ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ ISO 15586-2011

Качество воды

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ

Якасць вады

ВЫЗНАЧЭННЕ МІКРАКОЛЬКАСЦІ ЭЛЕМЕНТАЎ МЕТАДАМ АТАМНА-АБСАРБЦЫЙНАЙ СПЕКТРАМЕТРЫІ З ВЫКАРЫСТАННЕМ ГРАФІТАВАЙ ПЕЧЫ

(ISO 15586:2003, IDT)

Издание официальное

53 9-2010

Госстандарт
Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 543.31:543.421.06 (083.74)(476) МКС 13.060.50 КП 06 IDT

Ключевые слова: качество, вода, определение, микроколичество элементов, атомно-абсорбционная спектрометрия, графитовая печь

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 научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)

ВНЕСЕН Госстандартом Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 10 января 2011 г. № 1

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 15586:2003 Water quality. Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace (Качество воды. Обнаружение микроэлементов методом атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием графитовой печи).

Международный стандарт разработан подкомитетом SC 2 «Физические, химические и биохимические методы» 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, 2011

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

Издан на русском языке

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Сущность метода 2
4 Мешающее воздействие 3
5 Реактивы 3
6 Аппаратура 4
7 Отбор и подготовка проб 6
8 Химическая модификация 7
9 Определение 8
10 Калибровка 8
11 Вычисление 9
12 Точность результатов испытаний 10
13 Протокол испытания 10
Приложение А (справочное) Приготовление основных стандартных растворов, 1 000 мг/л 15
Приложение В (обязательное) Разложение проб донных отложений 17
Приложение С (справочное) Примеры настроек параметров прибора 19
Библиография 20

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Качество воды
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ

Якасць вады
ВЫЗНАЧЭННЕ МІКРАКОЛЬКАСЦІ ЭЛЕМЕНТАЎ МЕТАДАМ АТАМНА-АБСАРБЦЫЙНАЙ СПЕКТРАМЕТРЫІ З ВЫКАРЫСТАННЕМ ГРАФІТАВАЙ ПЕЧЫ

Water quality
Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace

Дата введения 2011-07-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения следовых количеств Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V и Zn в питьевой воде, поверхностных, подземных, сточных водах и донных отложениях при помощи атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием электротермической атомизации в графитовой печи. Метод применяется для определения низких концентраций элементов.

Предел обнаружения метода для каждого элемента зависит от матрицы пробы, а также от используемого прибора, типа атомизатора и использования химических модификаторов. Для проб воды с простой матрицей (например, низкая концентрация растворенных веществ и твердых частиц) пределы обнаружения метода будут близки пределам обнаружения прибора. Значения пределов обнаружения для 20 мкл пробы приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Ориентировочные характеристические концентрации, пределы обнаружения прибора и оптимальные рабочие диапазоны для пробы воды объемом 20 мкл

Элемент	Характеристическая концентрация m_o [a], пг	Предел обнаружения [b], мкг/л	Оптимальный рабочий диапазон [c], мкг/л
Ag	1,5	0,2	1,0 – 10,0
Al	10,0	1,0	6,0 – 60,0
As	15,0	1,0	10,0 – 100,0
Cd	0,7	0,1	0,4 – 4,0
Co	10,0	1,0	6,0 – 60,0
Cr	3,0	0,5	2,0 – 20,0
Cu	5,0 [d]	0,5	3,0 – 30,0
Fe	5,0	1,0	3,0 – 30,0
Mn	2,5	0,5	1,5 – 15,0
Mo	10,0	1,0	6,0 – 60,0
Ni	13,0	1,0	7,0 – 70,0
Pb	15,0	1,0	10,0 – 100,0
Sb	20,0	1,0	10,0 – 100,0
Se	25,0	2,0	15,0 – 150,0
Tl	10,0 [d]	1,0	6,0 – 60,0

Издание официальное

Окончание таблицы 1

Элемент	Характеристическая концентрация m_o [a], пг	Предел обнаружения [b], мкг/л	Оптимальный рабочий диапазон [c], мкг/л
V	35,0	2,0	20,0 – 200,0
Zn	0,8	0,5	0,5 – 5,0

[a] Характеристическая концентрация элемента m_o – масса в пикограммах, соответствующая сигналу в 0,004 4 с с использованием интегрированного спектрального поглощения (площадь пика) для оценки.
[b] Пределы обнаружения вычисляют как трехкратное стандартное отклонение повторных измерений холостого раствора.
[c] Оптимальный рабочий диапазон определяют как диапазон концентраций, соответствующий интегрированному спектральному поглощению, считанный между 0,05 и 0,5 с.
[d] Если используют коррекцию фона при возникновении эффекта Зеемана, значение m_o будет выше.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного документа, для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения).

