ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ ISO 15587-2-2010

Качество воды

МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ

Часть 2

Разложение азотной кислотой

Якасць вады

МЕТАДЫ РАЗЛАЖЭННЯ ДЛЯ ВЫЗНАЧЭННЯ НЕКАТОРЫХ ЭЛЕМЕНТАЎ У ВАДЗЕ

Частка 2

Разлажэнне азотнай кіслатой

(ISO 15587-2:2002, IDT)

Издание официальное

53 8-2009

Госстандарт

Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 543.39.061(083.74)(476) МКС 13.060.50 КП 06 IDT

Ключевые слова: азотная кислота, метод извлечения, мокрое разложение, раствор

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 республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт метрологии» (БелГИМ)

ВНЕСЕН Госстандартом Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 28 апреля 2010 г. № 18

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 15587-2:2002 Water quality. Digestion for the determination of selected elements in water. Part 2. Nitric acid digestion (Качество воды. Методы разложения для определения некоторых элементов в воде. Часть 2. Разложение азотной кислотой).

Международный стандарт разработан подкомитетом SC 2 «Физический, химический и биохимический метод» технического комитета по стандартизации ISO/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

© Госстандарт, 2010

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

Издан на русском языке

Содержание

Введение IV
1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Сущность метода 2
5 Реактивы 2
6 Оборудование 3
7 Отбор проб 3
8 Процедура разложения 3
9 Отчет 5
Приложение A (справочное) Разложение в открытой системе с использованием электрического нагревания 6
Приложение B (справочное) Разложение в открытой системе с использованием нагревания в микроволновой печи 8
Приложение C (справочное) Разложение в закрытой системе с использованием нагревания в микроволновой печи 10
Приложение D (справочное) Разложение в закрытой системе с использованием автоклава 13
Приложение E (справочное) Проверка качества работ 15
Библиография 16

Введение

Кроме настоящей части, стандарт включает в себя следующую часть:

ISO 15587-1 Качество воды. Методы разложения для определения некоторых элементов в воде. Часть 1. Разложение царской водкой.

Приложения А – Е настоящего стандарта являются справочными.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Качество воды
МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ
Часть 2
Разложение азотной кислотой

Якасць вады
МЕТАДЫ РАЗЛАЖЭННЯ ДЛЯ ВЫЗНАЧЭННЯ НЕКАТОРЫХ ЭЛЕМЕНТАЎ У ВАДЗЕ
Частка 2
Разлажэнне азотнай кіслатой

Water quality
Digestion for the determination of selected elements in water
Part 2
Nitric acid digestion

Дата введения 2011-01-01

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ – Лица, применяющие настоящий стандарт, должны знать обычные методы работы лаборатории. Настоящий стандарт не рассматривает всех вопросов безопасности, связанных с его использованием. Пользователь несет всю ответственность за принятие соответствующих мер безопасности и охраны здоровья, а также обеспечение соответствия всем национальным требованиям.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод извлечения микроэлементов водного образца с помощью метода разложения азотной кислотой. Метод применим ко всем типам вод с содержанием сухого остатка до 20 г/л и массовой концентрацией общего органического углерода (TOC) до 5 г/л.

Метод разложения азотной кислотой не позволяет полностью перевести в раствор все элементы. Однако для большинства экологических исследований метод дает приемлемые результаты.

Разложение азотной кислотой может быть использовано для определения: Al*, As, B, Ba*, Be*, Ca, Cd, Co, Cr*, Cu, Fe*, Hg, K, Mg*, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Se, Sr, Tl, V*, Zn (звездочкой отмечены элементы, для которых степень извлечения при применении данного метода разложения меньше, чем при использовании метода разложения царской водкой, см. ISO 15587-1). Данный метод разложения может использоваться для определения Ag при условии, что образец стабилизирован после проведения разложения. Данный метод разложения неприменим для определения Sn, Sb и образцов, содержащих SiO_2, TiO_2, Al_2O_3.

Метод может быть осуществлен с использованием различного оборудования при соблюдении следующих условий:

– метод разложения не меняет состав образца;
– разложение проводится при известной температуре;
– продолжительность разложения определяется температурой разложения.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные стандарты. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного стандарта (включая все его изменения).

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

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

Издание официальное

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применяют следующий термин с соответствующим определением:

3.1 мокрое разложение (wet digestion): Обработка образца жидкими химическими реагентами, позволяющая перевести анализируемые элементы в растворимое состояние, подходящее для дальнейшего анализа.

Примечание – Степень переведения в раствор анализируемых элементов может существенно зависеть от метода дальнейшего анализа. Для некоторых аналитических методов необходимо, чтобы анализируемые элементы в растворе не зависели от их химического состояния, для других методов необходимо соблюдение определенного валентного или ионного состояния анализируемых элементов, например атомная спектрометрия гидридов, фотометрия и электрохимические методы. Для последних методов особое внимание необходимо обращать на присутствие химически устойчивых органических комплексов [4].

4 Сущность метода

Аликвоту пробы подвергают разложению азотной кислотой при определенной температуре. Минимальная температура соответствует точке кипения (103 °С при давлении 101,3 кПа), максимальная температура составляет 175 °С. При температуре точки кипения (при давлении 101,3 кПа) минимальная продолжительность метода разложения составляет 120 мин. Максимальная продолжительность метода разложения в четыре раза превышает минимальную продолжительность для данной температуры. В соответствии с расчетами необходимая минимальная и максимальная продолжительность уменьшается в два раза с каждым увеличением температуры на 15 °С температуры выше точки кипения (см. рисунок 1).

