратуры следуют инструкциям изготовителя.

Примечание по очистке стеклянной посуды.

Вою стеклянную посуду следует тщательно промывать азотной кислотой (п. 4.2), а затем ополаскивать водой.

6 Отбор и хранение проб

6.1 Для отбора проб используются склянки из полиэтилена или боросиликатного стекла предварительно промытые азотной кислотой (п.4.2), а затем ополоснутые водой.

6.2 При определении металлов в общем пробы сразу после отбора обрабатываются азотной кислотой (п.4.1) для получения pH 1-2 (обычно достаточно добавления 12 $см^3$ кислоты на 1 $дм^3$ пробы), Измеряют добавленное количество кислоты и используют такой же объем при приготовлении холостой пробы (п.7.2).

Если необходимо определить только растворенные металлы, то стараются сразу после отбора пробы отфильтровать ее через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, который перед фильтрацией подкисляют азотной кислотой (п.4.2), а затем омачивают водой.

7 Ход определения

7.1 Анализируемая порция

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают анализируемую порцию подкисленной пробы (см. п.6.2), содержащую 0,2-1 мг металла (для установления анализируемых пределов каждого элемента см. таблица 1). Доводят до метки водой.

7.2 Холостое определение

Проводят холостое определение параллельно с основным определением тем же методом, используя те же количества реактивов, что и при отборе проб и определении, но заменив анализируемую порцию водой.

7.3 Приготовление серий градировочных растворов. Перед каждой серией определений готовят для каждого стандартного раствора (п.4.4) не менее 4 градировочных растворов, охватывающих диапазон определяемых концентраций для каждого элемента.

Эти градировочные растворы готовят разбавлением стандартных растворов (п. 4.4) азотной кислотой (п. 4.3).

7.4 Градуировка и определение

Выполняют процедуру, аналогичную той, которую используют при определении каждого металла. До проведения спектрометрических определений настраивают спектрометр по инструкциям изготовителя при аспирации градировочных растворов (п.7.3) определяемых металлов, используя информацию, помещенную в таблице 4. Оптимизируют аспирацию и состояние пламени (скорость всасывания, вид пламени, положение оптического луча в пламени). Настраивают отклик прибора на нулевую абсорбцию водой.

Таблица 4 Условия спектрометрического определения

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Вид пламени
Кобальт	240,7	Воздушно-ацетиленовое
Никель	232,0	Окислительное воздушно- ацетиленовое
Медь	324,7	Окислительное воздушно- ацетиленовое
Цинк	213,8	Воздушно-ацетиленовое
Кадмий	228,8	Воздушно-ацетиленовое
Свинец	283,3	Воздушно-ацетиленовое
	217,0	

Для каждого определяемого металла аспирируют серию градировочных растворов (п.7.3), а в качестве нулевого - холостой раствор (п.7.2). Строят график зависимости содержания металлов в мг/дм^3 градировочных растворов на оси абсцисс и соответствующих значений величины абсорбции на оси ординат.

Рекомендуется проверять градировочный график путем измерения величины абсорбции градировочного раствора через каждые 5 проб.

Аспирируют анализируемую порцию (п.7.1) в пламя горелки. Измеряют абсорбцию определяемого металла и после каждого измерения аспирируют в пламя азотную кислоту (п. 4.3) для промывания форсунки.

Примечание по поправке на неудельную абсорбцию. Если используют спектрометр, не снабженный системой фоновой поправки, автоматически выдающей сигнал, соответствующий величине удельной абсорбции А определяемого металла, необходимо измерить коэффициент неудельного поглощения A_0. Для этого поступают следующим образом.

Выбирают спектральную линию рядом с линией определяемого металла, чтобы разность между длинами волн этих спектральных линий не превышала 1 нм.

Используют спектральную линию газа, содержащегося в полой катодной лампе (аргон или неон), или спектральную линию, излучаемую циркониевой или дейтериевой полой катодной лампой (см. таблицу 5).

Измеряют абсорбцию (A_0), соответствующую этой спектральной линии при аспирации анализируемой порции.