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

ISO 5667-1:2006 [1] Качество воды. Отбор проб. Часть 1. Руководство по составлению программ и методик отбора проб

ISO 5667-3:2003 [2] Качество воды. Отбор проб. Часть 3. Руководство по хранению и обращению с пробами воды

ISO 5667-4:1987 Качество воды. Отбор проб. Часть 4. Руководство по отбору проб из естественных и искусственных озер

ISO 5667-5:2006 [3] Качество воды. Отбор проб. Часть 5. Руководство по отбору проб питьевой воды из очистных сооружений и трубопроводных распределительных систем

ISO 5667-6:2005 [4] Качество воды. Отбор проб. Часть 6. Руководство по отбору проб из рек и потоков

ISO 5667-10:1992 Качество воды. Отбор проб. Часть 10. Руководство по отбору проб сточных вод

ISO 5667-11:2009 [5] Качество воды. Отбор проб. Часть 11. Руководство по отбору проб из грунтовых вод

ISO 5667-15:2009 [6] Качество воды. Отбор проб. Часть 15. Руководство по сохранению и обращению с образцами шламов и отложений

ISO 15587-1:2002 Качество воды. Гидролитическое разложение для определения некоторых элементов в воде. Часть 1. Гидролитическое разложение в царской водке

ISO 15587-2:2002 Качество воды. Гидролитическое разложение для определения некоторых элементов в воде. Часть 2. Гидролитическое разложение в азотной кислоте

3 Сущность метода

Пробы воды фильтруют, разлагают или консервируют добавлением кислоты. Пробы донных отложений разлагают. Небольшую аликвоту пробы вводят в графитовую печь атомно-абсорбционного спектрометра. Печь является электроподогреваемой. При постепенном увеличении температуры проба высушивается, пиролизуется и атомизируется. Атомно-абсорбционная спектрометрия основывается на способности свободных атомов поглощать свет. Источник света излучает свет, специфический для определенного элемента (или элементов). Когда луч света проходит через атомное облако в нагретой графитовой печи, свет выборочно поглощается атомами отобранного (ых) элемента (ов).

[1] Действует взамен ISO 5667-1:1980, ISO 5667-2:1991.
[2] Действует взамен ISO 5667-3:1994.
[3] Действует взамен ISO 5667-5:1991.
[4] Действует взамен ISO 5667-6:1990.
[5] Действует взамен ISO 5667-11:1993.
[6] Действует взамен ISO 5667-15:1999.

Снижение интенсивности света регистрируют детектором при определенной длине волны. Концентрацию элемента в пробе определяют путем сравнения спектральной поглощательной способности пробы и калибровочных растворов. При необходимости мешающие воздействия могут быть устранены добавлением матричного модификатора в пробы до анализа или путем выполнения калибровки методом стандартных добавок.

Результаты выражают как массу анализируемого элемента (микрограммы или миллиграммы) на литр воды или на килограмм сухого вещества в донных отложениях.

4 Мешающее воздействие

Некоторые пробы, особенно сточных вод и разложений донных отложений, могут содержать большое количество веществ, которые могут влиять на результаты анализа. Высокие концентрации хлоридов могут стать причиной получения низких результатов, так как увеличивается летучесть многих элементов и может произойти их потеря во время пиролиза. Матричные эффекты могут быть устранены частично или полностью оптимизацией температурной программы, использованием труб и платформ с пиролитическим покрытием, химических модификаторов, метода стандартных добавок, коррекции фона.

5 Реактивы

Для предварительной обработки проб и приготовления растворов используют только химические вещества и растворы самой высокой чистоты, если не указано иное.

5.1 Вода, сорт 1, соответствующая требованиям ISO 3696:1987 (проводимость ≤ 0,01 мСм/м) или выше.

Воду используют для приготовления всех растворов. Качество воды проверяют до использования.

5.2 Азотная кислота, концентрированная, c (HNO_3) = 14,4 моль/л, $\rho \approx 1{,}4$ кг/л (65 %).

Если концентрированная азотная кислота содержит значительное количество анализируемых элементов, ее очищают дистилляцией при слабом кипении в кварцевой аппаратуре. Дистилляцию следует проводить в вытяжном шкафу.

В настоящем методе может быть использована азотная кислота с плотностью ρ = 1,40 кг/л (65 %) и ρ = 1,42 кг/л (69 %) при условии минимального содержания анализируемых элементов.