Раствор, полученный после разложения, фильтруют при необходимости.

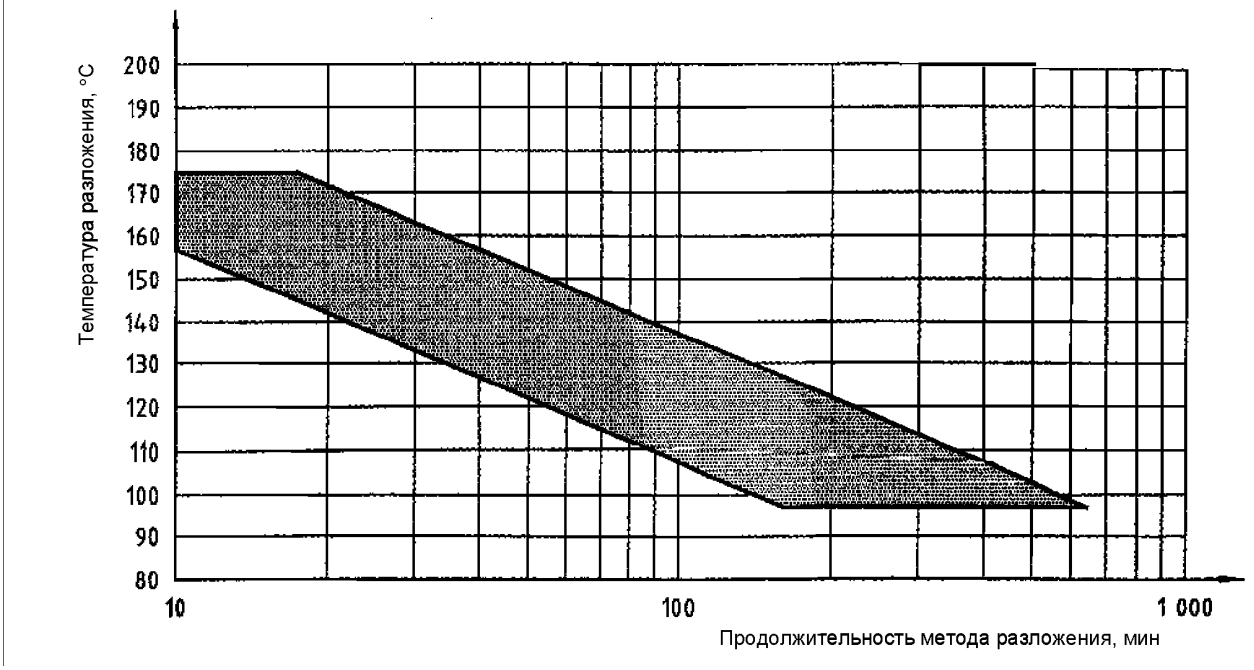


Рисунок 1 – Диапазон температур и продолжительности метода разложения

5 Реактивы

Для анализа используют только реактивы известной аналитической чистоты, соответствующей требованиям чистоты последующего анализа. Проверяют чистоту реактивов, выполняя холостую пробу.

5.1 Вода 1-го класса – в соответствии с ISO 3696. Вода 2-го класса может использоваться, если это не противоречит требованиям чистоты последующего анализа.

5.2 Азотная кислота c (HNO_3) = 15,8 моль/л, ρ = 1,4 кг/л.

Применяется азотная кислота ρ (HNO_3) = 1,40 кг/л с массовой долей 65 % и ρ (HNO_3) = 1,42 кг/л с массовой долей приблизительно 69 %. Для анализа подходят обе кислоты.

5.3 Пеногаситель, например n-додекан ($C_{12}H_{26}$).

5.4 Аммиак водный с массовой долей приблизительно 25 %.

6 Оборудование

6.1 Сосуды для разложения, стойкие к температуре и давлению, способные выдержать воздействие смеси образца и раствора для разложения.

Если применяют закрытый сосуд, то материал внутренней поверхности должен быть инертен, чтобы в процессе разложения не происходило извлечения различных веществ, влияющих на чистоту последующего анализа.

6.2 Система конденсации пара, способная минимизировать потери образца с паром при проведении открытого разложения (например, обратный холодильник).

Материалы, использующиеся в контакте с паром, должны быть инертными и отвечать требованиям чистоты последующего анализа.

6.3 Система удержания газообразных продуктов, способная удержать те или иные газообразные продукты, образующиеся при проведении открытого разложения, которые могут пройти через систему конденсации пара (6.2).

Такая система может состоять из наполнителей или материалов, способных конденсировать или абсорбировать газообразные продукты, выделяющиеся при проведении разложения азотной кислотой или царской водкой. Материалы, используемые в контакте с парами, должны быть инертными и отвечать требованиям чистоты последующего анализа.

6.4 Нагревательное оборудование, способное поддерживать выбранную температуру в течение необходимого периода времени.

6.5 Фильтровальная бумага беззольного типа на основе целлюлозы с размером пор, соответствующим требованиям оборудования, используемого для последующего анализа.