Рассчитывают величину абсорбции по формуле

$$A = A_1 - A_0,$$

где A_1 - общая абсорбция при длине волны анализа.

Состояние пламени и энергия ламп должны оставаться неизменными при измерении величин абсорбции A_1 и A_0.

Таблица 5 Данные для определения неудельной абсорбции

Определяемый элемент	Длина волны при измерении A_1, нм	Длина волны при измерении A_0, нм	
Кобальт	240,72	241	(Д)
Никель	232,00	232	(Д)
Медь	324,75	325	(Zr)
Цинк	213,86	214	(Д)
Кадмий	228,80	229	(Д)
Свинец	283,30	283,7	(Zr)

7.5 Проверочный анализ

Для обнаружения любого матричного эффекта следует проводить проверочные анализы. Для этого применяют метод стандартных добавок.

При наличии матричного эффекта данный метод применять нельзя: используют метод В и С или учитывают результаты, полученные методом стандартных добавок.

8 Выражение результатов

Путем сравнения с калибровочным графиком определяют для каждого металла концентрации, соответствующие величинам абсорбции анализируемой порции (п.7.4) и холостой пробы (п.7.2).

Для каждого определяемого металла концентрацию, выраженную в мг/дм^3, определяют по формуле:

$$(Q_t - Q_b) \times \frac{100}{V}$$

где Q_t - концентрация металла, соответствующая величине абсорбции анализируемой порции, мг/дм^3; Q_b - концентрация металла, соответствующая величине абсорбции холостой пробы, мг/дм^3; V - объем подкисленной пробы, отобранный для анализа (см. п.7.1), см^3.

9 Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:
ссылку на данный международный стандарт;
ссылку на используемый метод;
полную идентификацию пробы;
результаты определения;
любые детали, не отмеченные в этом стандарте, или факторы, которые могут повлиять на результаты.

Раздел 2. Метод В. Определение методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией после хелатирования (АПДК) и экстрагирования (МИБК)

10 Принцип

Формирование комплекса определяемых металлов с 1-пирроли-диндитиокарбаматом аммония (АПДК) и экстракция при pH 2,5 метил-изобутилкетоном (МИБК).

Определение металлов в их органической фазе пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией.

11 Реактивы

См. п. 4.

11.1 Азотная кислота, ρ = 1.4 г/см^3.

11.2 Гидрооксид натрия, с ($NaOH$) = 2,5 моль/дм^3. Осторожно растворяют 100 г гидрооксида натрия в воде и разбавляют до 1 дм^3.

11.3 Соляная кислота, с (HCl) = 0,3 моль/дм^3. Осторожно перемешивают 25 см^3 концентрированной соляной кислоты (ρ = 1,19 г/см^3) с водой и разбавляют до 1 дм^3.

11.4 Метил-изобутилкетон (МИБК)[1].

11.5 Аммоний-1-пирролидиндитиокарбамат (АДДК)[2], 20 г/дм^3 раствор.

Растворяют 2,0 г АПДК в воде. Доводят объем до 100 см^3 водой, перемешивают. Если есть осадок, раствор фильтруют. Если раствор окрашен, очищают его поэтапным экстрагированием о МИБК (п.11.4) до обесцвечивания.

Готовят свежий раствор для каждой серии проб.

11.6 Бромфеноловый синий, раствор индикатора. Растворяют 1 г бромфенолового синего в 1 дм^3 50%-ного раствора этанола.

11.7 Металлы, стандартные растворы, содержащие 1,000 г/дм^3 анализируемого металла. См. п.4.4.

[1] 4-метил-2-пентанол
[2] Аммоний - пирролидинокарбодитиоат

12 Приборы

См. п.5.

13 Отбор и хранение проб

См. п.6.

14 Ход определения

14.1 Анализируемая порция

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают анализируемую порцию подкисленной пробы, содержащую 5-20 мкг определяемого металла. Доводят объем до метки водой.