5.3 Азотная кислота, c (HNO_3) ≈ 7 моль/л.

Одну часть концентрированной азотной кислоты (5.2) добавляют к одной части воды (5.1) при перемешивании.

5.4 Азотная кислота, c (HNO_3) ≈ 1 моль/л.

Добавляют в приблизительно 500 мл воды (5.1) 70 мл концентрированной азотной кислоты (5.2) и разбавляют водой (5.1) до 1 000 мл.

5.5 Азотная кислота, c (HNO_3) ≈ 0,1 моль/л.

Добавляют в приблизительно 500 мл воды (5.1) 7 мл концентрированной азотной кислоты (5.2) и разбавляют водой (5.1) до 1 000 мл.

5.6 Соляная кислота, концентрированная, c (HCl) = 12,1 моль/л, $\rho \approx 1{,}19$ кг/л (37 %).

Если концентрированная соляная кислота содержит значительное количество анализируемых элементов, ее очищают дистилляцией в кварцевой аппаратуре при слабом кипении. Дистилляцию следует проводить в вытяжном шкафу.

5.7 Соляная кислота, c (HCl) ≈ 6 моль/л.

Одну часть концентрированной соляной кислоты (5.6) добавляют к одной части воды (5.1) при перемешивании.

5.8 Соляная кислота, c (HCl) ≈ 1 моль/л.

К приблизительно 500 мл воды (5.1) добавляют 83 мл концентрированной соляной кислоты (5.6) и доводят водой (5.1) до 1 000 мл.

5.9 Основные стандартные растворы, ρ = 1 000 мг/л.

Основные стандартные растворы могут быть приобретены в готовом виде.

Процедуры приготовления основных стандартных растворов из металлов или металлических солей приведены в приложении А. Основные стандартные растворы остаются стабильными в течение одного года или в соответствии с рекомендациями изготовителя.

5.10 Стандартный раствор, ρ = 10 мг/л.

Пипеткой переносят 1 000 мкл основного стандартного раствора (5.9) в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 0,5 мл концентрированной азотной кислоты (5.2) и доводят до метки водой (5.1).

Раствор хранят в течение 6 мес.

5.11 Стандартный раствор, ρ = 1 мг/л.

Пипеткой переносят 100 мкл основного стандартного раствора (5.9) в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 0,5 мл концентрированной азотной кислоты (5.2) и доводят до метки водой (5.1).

Раствор хранят в течение 6 мес.

5.12 Стандартный раствор, ρ = 100 мкг/л.

Пипеткой переносят 1 000 мкл стандартного раствора (5.10) в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 0,5 мл концентрированной азотной кислоты (5.2) и доводят до метки водой (5.1).

Раствор хранят в течение 1 мес.

5.13 Калибровочные растворы

Калибровочные растворы готовят из стандартных растворов (5.10 – 5.12).

В качестве примера приведена нижеследующая процедура.

Готовят серию калибровочных растворов, содержащих 2, 4, 6, 8, 10 мкг/л анализируемого элемента; пипеткой переносят соответственно 200, 400, 600, 800, 1 000 мкл стандартного раствора (5.11) в мерные колбы вместимостью 100 мл, добавляют такое же количество кислоты, как при консервации проб воды. Растворы охлаждают (при необходимости) и доводят до метки водой (5.1).

Калибровочные растворы, содержащие менее 1 мг/л анализируемого элемента, используют не более 1 мес, а растворы с содержанием менее 100 мкг/л – не более 1 сут.

5.14 Холостой калибровочный раствор

Готовят холостой калибровочный раствор таким же образом, как и калибровочные растворы, но без добавления стандартного раствора.

5.15 Модификатор из нитрата палладия и магния

Раствор $Pd(NO_3)_2$ (10 г/л) может быть приобретен в готовом виде. Растворяют 0,259 г $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 100 мл воды (5.1). Перемешивают раствор нитрата палладия с двукратным объемом раствора нитрата магния. 10 мкл смешанного раствора соответствуют 15 мкл Pd и 10 мкл $Mg(NO_3)_2$. Приготовленная смесь также может быть приобретена в готовом виде.

Свежий раствор готовят ежемесячно.

5.16 Модификатор из нитрата магния

Растворяют 0,865 г $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 100 мл воды (5.1). 10 мкл раствора соответствуют 50 мкл $Mg(NO_3)_2$.