Не должна пропускать в раствор, полученный в результате разложения, вещества, не соответствующие требованиям чистоты последующего анализа, и не должна поглощать (абсорбировать) вещества из раствора даже тогда, когда это оказывает незначительное влияние на правильность результата анализа.

6.6 Стеклянные шарики (гранулы) для регулирования кипения диаметром от 2 до 3 мм, отмытые кислотой [например, теплой азотной кислотой (5.3), разбавленной до 10 % водой (5.1)].

6.7 Мерные колбы обычно объемом 50 или 100 мл.

6.8 Градуированные пипетки или дозаторы

7 Отбор проб

Отбор и хранение водной пробы проводят в соответствии с ISO 5667-3.

Для процедуры разложения (см. раздел 8) используют аликвоту объемом (25,0 ± 0,1) мл, отобранную от гомогенизированной тщательным встряхиванием водной пробы. Можно использовать для анализа аликвоту объемом более 20 мл при условии, что объем азотной кислоты изменен пропорционально.

Если содержание взвешенных частиц не позволяет отобрать аликвоту известного объема, получают аликвоту иначе, например взвешиванием. Вычисляют объем аликвоты по его массе, исправленной с учетом массы и плотности взвешенных частиц. В отчете указывают неопределенность объема, если она более 0,1 мл для объема 25 мл.

8 Процедура разложения

8.1 Подготовка

Тщательно моют кислотой оборудование, которое будет находиться в контакте с раствором для разложения, а также мерные емкости [например, теплой азотной кислотой (5.2), разбавленной до 10 % водой (5.1)], затем промывают водой (5.1).

Добавляют аликвоту водной пробы (25,0 ± 0,1) мл в сосуд для разложения (6.1).

Добавляют (6,25 ± 0,1) мл азотной кислоты (5.2). Точка кипения этой смеси равна 103 °С.

Если происходит интенсивное вспенивание, добавляют несколько капель пеногасителя (5.3).

Смесь периодически перемешивают до тех пор, пока любая видимая реакция не прекратится.

Если используют сосуд для открытого разложения, продолжают процедуру согласно 8.2. Если используют закрытое разложение, – согласно 8.3.

Примеры разложения в открытой системе приведены в приложениях А и В.

8.2 Разложение в открытой системе

Соединяют сосуд для разложения (6.1) с системой конденсации пара (6.2).

Подсоединяют систему удержания газообразных продуктов (6.3), чтобы избежать потери газообразных продуктов, способных проходить через систему конденсации пара.

Помещают сосуд для разложения в нагревательное устройство (6.4).

Устанавливают температуру, соответствующую точке кипения.

Поддерживают кипение в течение 120 мин (не менее). Необходимо учитывать зависимость точки кипения от высоты над уровнем моря, добавляют 20 мин к минимальной продолжительности на каждые 1 000 м выше морского уровня. Максимальная продолжительность разложения равна четырем минимальным.

После окончания процедуры разложения необходимо дождаться остывания сосуда для разложения. Если анализируют серебро, то после охлаждения сосуда для разложения добавляют 30 мл водного аммиака (5.4).

Если используют систему удержания газообразных продуктов (6.3), ее содержимое добавляют к раствору в сосуде для разложения.

Ополаскивают систему удержания газообразных продуктов и (или) конденсации паров водой (5.1) примерно 10 мл и смыв фильтруют. Фильтрат добавляют в сосуд для разложения.

Извлекают сосуд для разложения из нагревательной системы.

Примеры разложения в открытой системе приведены в приложениях А и В.

8.3 Разложение в закрытой системе

Закрывают сосуд для разложения (6.1) и взвешивают его.

Помещают сосуд для разложения в микроволновое оборудование или помещают его в нагревательное устройство (6.4).

Медленно поднимают температуру разлагаемой смеси T_d до температуры между точкой кипения (103 °С при давлении 101,3 кПа) и 175 °С.

Проводят разложение в течение Δt 10 мин (минимум), максимальное время разложения – 480 мин (101,3 кПа).

С учетом продолжительности разложения Δt, выраженной в минутах, температура разложения T_d, выраженная в градусах Цельсия, должна удовлетворять следующей формуле:

$$206{,}6 - 21{,}64 \times \ln(\Delta t) < T_d < 236{,}6 - 21{,}64 \times \ln(\Delta t). \quad (1)$$

Примечание 1 – Граничные условия, приведенные в формуле (1), отражают требования раздела 4 о методе разложения и его продолжительности.

Разрешенный диапазон температур разложения и продолжительности процедуры разложения приведен на рисунке 1.

После окончания разложения необходимо дождаться остывания сосуда для разложения.

Взвешивают сосуд для разложения и оценивают потери материала. Результат считают приемлемым, если потери массы пробы соответствуют потере массы контрольного образца.

Открывают сосуд для разложения и проводят вентиляцию сосуда под вытяжкой.

Если анализируют серебро, то после охлаждения сосуда для разложения добавляют 30 мл водного аммиака (5.4).

Примеры разложения в закрытой системе приведены в приложениях С и D.

Примечание 2 – В некоторых микроволновых системах регулируется мощность, а не температура. Соотношение между мощностью микроволновой системы и температурой приведено в С.6.