14.2 Хелатирование и экстрагирование

Помещают анализируемую порцию (п. 14.1) и 100 см^3 каждого градировочного раствора (п. 14.4) в ряд делительных воронок вместимостью 250 см^3 с политетрафлуороэтиленовыми (ПТФЭ) кранами.

Добавляют в каждую воронку 2-3 капли индикатора бромфенолового синего (п.11.6) и гидрооксида натрия до появления синего цвета.

Перемешивая, добавляют по капле соляную кислоту (п.11.3) до исчезновения синей окраски. Затем добавляют избыток 2 ом^3 соляной кислоты (п.11.3). Значение pH будет 2,3-2,5.

Добавляют 5 см^3 АПДК (п.11.5), перемешивают и добавляют 10 см^3 МИБК (п.11.4). Сильно встряхивают в течение 2 мин; pH будет около 2,8.

Дают смеси отстояться не менее 1 ч без воздействия света и тепла в закрытой воронке. Время отстаивания должно быть одинаковым для всех растворов. Отбирают органический слой, принимая меры предосторожности, чтобы ни капли воды не попало.

Примечания

1 Вместо индикатора может использоваться pH-метр.

2 Период отстаивания можно продлить, если это происходит в темноте при температуре около 5°C. В этом случае органическую фазу можно и не центрифугировать.

14.3 Холостое определение

Холостое определение проводят параллельно с основным определением по той же методике (п. 14.2), используя те же количества всех реактивов, что и при отборе, хелатировании и экстракции исследуемой пробы, но заменив ее водой.

14.4 Приготовление серии градировочных растворов

Перед использованием каждый стандартный раствор, соответствующий определяемым элементам, разбавляют водой[1], чтобы получить разбавленные растворы, содержащие 10 мг/дм^3 этих элементов.

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 5 см^3 каждого из растворов цинка и кадмия, содержащих 10 мг/дм^3 соответствующего металла; 20 см^3 каждого из растворов меди, кобальта, никеля и свинца, содержащих 10 мг/дм^3 соответствующего металла; 0,5 см^3 азотной кислоты (п.11.1).

Водой доводят объем до метки. Это раствор S. Готовят не менее 4 градировочных растворов, разбавив раствор S водой, чтобы охватить следующие диапазоны концентраций;

для цинка и кадмия 0-50 мкг/дм^3;

---

[1] - Когда проводят определение металлов в морской воде или других водах, имеющих высокое содержание хлорида натрия, градировочный и холостой растворы готовят, используя воду, содержащую такое же количество хлорида натрия, как и анализируемая вода.

для меди, кобальта, никеля, свинца 0-20 мкг/дм^3.

Каждый градировочный раствор подкисляют, добавляя то же количество азотной кислоты (п.11.1), что и при консервации проб (п.6.2). Добавленный объем будет таким же, как и в пробах и градировочных растворах.

14.5 Градуировка и определение

Применяют следующую методику для каждого определяемого металла. Перед проведением спектрометрических измерений настраивают спектрометр по инструкции изготовителя, аспирируя в пламя горелки органический экстракт (п. 14.2) градировочного раствора определяемого металла. Используют информацию, помещенную в таблице 4, оптимизируют аспирацию и состояние пламени, как указано в п.7.4. Настраивают отклик прибора на нулевую абсорбцию с помощью МИБК (п.11.4).

Для каждого определяемого металла аспирируют ряд органических экстрактов градировочных растворов. Строят график зависимости содержания металлов в мг/дм^3 градировочных растворов на оси абсцисс и соответствующие значения величины абсорбции на оси ординат. Рекомендуется проверять градировочный график, например, при измерении величины абсорбции градировочного раствора, каждых пяти проб.

Аспирируют органический экстракт анализируемой порции. Измеряют величину абсорбции определяемого металла и после измерения аспирируют МИБК, чтобы промыть форсунку.

Примечание - Очень важно защитить органические растворы от тепла и света, так как комплексы кобальта, меди, цинка и, особенно, кадмия не устойчивы в МИБК; кадмий должен измеряться сразу. Другие металлы можно хранить несколько часов.