5.17 Модификатор из дигидрофосфата аммония

Растворяют 2,0 г $NH_4H_2PO_4$ в 100 мл воды (5.1). 10 мкл раствора соответствуют 200 мкл $NH_4H_2PO_4$.

5.18 Модификатор из дигидрофосфата аммония и нитрата магния

Растворяют 2,0 г $NH_4H_2PO_4$ и 0,173 г $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 100 мл воды (5.1). 10 мкл раствора соответствуют 200 мкл $NH_4H_2PO_4$ и 10 мкл $Mg(NO_3)_2$.

5.19 Никелевый модификатор

Растворяют 0,200 г никелевого порошка в 1 мл концентрированной азотной кислоты (5.2) и доводят до 100 мл водой (5.1). 10 мкл раствора соответствуют 20 мкл Ni. Раствор $Ni(NO_3)_2$ также может быть приобретен в готовом виде.

5.20 Продувочный и защитный газ, аргон (Ar) (≥ 99,99 %).

6 Аппаратура

Следующая процедура содержит минимальные требования, которые необходимо выполнять для достижения чистоты стекла и пластмассы, если иное не указано:

а) до использования выдерживают оборудование в азотной (5.4) или соляной кислоте (5.8) не менее 1 сут;

b) промывают водой (5.1) не менее трех раз.

До погружения оборудования в кислоту снимают те его части, которые сделаны из полиамида (например, винты и гайки оборудования для отбора проб).

Необходимые меры предосторожности должны быть приняты для исключения использования одного и того же оборудования для проб с высокими концентрациями и проб, содержащих микроколичества элементов.

6.1 Емкости для проб воды, изготовленные из полипропилена, полиэтилена или фторированного этиленпропилена (FEP).

Материал бутылок и укупорочных средств должен быть бесцветным и не содержать анализируемые элементы или взаимодействовать с ними.

Для определения ультраследовых количеств элементов (< 0,1 мкг/л) необходимо строго соблюдать следующую процедуру очистки:

a) промывают новые бутылки ацетоном, чтобы удалить возможные жировые остатки. Допускается использование подходящего моющего средства;

b) промывают водой (5.1);

c) выдерживают в соляной кислоте (5.7) в течение 1 нед при комнатной температуре или в течение 24 ч при 45 °C – 50 °C;

d) промывают водой (5.1);

e) выдерживают в азотной кислоте (5.3) в течение 1 нед при комнатной температуре или в течение 24 ч при 45 °C – 50 °C;

f) промывают водой (5.1) и переносят в «чистую лабораторию»;

g) выдерживают в азотной кислоте (5.5) в течение 1 нед, чтобы подготовить бутылки к используемой матрице;

h) промывают водой (5.1) несколько раз;

i) высушивают подготовленным очищенным воздухом в боксе (при необходимости);

j) хранят очищенные бутылки в закрытых пластиковых мешках.

В случае, если нет необходимости в соблюдении этапов c) и e), необходимо учесть, что соляная кислота предпочтительно используется для полиэтилена и полипропилена, тогда как азотная кислота используется для FEP и стеклянной посуды.

6.2 Емкости для проб донных отложений, состоящие из широкогорлых контейнеров из пластмассы или стекла.

Для очистки контейнеров достаточно использовать моющие средства с последующей промывкой водой (5.1).

6.3 Фильтровальное оборудование, изготовленное из стеклянного или пластмассового материала без металлических частей, очищенного в соответствии с процедурой, указанной в первом абзаце раздела 6.

6.4 Фильтры, мембранные фильтры или капиллярные фильтры с номинальным размером пор 0,4 и 0,45 мкм соответственно.

Материал не должен выделять или поглощать анализируемые элементы. Чистят фильтры азотной кислотой (5.5) и промывают несколько раз водой (5.1).

6.5 Агатовая ступка для измельчения донных отложений в тонкоизмельченный порошок.

6.6 Пипетки вместимостью от 100 до 1 000 мкл.

Сменные наконечники пипеток должны быть изготовлены из пластмассы, предпочтительно бесцветной, не содержащей анализируемые элементы и не взаимодействующей с ними.

Необходимо убедиться в том, что сменные наконечники пипеток не загрязняют пробы. Непосредственно перед использованием сменные наконечники пипеток промывают тем раствором, который будет использован.

В зависимости от уровня концентрации, который следует определить, новые и повторно используемые сменные наконечники пипеток очищают разбавленной кислотой, например азотной кислотой (5.4), и промывают водой (5.1).

6.7 Атомно-абсорбционный спектрометр, оборудованный графитовой печью, системой коррекции фона и спектральными лампами с полым катодом.