8.4 Перенос образца

Раствор, полученный после разложения образца, фильтруют в подходящую очищенную кислотой мерную емкость (6.7). Чтобы перенести анализируемые элементы количественно, ополаскивают сосуд для разложения (6.1) водой (5.1). Переносят смыв в ту же самую мерную емкость.

Если в растворе, полученном после разложения, присутствуют частицы, которые могут помешать последующему анализу, то раствор фильтруют через фильтровальную бумагу (6.5), собирают фильтрат в подходящей очищенной кислотой мерной емкости (6.7). Ополаскивают сосуд для разложения водой (5.1) и фильтруют смыв через фильтровальную бумагу (6.5). Переносят фильтрат в ту же самую мерную емкость.

Доводят объем раствора в мерной колбе до метки, добавив реактивы, необходимые для дальнейшего анализа.

Раствор готов к проведению анализа.

Этапы проверки качества проведенной процедуры разложения приведены в приложении Е.

9 Отчет

Отчет готовят отдельно или вместе с отчетом соответствующего аналитического метода. В любом случае должна присутствовать следующая информация:

a) ссылка на настоящий стандарт;

b) идентификация водной пробы;

c) объем аликвоты, взятой для анализа, и ее неопределенность, если она более 0,5 %;

d) условия разложения;

e) любое отклонение от этого метода.

Приложение А
(справочное)

Разложение в открытой системе с использованием электрического нагревания

А.1 Принцип

Аликвоту водной пробы, которая может содержать до 20 г/л сухого остатка и до 5 г/л органического углерода, подвергают разложению кипячением с азотной кислотой в сосуде для разложения с обратным холодильником в течение 120 – 480 мин.

А.2 Реактивы

Используют реактивы согласно разделу 5 настоящего стандарта.

А.3 Оборудование

Обычно для частей, контактирующих с раствором для разложения, используют боросиликатное стекло. Если должны быть проанализированы низкие концентрации элементов, используют другие материалы, например кварц (для высоких температур) и полиэтилен или полипропилен (для низких температур). Примерами анализа таких элементов являются B, Na, K и Al.

А.3.1 Сосуд для разложения, изготовленный из боросиликатного стекла, вместимостью 100 мл.

А.3.2 Обратный холодильник с коническим притертым шлифом, изготовленный из боросиликатного стекла.

Наиболее подходящими являются обратные холодильники, охлаждаемые водой, с минимальной эффективной длиной 200 мм.

А.3.3 Стеклянные шарики диаметром от 2 до 3 мм, отмытые кислотой [например, теплой азотной кислотой (5.3), разбавленной до 10 % водой 1-го класса (5.1)].

А.3.4 Нагревательное оборудование с регулировкой температуры, способное нагревать содержимое сосуда для разложения до температуры кипения.

А.3.5 Мерная емкость, изготовленная из боросиликатного стекла, вместимостью 100 мл.

А.3.6 Градуированные пипетки или дозаторы

А.4 Отбор проб

Консервирование и обращение с водными пробами проводят в соответствии с ISO 5667-3.

Отбирают аликвоту объемом (40,0 ± 0,2) мл от гомогенной водной пробы.

Если содержание взвешенных частиц не позволяет отобрать аликвоту известного объема, получают аликвоту иначе, например взвешиванием. Вычисляют объем аликвоты по его массе, исправленной с учетом массы и плотности взвешенных частиц. В отчете указывают неопределенность объема, если она более 0,2 мл.

А.5 Процедура разложения

Тщательно моют кислотой оборудование, которое будет находиться в контакте с раствором для разложения, а также мерные емкости [например, теплой азотной кислотой (5.2), разбавленной до 10 % водой (5.1)] , затем промывают водой (5.1).

Берут аликвоту пробы (40,0 ± 0,2) мл и помещают в сосуд для разложения (А.3.1).

Добавляют стеклянные шарики (А.3.3).

Добавляют (10,0 ± 0,2) мл азотной кислоты (5.2). Если наблюдается интенсивное вспенивание, добавляют несколько капель пеногасителя (5.3).

Периодически перемешивают смесь до прекращения любой видимой реакции.

Соединяют сосуд для разложения с обратным холодильником (А.3.2).

Помещают сосуд для разложения в нагревательное оборудование с регулируемой температурой (А.3.4).

Постепенно повышают температуру, пока смесь не начнет закипать, при этом необходимо следить за тем, чтобы зона конденсации находилась ниже одной трети высоты холодильника.

Поддерживают температуру кипения в течение 120 – 480 мин. Необходимо учитывать зависимость температуры точки кипения (103 °С при 101,3 кПа) от высоты над уровнем моря, добавляют 20 мин к минимальному времени нагрева 120 мин на каждые 1 000 м выше морского уровня.

После окончания разложения необходимо дождаться охлаждения сосуда для разложения.

Ополаскивают обратный холодильник водой (5.1), смыв фильтруют. Переносят фильтрат в сосуд для разложения.

Отсоединяют сосуд для разложения от нагревательной системы.

Фильтруют образец в очищенную кислотой мерную емкость (А.3.5).

Чтобы перенести анализируемые элементы количественно, ополаскивают сосуд для разложения водой (5.1), смыв фильтруют. Переносят фильтрат в ту же самую мерную емкость.

Доводят объем раствора в мерной емкости до метки, добавив реактивы, необходимые для последующего анализа.