15 Выражение результатов

15.1 Расчет

Путем сравнения с градировочным графиком определяют для каждого металла концентрации, соответствующие величине абсорбции анализируемой порции и холостой пробы.

Для каждого определяемого металла концентрацию, выраженную в мкг/дм^3, определяют по формуле:

$$(Q_t - Q_b) \times \frac{100}{V}$$

где Q_t - концентрация металла, соответствующая величине абсорбции анализируемой порции, мг/дм^3; Q_b - концентрация металла, соответствующая величине абсорбции холостой пробы, мг/дм^3; V - объем подкисленной пробы, отобранный для анализа, см^3.

15.2 Точность

Для сравнения сходимости и воспроизводимости двух методов с экстрагированием (метод В и С) в 1981 г. был организован межлабораторный эксперимент.

Состав двух анализируемых проб приведен в таблице 6.

Таблица 6 Состав проб в межлабораторном эксперименте

Определяемый элемент	Проба L (низкое содержание), мгк/дм^3	Проба H (высокое содержание), мгк/дм^3
Свинец	20	100
Кадмий	4	30
Медь	6	40
Кобальт	5	120
Никель	10	100

Статический анализ результатов по ИСО 5725 приведен в таблице7.

Таблица 7 Статистические данные межлабораторного эксперимента

Металл	Свинец		Кадмий		Медь		Кобальт		Никель	
Уровень	L	H	L	H	L	H	L	H	L	H
Число участвующих лабораторий	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
Число лабораторий, оставленных после статистической обработки	14	12	11	13	12	14	13	14	14	14
Значение, мкг/дм^3	19,7	96	4	30,2	5,7	40,6	5,1	121,3	10,7	103,2
Сходимость										
Стандартное отклонение σ_r	1,5	2,6	0,1	0,7	0,2	1,7	0,4	1,9	0,4	2,3
Относительное стандартное отклонение. %	7,6	2,7	2,5	2,3	3,5	4,2	7,8	1,6	3,7	2,2
Величина сходимости r (=2,83 σ_r)	4,24	7,36	0,28	1,98	0,57	4,8	1,13	5,38	1,13	6,51
Воспроизводимость										
Стандартное отклонение, σ_R	3,2	5,3	0,3	1,3	0,7	5,9	1,4	7,6	1,4	16,2
Относительное стандартное отклонение, %	16,2	5,5	7,5	4,3	12,3	14,5	27,5	6,3	13,1	15,7
Величина воспроизводимости R (=2,83 σ_R)	9,05	15	0,85	3,68	1,98	16,7	3,96	21,51	3,96	45,85

15.3 Мешающие влияния

Другие вещества, присутствующие в концентрациях не более 5 мг/дм^3. обычно не вызывают мешающих влияний.

16 Отчет об определении

См. п.9.

Раздел 3. Метод С. Определение пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией после хелатирования (ГМА - ГМДК) и экстрагирование (ДИПК-ксиленом)

17 Принцип

Формирование комплекса между металлами и гексаметилен-аммонием-гексаметиленэдитиокарбаматом (ГМА-ГМДК) и экстракция диизо-пропилкетоном-ксиленом в буферной среде при pH 2-4.

Определение металлов в их органической фазе пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией.

18 Реактивы

См. п. 4.

18.1 Азотная кислота, $\rho = 1{,}4$ г/см^3.

18.2 Гексаметилен-аммоний-гексаметилендитиокарбамат (ГМА-ГМДК)[1]

В раствор 224 см^3 дистиллированного (при температуре 136-139°С) гексаметилен имина в 300 см^3 ксилена, охлажденного на ледяной бане, добавляют в течение 30 мин при постоянном помешевании и охлаждении 60 см^3 дистиллированного при температуре 46,2°С бисульфида углерода.

Продолжают охлаждать и помешивать в течение 1 ч. Раствор фильтруют и отделяют белый хлопьевидный осадок. Промывают его три раза диэтилен эфиром и высушивают между двумя фильтровальными бумагами.