Допускается использование безэлектродных разрядных ламп.

Печь должна быть оборудована системой вытяжной вентиляции для удаления вредного дыма и пара.

6.8 Автодозатор, используемый для улучшения точности определения.

В зависимости от уровней концентрации, которые следует определять, сосуды автодозатора должны быть очищены разбавленной кислотой. При повторном использовании их следует всегда

сначала промывать кислотой, например азотной (5.4), а затем промывать водой (5.1). Если автодозатор будет использован для ультраследового определения элементов (< 0,1 мкг/л), необходимо проводить дополнительный этап очистки, наполняя сосуды автодозатора такой же кислотой и с такой же концентрацией, как при консервации проб, которые будут анализированы. Наполненные кислотой сосуды автодозатора оставляют не менее чем на 2 ч. Затем промывают несколько раз водой (5.1).

6.9 Графитовые трубки с пиролитическим покрытием с платформами для элементов высокой или средней летучести. Элементы низкой летучести следует атомизировать со стенок.

Для достижения удовлетворительных результатов необходимо соблюдать рекомендации изготовителя в отношении использования графитовых трубок.

7 Отбор и подготовка проб

7.1 Отбор проб

Отбор проб должен проводиться в соответствии с ISO 5667-1 – ISO 5667-6, ISO 5667-10, ISO 5667-11 и ISO 5667-15.

Оборудование для отбора проб воды должно быть сконструировано таким образом, чтобы пробы не соприкасались с частями, сделанными из металла. Оборудование должно быть изготовлено из пластмассы, не выделяющей анализируемые элементы в пробу и допускающей его очистку в разбавленной соляной кислоте.

7.2 Подготовка проб воды

7.2.1 Общие положения

Подготовка и анализ проб с особенно низкой концентрацией элементов следует проводить в условиях «чистой лаборатории». Понятие «чистая лаборатория» предусматривает подачу подготовленного очищенного воздуха в лабораторию и защиту проб от загрязнений различными источниками. Допускается использование «боксов» с подготовленным очищенным воздухом, подаваемым ламинарным потоком, с созданием слегка избыточного давления.

Микроколичества элементов анализируют в пробах воды:

a) нефильтрованных, консервированных добавлением азотной кислоты. До проведения анализа образовавшиеся частицы должны осаждаться;

b) фильтрованных (растворенных). Фильтруют пробу с помощью мембранного или капиллярного фильтра и консервируют фильтрат добавлением азотной кислоты;

c) разложенных в кислоте. Разлагают консервированную пробу азотной кислотой или царской водкой.

До проведения анализа консервированные пробы воды хранят в прохладном месте (1 °C – 5 °C) в соответствии с ISO 5667-3.

7.2.2 Фильтрование

Фильтрование проб необходимо в случае определения растворенных форм микроэлементов. Фильтруют пробу сразу после отбора проб и до консервации. Не допускается использование оборудования, в котором проба может соприкасаться с металлическими частями. Для того чтобы уменьшить риск загрязнения, лучше проводить фильтрование под давлением, чем фильтрование под вакуумом.

Готовят не менее одной холостой пробы фильтрованием (и консервацией) воды (5.1) таким же образом, как и анализируемые пробы.

7.2.3 Консервация

Консервируют пробы воды в соответствии с ISO 5667-3. Для достижения значения pH < 2 в пробах добавляют концентрированную азотную кислоту (5.2) из расчета 0,5 мл кислоты на 100 мл пробы. Для консервации проб воды с высокой щелочностью может потребоваться добавление большего количества кислоты. В пробу должно быть добавлено достаточное количество кислоты, чтобы предотвратить потерю элементов из-за поглощающих эффектов. Количество добавленной кислоты необходимо зафиксировать.

Предпочтительно проводить консервацию пробы воды в «чистой лаборатории», чтобы избежать риска загрязнения. Холостую пробу консервируют таким же образом, как и анализируемые пробы.

7.2.4 Разложение проб воды

Методы разложения проб воды царской водкой и азотной кислотой установлены в ISO 15587-1 и ISO 15587-2. В связи с тем, что хлориды могут создавать серьезные мешающие воздействия при использовании графитовой печи, рекомендуется проводить разложение проб воды азотной кислотой. Однако для некоторых элементов, например Sb, азотная кислота не подходит и следует использовать царскую водку.

Готовят не менее одной холостой пробы разложением воды (5.1) таким же образом, как анализируемые пробы.

До проведения анализа доводят пробы, подвергнутые разложению, до необходимого объема водой (5.1).