Раствор готов к проведению анализа.

А.6 Отчет

Отчет готовят отдельно или вместе с отчетом используемого аналитического метода. Любой из них должен включать следующую информацию:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) идентификацию водного образца;

c) объем аликвоты пробы, взятой для анализа, и ее неопределенность, если она более 0,5 %;

d) условия разложения;

e) любое отклонение от этого метода.

Приложение В
(справочное)

Разложение в открытой системе с использованием нагревания в микроволновой печи

В.1 Принцип

Аликвоту водной пробы, которая может содержать до 20 г/л сухого остатка и до 5 г/л органического углерода, подвергают разложению кипячением с азотной кислотой. Кипячение проводят в сосудах для разложения с обратным холодильником при нагревании в микроволновой печи от 120 до 480 мин.

В.2 Реактивы

Используют реактивы согласно разделу 5 настоящего стандарта. Проверяют их чистоту, выполняя холостую пробу.

В.3 Оборудование

Обычно для частей, контактирующих с раствором для разложения, используют боросиликатное стекло. Если должны быть проанализированы низкие концентрации элементов, используют другие материалы, например кварц (для высоких температур) и полиэтилен или полипропилен (для низких температур). Примерами анализа таких элементов являются B, Na, K и Al.

В.3.1 Сосуд для разложения, изготовленный из боросиликатного стекла, вместимостью 50 мл.

В.3.2 Обратный холодильник, изготовленный из боросиликатного стекла.

В.3.3 Стеклянные шарики диаметром 2 – 3 мм, отмытые кислотой [например, теплой азотной кислотой (5.2), разбавленной до 10 % водой 1-го класса (5.1)].

В.3.4 Микроволновая печь, состоящая из блока управления и микроволнового блока, способного нагревать сосуд для разложения до точки кипения.

В.3.5 Мерная емкость, изготовленная из боросиликатного стекла, вместимостью 50 мл.

В.3.6 Градуированные пипетки или дозаторы

В.4 Отбор проб

Консервирование и обращение с водными пробами проводят в соответствии с ISO 5667-3.

Отбирают аликвоту пробы объемом (20,0 ± 0,1) мл от гомогенной водной пробы.

Если содержание взвешенных частиц не позволяет отобрать аликвоту известного объема, получают аликвоту иначе, например взвешиванием. Вычисляют объем аликвоты по его массе, исправленной с учетом массы и плотности взвешенных частиц. В отчете указывают неопределенность объема, если она более 0,1 мл.

В.5 Процедура разложения

Тщательно моют кислотой оборудование, которое будет находиться в контакте с раствором для разложения, а также мерные емкости [например, теплой азотной кислотой (5.2), разбавленной до 10 % водой (5.1)], затем промывают водой 1-го класса (5.1).

Берут аликвоту пробы (20,0 ± 0,2) мл и помещают в сосуд для разложения (В.3.1).

Добавляют стеклянные шарики (В.3.3).

Добавляют (5,0 ± 0,1) мл азотной кислоты (5.2). Если наблюдается интенсивное вспенивание, добавляют пеногаситель (5.3).

Периодически перемешивают смесь до прекращения любой видимой реакции.

Соединяют сосуд для разложения с обратным холодильником (В.3.2).

Помещают сосуд для разложения в микроволновую печь (В.3.4).

Вводят программу для нагрева до кипения (103 °С).

Поддерживают температуру кипения в течение 120 – 480 мин. Необходимо учитывать зависимость температуры точки кипения (103 °С при 101,3 кПа) от высоты над уровнем моря, добавляют 20 мин к минимальному времени нагрева 120 мин на каждые 1 000 м выше морского уровня.

После окончания разложения необходимо дождаться охлаждения сосуда для разложения.

Ополаскивают обратный холодильник водой 1-го класса (5.1), смыв фильтруют. Переносят фильтрат в сосуд для разложения.

Отсоединяют сосуд для разложения от системы разложения.

Фильтруют образец в очищенную кислотой мерную емкость (В.3.5).

Чтобы перенести анализируемые элементы количественно, ополаскивают сосуд для разложения водой 1-го класса (5.1), смыв фильтруют. Переносят смыв в ту же самую мерную емкость.

Доводят объем раствора в мерной емкости до метки, добавив реактивы, необходимые для последующего анализа.

Раствор готов к проведению анализа.

В.6 Отчет

Отчет готовят отдельно или вместе с отчетом используемого аналитического метода. Любой из них должен включать следующую информацию:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) идентификацию водного образца;

c) объем аликвоты пробы, взятой для анализа, и ее неопределенность, если она более 0,5 %;

d) условия разложения;

e) любое отклонение от этого метода.

Приложение С
(справочное)

Разложение в закрытой системе с использованием нагревания в микроволновой печи

С.1 Принцип

Аликвоту водной пробы, которая может содержать до 20 г/л сухого остатка и до 5 г/л общего органического углерода, смешивают с азотной кислотой и нагревают в микроволновой печи при температуре от точки кипения до 175 °С (максимально). При температуре точки кипения (103 °С при 101,3 кПа) минимальная продолжительность разложения составляет 120 мин. Максимальная продолжительность больше в четыре раза минимальной продолжительности при той же температуре. В соответствии с расчетами минимальная и максимальная продолжительность разложения уменьшается в два раза с увеличением температуры на каждые 15 °С выше точки кипения.