18.3 ГМА-ГМДК, 6,8 г/дм^3 экстракционный раствор. Растворяют в сухой мерной колбе вместимостью 250 см^3 1,7 г ГМА-ГМДК (п. 18.2) в 7,5 см^3 ксилена. Медленно нагревая, доводят до метки диизопропилкетоном[2] (ДИПК), дистиллированного при температуре 124,5°С. Этот раствор стабилен в течение недели, если его хранить при 5°С без воздействия света.

18.4 ГМА-ГМДК, 5,5 г/дм^3 раствор в метаноле. В сухой мерной колбе вместимостью 100 см^3 растворяют 5,5 г ГМА-ГМДК (п. 18.2) в метаноле, медленно нагревая. Охлаждают при комнатной температуре и доводят до метки метанолом.

18.5 Формиат, буферный раствор.

Растворяют 368 г муравьиной кислоты 98-100% (по массе) и 14 г моногидрата лимонной кислоты в 350 см^3 воды. Медленно добавляют при постоянном помешивании и охлаждении 243 г гидрооксида натрия. Добавляют 50 мг *m* - крезолсульфонфталеина (метакрезол пурпурный). Очищают этот раствор двумя последовательными экстракциями экстрагенным раствором (п. 18.3) при постоянном перемешивании.

18.6 Металлы, стандартные растворы, содержащие 1,000 г/дм^3 металла.

Растворяют 1,000 г каждого определяемого металла в азотной кислоте (п. 18.1), нагревая до полного растворения. Охлаждают и доводят объем до 1000 см^3 водой. Концентрация кислоты этого раствора должна быть приблизительно 0,1-0,5 моль/дм^3.

При приготовлении стандартных растворов можно использовать соли металлов точно известного состава.

18.7 Металлы, органический стандартный раствор, содержащий 50 мг/дм^3 металла.

В сухую мерную колбу вместимостью 100 см^3 наливают 5 см^3 водного стандартного раствора (п. 18.6). Добавляют 50 см^3 муравьиной кислоты 98-100 % (по массе) и 0,2-0,5 г моногидрата лимонной кислоты. Доводят объем диизопропилкетоном до метки.

19 Приборы

Аппаратура, описанная в п. 5 и

Микропипетки.

Микропипетки очищают и отмачивают их в азотной кислоте в течение нескольких часов. Температура не должна превышать 40 °С. Перед использованием промывают водой.

---

[1] Этот реактив изготавливается на заводе промышленно

[2] 2, 4-диметил-3-пентанол

20 Отбор и хранение проб

См. п. 6.

21 Ход определения

21.1 Анализируемая порция

Анализируемая порция подкисленной пробы (см. п. 6) обычно 400 $см^3$.

Другие объемы, дающие соотношение водной фазы к органической фазе до 50 : 1 (по объему) могут использоваться, когда необходимо получить большие или меньшие факторы обогащения.

21.2 Хелатирование и экстрагирование

Наливают анализируемую порцию (л. 21.1) в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$. Добавляют 20 $см^3$ формиатного буферного раствора (п. 18.5). Цвет индикатора будет чисто желтым. Если появляется красный цвет, добавляют 20 $см^3$ формиатного буферного раствора.

Добавляют 2,0 $см^3$ раствора ГМА-ШДК (п. 18.3) в метаноле (п. 18.4) встряхивают и дают отстояться 3-5 мин.

Добавляют 20,0 $см^3$ экстрагенного раствора (п. 18.3), встряхивают интенсивно колбу не менее 3 мин. Дают смеси отстояться 10-15 мин для лучшего разделения слоев. Затем осторожно добавляют воду, пока органический слой не окажется в горлышке колбы.

Если органический слой нужно держать более длительный период времени, отбирают его пипеткой, стараясь не соприкоснуться с водной фазой, и хранят в прохладном месте.

21.3 Холостое определение

Холостое определение проводят параллельно с основным определением, используя тот же метод (п. 21.2) и те же количества реактивов, как при отборе проб, хелатировании и экстрагировании, заменив анализируемую порцию азотной кислотой (п. 4.3).