7.3 Подготовка проб донных отложений

7.3.1 Хранение проб донных отложений

После отбора пробы донных отложений до их подготовки (см. ISO 5667-15) хранят в контейнерах (6.2) в замороженном состоянии или в холодильнике.

Если определение следует проводить на сухой пробе, желательно высушить пробу сублимацией или при 105 °C в течение 24 ч. Измельчают высушенную пробу в агатовой ступке (6.5), гомогенизируют. При необходимости пробу просеивают.

Высушенные донные отложения гигроскопичны и при хранении поглощают влагу. Пробы, высушенные сублимацией, содержат небольшой процент воды. До проведения разложения и анализа необходимо контролировать массовую долю воды в высушенных пробах.

7.3.2 Разложение проб донных отложений

См. приложение В.

8 Химическая модификация

Химические модификаторы используют для устранения спектральных и/или неспектральных помех в пробе (матричные эффекты).

Существование неспектральных помех устанавливают измерением пробы с или без добавления анализируемого элемента и сравнением извлечения анализируемого элемента со стандартом калибровки. Для того чтобы убедиться, что модификация происходит, повторяют такую же процедуру с добавлением выбранного химического модификатора.

Целью химической модификации является достижение достаточно высокой температуры пиролиза, позволяющей удаление массы сопутствующих веществ до стадии атомизации. Сочетание Pd и $Mg(NO_3)_2$ является «универсальным» модификатором, который используется для ряда элементов. Сочетание Pd с восстановителем, например аскорбиновой кислотой, иногда используется вместо Pd/$Mg(NO_3)_2$. Фоновое поглощение обычно бывает высоким при использовании $Mg(NO_3)_2$. Также используются другие модификаторы. Некоторые из них (например, соединения Ni) могут быть неблагоприятными, так как они содержат элементы, которые часто обнаруживаются тем же оборудованием и могут вызвать загрязнение печи. В таблице 2 указано несколько рекомендаций по химическим модификаторам для элементов, определяемых в соответствии с настоящим стандартом. Допускается применение других химических модификаторов в случае, если при их применении получаются достоверные результаты.

В случае использования химических модификаторов их добавляют в анализируемые пробы, холостые растворы (растворы реактивов), холостые пробы, калибровочные растворы, холостые калибровочные растворы. Для достижения количества модификаторов, указанного в таблице 2, необходимо добавить 10 мкл раствора модификатора. Раствор модификатора предпочтительно вводят автодозатором непосредственно в атомизатор после размещения в нем пробы.

Таблица 2 – Рекомендуемые химические модификаторы

Элемент	Химические модификаторы (5.15 – 5.19)	Количество, мкг [a)]
Ag	Pd + $Mg(NO_3)_2$ или $NH_4H_2PO_4$	15 + 10 200
Al	Pd + $Mg(NO_3)_2$ или $Mg(NO_3)_2$	15 + 10 50

Окончание таблицы 2

Элемент	Химические модификаторы (5.15 – 5.19)	Количество, мкг [a)]
As	Pd + $Mg(NO_3)_2$ или Ni (в виде нитрата)	15 + 10 20
Cd	Pd + $Mg(NO_3)_2$ или $NH_4H_2PO_4$ + $Mg(NO_3)_2$	15 + 10 200 + 10
Co	$Mg(NO_3)_2$	50
Cr	$Mg(NO_3)_2$	50
Cu	Pd + $Mg(NO_3)_2$	15 + 10
Fe	$Mg(NO_3)_2$	50
Mn	Pd + $Mg(NO_3)_2$ или $Mg(NO_3)_2$	15 + 10 50
Mo	Не требуется модификатор	–
Ni	$Mg(NO_3)_2$	50
Pb	Pd + $Mg(NO_3)_2$ или $NH_4H_2PO_4$ + $Mg(NO_3)_2$	15 + 10 200 + 10
Sb	Pd + $Mg(NO_3)_2$ Ni (в виде нитрата)	15 + 10 20
Se	Pd + $Mg(NO_3)_2$ или Ni (в виде нитрата)	15 + 10 20
Tl	Pd + $Mg(NO_3)_2$	15 + 10
V	Не требуется модификатор	–
Zn	Pd + $Mg(NO_3)_2$ или $Mg(NO_3)_2$	15 + 10 6

[a)] Указанные количества являются рекомендательными. Значительно более низкие количества могут потребоваться в некоторых атомизаторах. См. также рекомендации изготовителей прибора.

9 Определение

Примеры программирования графитовой печи приведены в приложении С.