Раствор, полученный после разложения, фильтруют при необходимости.

С.2 Реактивы

Используют реактивы в соответствии с разделом 5 настоящего стандарта. Проверяют чистоту реактивов, выполняя холостую пробу.

С.3 Оборудование

С.3.1 Сосуд для разложения, изготовленный из инертного материала (например, тефлон), обеспечивающий безопасное использование при нагревании, вместимостью 100 мл.

С.3.2 Микроволновая печь, блок регулирования температуры или мощности в комбинации с измерением давления.

Точность измерения, контроля температуры и давления должна гарантировать работу в заштрихованной области рисунка 1 настоящего стандарта. Это предполагает наличие прослеживаемости к национальным или международным стандартам температуры и давления.

Микроволновая печь должна гарантировать равномерное распределение энергии между образцами.

Внутренняя камера микроволновой печи должна иметь хорошую вентиляцию и быть стойкой к коррозии. Кроме того, вентиляция в печах с регулируемой мощностью должна быть достаточно высока, чтобы поддерживать во внутренней камере печи температуру на уровне комнатной.

С.3.3 Мерная емкость, изготовленная из боросиликатного стекла, вместимостью 50 мл.

С.3.4 Термометр, калиброванный по национальному или международному стандарту. Диапазон калибровки должен быть от 10 °С до 50 °С, термометр должен быть способным регистрировать изменения температуры порядка 0,1 °С.

С.3.5 Градуированные пипетки или дозаторы

С.4 Отбор проб

Консервирование и обращение с водными пробами проводят в соответствии с ISO 5667-3.

Отбирают аликвоту пробы объемом (20,0 ± 0,1) мл от гомогенной водной пробы.

Если содержание взвешенных частиц не позволяет отобрать аликвоту известного объема, получают аликвоту иначе, например взвешиванием. Вычисляют объем аликвоты по его массе, исправленной с учетом массы и плотности взвешенных частиц. В отчете указывают неопределенность объема, если она более 0,1 мл.

С.5 Процедура разложения

Тщательно моют кислотой оборудование, которое будет находиться в контакте с раствором для разложения, а также мерные емкости [например, теплой азотной кислотой (5.2), разбавленной до 10 % водой (5.1)] , затем промывают водой 1-го класса (5.1).

Берут аликвоту пробы (20,0 ± 0,1) мл и помещают в сосуд для разложения (С.3.1).

Добавляют (5,0 ± 0,1) мл азотной кислоты (5.2). Если наблюдается интенсивное вспенивание, добавляют пеногаситель (5.3).

Периодически перемешивают смесь до прекращения любой видимой реакции.

Закрывают сосуд для разложения и взвешивают его.

Помещают сосуд для разложения в микроволновую печь (С.3.2).

Необходимо заполнять все позиции в микроволновых печах, имеющих регулировку мощности.

Постепенно увеличивают температуру разлагаемой смеси до температуры T_d.

Поддерживают разложение в течение времени Δt.

Выбирают величину T_d и Δt таким образом, чтобы их значения находились в пределах заштрихованной области на рисунке 1 настоящего стандарта.

После окончания разложения необходимо дождаться охлаждения сосудов до комнатной температуры.

Взвешивают сосуд для разложения и оценивают потери материала. Результат считают приемлемым, если потери массы пробы соответствуют потере массы контрольного образца.

Открывают сосуд для разложения и проводят вентиляцию сосуда.

Фильтруют образец в очищенную кислотой мерную емкость (С.3.3).

Чтобы перенести анализируемые элементы количественно, ополаскивают сосуд для разложения водой 1-го класса (5.1), смыв фильтруют. Переносят смыв в ту же самую мерную емкость.

Доводят объем раствора в мерной емкости до метки, добавив реактивы, необходимые для последующего анализа.

Раствор готов к проведению анализа.

С.6 Процедура, устанавливающая соотношение между мощностью микроволновой печи и температурой для систем с регулируемой мощностью и измерением давления

С.6.1 Основное

Некоторые микроволновые системы, используемые для закрытого разложения, регулируют мощность, а не температуру. Такие системы снабжены датчиками давления внутри сосуда для разложения. Процедура, позволяющая установить соотношение между температурой разложения и мощностью, приведена в С.6.2 и С.6.3.

С.6.2 Калибровка мощности

Выполняют калибровку мощности периодически. Изменения больше чем 10 Вт в верхнем диапазоне мощности требуют перекалибровки. Обычно достаточно двух калибровок ежегодно.

Метод калибровки, используемый для лабораторных микроволновых печей, зависит от типа электронной системы, используемой изготовителем. Некоторые печи имеют практически линейную зависимость между параметрами настройки уровня испускаемой мощности и поглощенной мощности. Если используют линейную зависимость, калибровочную кривую получают по двум точкам. В остальных случаях калибровочную кривую получают по нескольким точкам.

Для калибровки по нескольким точкам используют результаты измерения поглощенной мощности в значительном диапазоне параметров настройки мощности. Калибровка должна перекрывать весь рабочий диапазон мощности. Для верхних точек калибровочной кривой обычно наблюдается некоторая нелинейность.