21.4 Приготовление серий градировочных растворов

21.4.1 Водные растворы

Перед каждой серией определений готовят не менее 4 водных градировочных растворов, охватив диапазон определяемых концентраций.

Готовят эти градировочные растворы разбавлением водного стандартного раствора (п. 18.6) азотной кислотой (п. 4.3).

Примечание - Эти ряды водных стандартных растворов используются для оценки полноты экстрагирования. Лабораториям, не знакомым о экстрагированием, рекомендуется проверять полноту экстрагирования по методике, описанной в приложении В.

21.4.2 Органические растворы

Непосредственно перед использованием готовят 4 органических градировочных раствора, охватывающих диапазон определяемых концентраций.

Эти градировочные растворы готовят разбавлением органического стандартного раствора (п. 18.7) экстрагенным раствором (п. 18.3), используя сухую мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ и микропипетки.

21.5 Градуировка и определение

Данная методика может быть применена для каждого металла. До проведения спектрометрических измерений необходимо настроить спектрометр по инструкциям изготовителя, аспирируя один из градировочных органических растворов (п. 21.4.2) и используя информацию, приведенную в табл. 4. Оптимизируют аспирацию и состояние пламени, как описано в п.7 Л. Настраивают отклик прибора на нулевую величину абсорбции экстрагенным раствором. Для каждого определяемого металла аспирируют ряд органических градировочных растворов (п. 21.4.2). Строят график зависимости содержания металла (мкг/$дм^3$) органического градировочного раствора на оси абсцисс и соответствующего значения величины абсорбции на оси ординат.

Аспирируют органический экстракт анализируемой порции (п. 21.2).

Измеряют величину абсорбции определяемого металла. После каждого измерения промывают форсунку впрыскиванием метанола.

Если необходимо, делают поправку на неудельное поглощение (п. 7.4).

22 Выражение результатов

22.1 Расчет

Путем сравнения с градировочным графиком определяют для каждого металла концентрации, соответствующие величине абсорбции анализируемой порции и холостой пробы.

Для каждого определяемого металла концентрацию, выраженную в мкг/дм^3» определяют по формуле:

$$(Q_t - Q_b) \times \frac{20}{V},$$

где Q_t - концентрация металла, соответствующая величине абсорбции анализируемой порции, мкг/дм^3; Q_b - концентрация металла, соответствующая величине абсорбции холостой пробы, мкг/дм^3; V - объем подкисленной пробы, отобранный для анализа (см. п.21.1), см^3.

22.2 Сходимость и воспроизводимость

Международный межлабораторный эксперимент для сравнения сходимости и воспроизводимости 2-х методов о экстрагированием (методы В и С) был организован в 1981 г.

Состав двух анализированных проб приведен в табл. 6.

Статистический анализ результатов по ИСО 5725 приведен в таблице 8.

Таблица 8

Металл	Свинец		Кадмий		Медь		Кобальт		Никель	
Уровень	L	H	L	H	L	H	L	H	L	H
Число участвующих лабораторий	16	16	16	16	16	16	15	16	15	16
Число лабораторий, оставленных после статистической обработки	14	14	13	13	15	16	14	14	11	14
Значение, мкг/дм^3	20,3	97,7	4	29,8	6,4	41	5,8	115,8	10,9	100,2
Сходимость										
Стандартное отклонение σ_r	1,06	3,8	0,3	0,8	0,5	3,3	0,6	3,6	1,8	4,7
Относительное стандартное отклонение. %	5,2	3,9	7,5	2,7	7,8	8,0	10,3	3,1	16,5	4,7
Величина сходимости r (=2,83 σ_r)	3,0	10,7	0,85	2,26	1,41	9,34	1,7	10,2	5,1	13,3
Воспроизводимость										
Стандартное отклонение, σ_R	2,8	3,4	0,4	2,7	1,1	4,8	1,2	8,2	4	13,7
Относительное стандартное отклонение, %	13,8	3,5	10	9,1	17,2	11,7	20,7	7,1	36,7	13,7

Окончание табл. 8

Величина воспроизводимости R (=2,83 σ_R)	7,9	9,62	1,13	7,64	3,11	13,6	3,4	23,21	11,3	38,8

22.3 Мешающие влияния

Общая концентрация тяжелых металлов, включая железо до 20 мг/дм^3, является допустимой. Если общая концентрация тяжелых металлов превышает 20 мг/дм^3, то соотношение анализируемой порции к экстрагентному раствору применяется менее 20 : 1 (по объему).