Температурная программа обычно включает 4 стадии:

a) сушка;

b) пиролиз;

c) атомизация;

d) очистка.

Рекомендуется первоначально использовать температуры и время, указанные изготовителем в руководстве по эксплуатации прибора. Подачу аргона следует прерывать на стадии атомизации.

Всегда используют коррекцию фона.

Допускается использование длин волн с другими значениями (при различной чувствительности), например для Pb можно использовать длину волны 217,0 нм в тех случаях, если чувствительность приблизительно в два раза больше чувствительности при длине волны 283,3 нм, но при этом увеличивается риск появления помех. В случае высокой концентрации элементов возможно использование длины волны с более низкой чувствительностью, например: для Zn – 307,6 нм, Fe – 271,9 или 305,9 нм.

Для проведения оценки рекомендуется использование интегрированного спектрального поглощения (площадь пика).

10 Калибровка

10.1 Стандартный метод калибровки

Калибровку выполняют при помощи холостого калибровочного раствора (5.14) и 3 – 5 калибровочных растворов (5.13), соответствующих диапазону концентрации. Следует подчеркнуть, что линейность калибровочной зависимости часто ограничена.

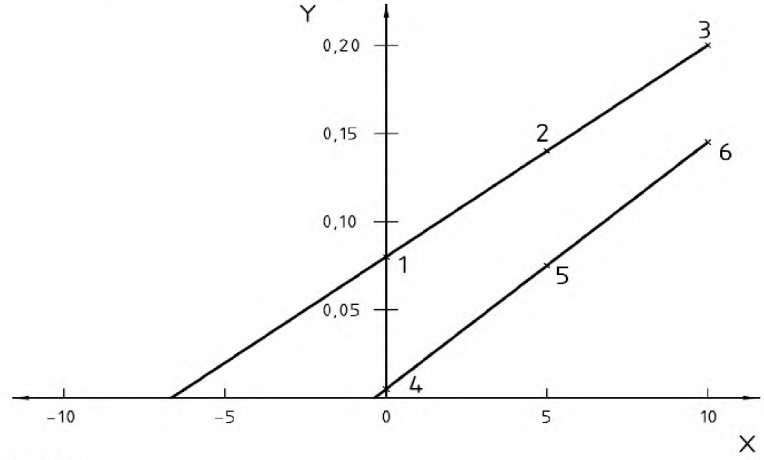
Корректируют значения спектральной поглощательной способности калибровочных растворов посредством вычитания значения спектральной поглощательной способности холостого калибровоч-

ного раствора. Для построения калибровочной зависимости или подсчета калибровочной кривой используют значения полученных результатов и концентраций анализируемых элементов в калибровочных растворах.

10.2 Метод стандартных добавок

Для снижения эффекта неспектральных помех, если не была использована химическая модификация и не были устранены матричные эффекты, применяют метод стандартных добавок при условии, что калибровочная кривая является линейной в используемом диапазоне спектральной поглощательной способности. Метод стандартных добавок нельзя использовать для коррекции спектральных помех, таких как неспецифическое фоновое поглощение, и в случае, если мешающие воздействия приведут к изменению сигнала на значение коэффициента более трех.

Переносят одинаковые объемы анализируемой пробы в три сосуда (например, сосуды автодозатора). В два сосуда добавляют небольшое количество стандартного раствора с таким расчетом, чтобы получить значения спектральной поглощательной способности, которые на 100 % и 200 % выше, чем значения, которые были бы получены от исходной пробы. Добавляют одинаковое количество воды (5.1) в третий сосуд. Тщательно перемешивают растворы. Измеряют интегрированное спектральное поглощение каждого раствора и затем строят график добавленной концентрации по абсциссе и измеренной спектральной поглощательной способности по ординате, как показано на рисунке 1. Определяют концентрацию анализируемого элемента в холостом растворе реактива или в холостой пробе таким же образом. На рисунке 1 концентрация анализируемого элемента в анализируемой пробе составляет 6,67 мкг/л, в холостой пробе – 0,36 мкг/л.



X – добавление, мкг/л;
Y – интегрированное спектральное поглощение;
1 – раствор анализируемой пробы;
2 – раствор анализируемой пробы + 5 мкг/л;
3 – раствор анализируемой пробы + 10 мкг/л;
4 – холостая проба;
5 – холостая проба + 5 мкг/л;
6 – холостая проба + 10 мкг/л

Рисунок 1 – Пример калибровочной зависимости стандартного добавления

11 Вычисление

11.1 Результаты для воды

Считывают значения концентраций анализируемых элементов в анализируемой пробе, в холостом растворе реактива и холостой пробе с калибровочного графика или подсчитывают их из калибровочной зависимости. Корректируют концентрации анализируемых элементов в анализируемой пробе вычитанием концентраций анализируемых элементов в холостом растворе (растворе реактивов) или холостой пробе.