Измеряют мощность для 100 % и 50 %, используя процедуру, описанную ниже, рассчитывают параметры настройки мощности микроволновой печи, используя линейную зависимость (по двум точкам). Измеряют поглощенную мощность при частичном регулировании параметров мощности. Если измеренная поглощенная мощность не соответствует указанной мощности в пределах 10 Вт, используют калибровку по нескольким точкам.

Доводят до комнатной температуры большое количество воды, например 1 000 г, в сосуде, материал которого не поглощает микроволновой энергии (полиэтилен, полипропилен; не рекомендуется использовать стекло).

Измеряют температуру с точностью ±0,1 °С.

Помещают закрытый сосуд в микроволновую печь в стандартное положение.

Включают микроволновую печь и устанавливают необходимые параметры мощности для определенного промежутка времени, например 2 мин.

Вынимают сосуд из микроволновой печи.

Энергично перемешивают воду.

Измеряют температуру с точностью ±0,1 °С.

Определяют мощность микроволновой печи P, выраженную в ваттах, используя формулу

$$P = \frac{\Delta T \times m \times c_p}{t}, \quad (C.1)$$

где ΔT – разница температур, выраженная в градусах Цельсия, между конечной и начальной температурой воды;

m – масса воды, выраженная в граммах;

c_p – величина, определяющая поглощение температуры водой при постоянном давлении [= 4,18 Дж / (g × °С)];

t – время, выраженное в секундах.

С.6.3 Калибровка температуры

При постоянной комнатной температуре T_a измеряют давление в сосуде для разложения, выраженное в килопаскалях, при различных параметрах настройки мощности, используя (20,0 ± 0,1) мл воды 1-го класса (чистой) (5.1), смешанной с (5,0 ± 0,2) мл азотной кислоты (5.2).

Заполняют в микроволновой печи все позиции сосудами для разложения и используют одинаковые типы образцов для каждой позиции.

Рассчитывают температуру разложения в растворе азотной кислоты T_d, выраженную в градусах Цельсия, соответствующую давлению p, выраженному в килопаскалях, используя формулу

$$T_d = 38{,}9 + 3{,}00 \times (\ln p)^2. \quad (C.2)$$

Получают для каждого параметра мощности соответствующее значение мощности микроволновой печи, используя соотношение, приведенное в С.6.2.

Устанавливают соотношение между температурой разложения и мощностью микроволновой печи по калибровочному графику.

Проводят пересчет калибровки температуры, если происходят какие-либо изменения в микроволновой системе, например изменяется тип сосуда для разложения (геометрия, материал), состав анализируемой пробы или объема раствора для разложения пробы.

Для анализа проб поступают следующим образом:

– выбирают температуру T_d для разложения проб;

– получают соответствующую мощность микроволновой печи, используя график температурной калибровки, описанной выше;

– получают параметры мощности, используя график калибровки мощности (по С.6.2).

Примечание 1 – Процедура может применяться только для температур до 120 °С в связи с влиянием расширения воздуха внутри сосуда.

Примечание 2 – Микроволновые системы с регулированием мощности поднимают температуру разложения выше комнатной температуры. Поэтому график температурной калибровки действителен для комнатной температуры в течение калибровки. Если температура комнаты в процессе процедуры разложения образцов будет изменяться, то фактическая температура будет ($T_{а,\ образца} - T_{а,\ калибровки}$) выше расчетной. Необходимо проверять, остаются ли параметры проведения разложения в пределах заштрихованной области рисунка 1 настоящего стандарта.

С.7 Отчет

Отчет готовят отдельно или вместе с отчетом используемого аналитического метода. Любой из них должен включать следующую информацию:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) идентификацию водного образца;

c) объем аликвоты пробы, взятой для анализа, и ее неопределенность, если она более 0,5 %;

d) условия разложения;

e) любое отклонение от этого метода.

Приложение D
(справочное)

Разложение в закрытой системе с использованием автоклава

D.1 Принцип

Аликвоту водной пробы, которая может содержать до 20 г/л сухого остатка и до 5 г/л общего органического углерода, смешивают с азотной кислотой и нагревают в автоклаве при температуре выше точки кипения (максимально до 175 °С). При температуре точки кипения (103 °С при 101,3 кПа) минимальная продолжительность разложения составляет 120 мин. Максимальная продолжительность в четыре раза больше минимальной продолжительности для той же температуры. В соответствии с расчетами минимальная и максимальная продолжительность разложения уменьшается в два раза с увеличением температуры на каждые 15 °С выше точки кипения.

Раствор, полученный после разложения, фильтруют при необходимости.

D.2 Реактивы

Используют реактивы в соответствии с разделом 5 настоящего стандарта. Проверяют их чистоту, выполняя холостую пробу.

D.3 Оборудование

D.3.1 Сосуд для разложения, изготовленный из инертного материала, подходящего для безопасного использования в выбранном температурном диапазоне, вместимостью 100 мл.

D.3.2 Автоклав, внутри которого создается давление, позволяющее получить необходимую температуру между 103 °С и 175 °С.

Точность измерения и контроля температуры должна гарантировать работу в заштрихованной области на рисунке 1 настоящего стандарта. Это предполагает наличие прослеживаемости к национальным или международным стандартам температуры и давления.

D.3.3 Мерная емкость, изготовленная из боросиликатного стекла, вместимостью 100 мл.