Допустимая концентрация нитрилуксусной кислоты составляет 250 мг/дм^3 ЭДТА мешает экстрагированию никеля; дигидрат динатриевой соли ЭДТА ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$) допустим при экстракции пяти других металлов в концентрации не более 25 мг/дм^3.

Гуминовая кислота, содержащаяся в нейтральных водах, осаждается при подкислении проб. Этот осадок следует удалять фильтрацией; осадок не содержит тяжелых металлов. Экстрагирование тяжелых металлов из фильтрата в виде гексаметилен дитиокарбаматов диизопропилкетоном-ксиленом может быть осуществлено с полной регенерацией.

23 Отчет об определении

См. п. 9.

Приложение А

Предварительная обработка проб при определении общего содержания металлов (приложение относится ко всем частям стандарта)

А.0 Для большинства проб минерализация соляной или азотной кислотой будет достаточна. Однако иногда (например, при сильно загрязненных сточных водах) необходим более эффективный метод,

Ниже приводятся примеры минерализации.

А.1 Добавляют 5 $см^3$ соляной кислоты (ρ = 1,19 $г/см^3$) на каждые 100 $см^3$ исследуемой пробы.

Нагревают на паровой бане, пока объем не уменьшится до 15-20 $см^3$, следя за тем, чтобы проба не кипела. Охлаждают и фильтруют для удаления нерастворенных веществ, забивающих форсунку. Фильтрат отбирают в мерную колбу вместимостью 100 $дм^3$. Фильтр промывают несколько раз водой.

А.2 Добавляют 4 $см^3$ 15 $моль/дм^3$ азотной кислоты к 100 $см^3$ пробы, нагревают, пока объем не уменьшится до 50 $см^3$. Помещают обработанную пробу в колбу для кипячения. Добавляют 12 $см^3$ соляной кислоты (ρ = 1,19 $г/см^3$). Соединяют колбу для кипячения с конденсатором и отгоняют раствор в течение 2,5 ч.

Охлаждают и фильтруют для удаления нерастворенных веществ, способных забить форсунку. Фильтрат отбирают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$.

Промывают конденсатор и фильтр несколько раз водой, добавляют промывные воды к содержимому мерной колбы и доводят водой до метки.

Приложение Б

Проверка полноты экстрагирования (Метод С) (приложение относится ко всем частям стандарта)

До анализа проб готовят параллельно с определением не менее двух водных градировочных растворов (п. 21.4.1) соответствующих концентраций, охватывающих предполагаемый диапазон проб.

Хелатируют и экстрагируют эти водные градировочные растворы как описано в п.21.2.

Аспирируют органические экстракты в пламя и измеряют величину абсорбции органического экстракта как описано в п. 21.5.

Готовят параллельно не менее двух органических градировочных растворов (п.21.4.2), концентрации которых соответственно в 20 и 50 раз выше (в зависимости от фактора обогащения), чем концентрации соответствующих водных градировочных растворов. Аспирируют эти органические растворы и измеряют их величину абсорбции как описано в п. 21.5.

Экстрагирование будет полным, если органические экстракты водных градировочных растворов дают те же значения величины абсорбции, что и органические градировочные растворы.

УДК 543.3:543.422:546.47/.48:546.56:546.74/.76 МКС 13.060.50 Т58

Ключевые слова: вода, качество, химические анализы, определение содержания, кобальт, никель, медь, цинк, кадмий, свинец, атомно-абсорбционный метод

Подписано в печать 20.12.2001. Усл.печ.л. 1,6.
Формат 60х84/16 Заказ 77. Тираж 30.

Кыргызстандарт, 720040, г. Бишкек, ул. Панфилова, 197

gost.e-ecolog.ru