D.3.4 Фильтровальная бумага беззольного типа на основе целлюлозы, размер пор не более 8 мкм.

D.3.5 Градуированные пипетки или дозаторы

D.4 Отбор проб

Консервирование и обращение с водными пробами проводят в соответствии с ISO 5667-3.

Отбирают аликвоту пробы объемом (40,0 ± 0,2) мл от гомогенной водной пробы.

Если содержание взвешенных частиц не позволяет отобрать аликвоту известного объема, получают аликвоту иначе, например взвешиванием. Вычисляют объем аликвоты по его массе, исправленной с учетом массы и плотности взвешенных частиц. В отчете указывают неопределенность объема, если она более 0,2 мл.

D.5 Процедура разложения

Тщательно моют кислотой оборудование, которое будет находиться в контакте с раствором для разложения, а также мерные емкости [например, теплой азотной кислотой (5.2), разбавленной до 10 % водой (5.1)], затем промывают водой 1-го класса (5.1).

Берут аликвоту пробы (40,0 ± 0,2) мл и помещают в сосуд для разложения (D.3.1).

Добавляют (10,0 ± 0,2) мл азотной кислоты (5.2). Если наблюдается интенсивное вспенивание, добавляют пеногаситель (5.3).

Периодически перемешивают смесь до прекращения любой видимой реакции.

Закрывают сосуд для разложения и взвешивают его.

Помещают сосуд для разложения в автоклав (D.3.2).

Выбирают значение давления, эквивалентное давлению пара воды при температуре разложения T_d. Любое значение T_d от 103 °С до 175 °С разрешается.

Включают автоклав.

Поддерживают температуру разложения T_d в течение определенного промежутка времени Δt.

Выбирают значения T_d и Δt таким образом, чтобы эти значения находились в пределах заштрихованной области на рисунке 1 настоящего стандарта.

Выключают нагревание и дают автоклаву остыть.

Взвешивают сосуд для разложения и оценивают потери материала. Результат считают приемлемым, если потери массы пробы соответствуют потере массы контрольного образца.

Открывают сосуд для разложения. Если присутствуют горячие пары, проводят вентиляцию сосуда.

Фильтруют раствор через фильтровальную бумагу (D.3.4), собирая фильтрат в мерную емкость (D.3.3).

Промывают сосуд для разложения водой 1-го класса (5.1) и фильтруют смыв через фильтровальную бумагу (D.3.4). Собирают фильтрат в ту же самую мерную емкость.

Доводят объем раствора в мерной емкости до метки, добавив реактивы, необходимые для последующего анализа.

Раствор готов к проведению анализа.

D.6 Отчет

Отчет готовят отдельно или вместе с отчетом используемого аналитического метода. Любой из них должен включать следующую информацию:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) идентификацию водного образца;

c) объем аликвоты пробы, взятой для анализа, и ее неопределенность, если она более 0,5 %;

d) условия разложения;

e) любое отклонение от этого метода.

Приложение Е
(справочное)

Проверка качества работ

Проверка качества проведенной процедуры разложения включает в себя следующие этапы:

– анализ аликвоты холостой пробы для проверки соответствия требованиям чистоты (реактивов, сосудов для разложения и др.);

– анализ аликвоты сертифицированного стандартного образца для проверки степени извлечения анализируемых элементов, правильности и воспроизводимости результатов;

– анализ аликвоты контрольной пробы для проверки воспроизводимости результатов;

– анализ природного образца с и без добавления известного количества анализируемых элементов для определения степени извлечения в зависимости от состава природной матрицы и содержания определенных форм анализируемых элементов.

Библиография

[1] EPA Method 3015a, *Microwave assisted acid leach of aqueous samples and extracts.* US Environmental Protection Agency
(*Кислотное выщелачивание водных образцов и экстрактов, стимулированное микроволновым излучением.* Агентство по охране окружающей среды, США)

[2] SS 028150:1993, *Water analysis – Determination of metals by atomic absorption spectrometry, atomization in flame – General principles and guidelines.* Swedish Standards Committee
(Анализ воды. Определение металлов по методу атомно-абсорбционной спектрометрии. Пламенная атомизация. Общие принципы и руководство. Шведский комитет стандартов)

[3] Kingston H.M. and Jassie L.B. *Introduction to microwave acid decomposition: Theory and practice.* ACS Professional Reference Book Series. American Chemical Society, Washington DC, 1988
(*Введение в микроволновое кислотное расщепление. Теория и практика.* Серия профессиональных справочников Американского химического общества, Вашингтон, округ Колумбия, 1988)

[4] Harzdorf C, Janser G., Rinne D. and Rogge M. Application of microwave digestion to trace organoelement determination in water samples. *Anal. chim. acta,* 374, 1998, pp. 209-214
(Применение микроволнового разложения для определения следов органических веществ в пробах воды, *Analytica Chimica Acta*, 374, 1998, с. 209 – 214)

Ответственный за выпуск *В. Л. Гуревич*

Сдано в набор 11.05.2010. Подписано в печать 27.05.2010. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 2,44 Уч.- изд. л. 1,03 Тираж экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение:
Научно-производственное республиканское унитарное предприятие
«Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)
ЛИ № 02330/0552843 от 08.04.2009.
ул. Мележа, 3, комн. 406, 220113, Минск.

gost.e-ecolog.ru