Корректируют в соответствии со степенью разбавления (при необходимости).

Записывают результаты для воды в микрограммах на литр (мкг/л). В случае анализируемых проб, для которых нельзя получить различимый сигнал, результаты фиксируют в протоколе как меньшие, чем предел чувствительности.

11.2 Результаты для донных отложений

Считывают концентрации анализируемых элементов в анализируемой пробе и холостой пробе из калибровочного графика или подсчитывают их из калибровочной зависимости. Корректируют концентрации анализируемых элементов в анализируемой пробе вычитанием концентрации анализируемого элемента в холостой пробе.

Подсчитывают содержание анализируемого элемента в анализируемых пробах $w_{s,dm}$, мг/кг сухого вещества, при определении на сухой пробе по формуле

$$w_{s,dm} = \rho_{digs}\left(\frac{V_{digs}}{m_{drs}}\right) \quad (1)$$

или, если определение осуществляют на влажной пробе, по формуле

$$w_{s,dm} = \rho_{digs}\left(\frac{V_{digs}}{m_{ws} \cdot w_{dm,ws}}\right) \times 100, \quad (2)$$

где ρ_{digs} – концентрация анализируемого элемента в разложенной пробе, откорректированной холостой пробой, мкг/л;

V_{digs} – объем, разложенной пробы после разведения, мл;

m_{drs} – масса сухой пробы, мг;

m_{ws} – масса влажной пробы, мг;

$w_{dm,ws}$ – содержание сухого вещества во влажной пробе, %.

Результаты для донных отложений записывают в протоколе в миллиграммах на килограмм (мг/кг). В случае анализируемых проб, для которых нельзя получить различимый сигнал, результаты фиксируют в протоколе как меньшие, чем предел чувствительности.

12 Точность результатов испытаний

Межлабораторное испытание, которое было проведено в 2002 году, состояло из анализа двух образцов, пробы природной воды, сточной воды, разложенных донных отложений, гомогенизированного сухого озерного отложения и искусственно созданной пробы.

Результаты для Fe, Mn и Al не были представлены в протоколе испытаний проб донных отложений, так как уровни их концентрации были гораздо выше оптимального рабочего диапазона метода и очень мало лабораторий представили результаты в протоколе.

Низкие концентрации Fe в пробах сточной воды, Sb в пробах сточной воды, донных отложений и Tl в искусственно созданной пробе были обнаружены менее чем в трех лабораториях, поэтому полная статистическая оценка невозможна (см. таблицу 3).

13 Протокол испытания

Протокол испытания должен включать следующую информацию:

a) обозначение настоящего стандарта;

b) информацию, необходимую для идентификации пробы;

c) информацию о подготовке пробы, например, консервированной добавлением кислоты (нефильтрованной пробы), фильтрованной (растворенной) или подвергнутой разложению кислотой;

d) количество добавленной кислоты для консервации, если более 0,5 мл на 100 мл пробы;

e) информацию об используемом методе разложения;

f) результаты анализа проб воды и донных отложений;

g) дату отбора проб и проведения анализа;

h) информацию о других факторах, которые могли повлиять на результаты анализа.

Таблица 3 – Характеристики эффективности метода, основанного на межлабораторном сравнении, март 2002 г.

Анализируемый элемент	Проба	*n*	*o*	$x_{истин}$, мкг/л	*X*, мкг/л	Извлечение	Повторяемость CV, %	Воспроизводимость CV, %
Ag	SL	9	–	0,8	1,00	126	8,2	53,1
	SH	9	–	7,2	8,13	113	3,6	22,9
	FWL	5	1	–	0,774	–	8,2	56,9
	FWH	9	–	–	5,92	–	5,0	33,0,
	WW	7	1	–	3,43	–	8,8	32,0
	Dig	9	–	–	1,00	–	14,0	69,0
	Sed	4	1	–	0,172 [a)]	–	6,5	27,1
Al	SL	6	2	5	5,85	117	14,2	44,3
	SH	10	2	45	38,6	86	2,4	16,4
	FWL	11	–	–	170	–	6,6	46,2
	FWH	11	–	–	193	–	5,4	44,0
	WW	4	2	–	147	–	3,9	40,3
As	SL	17	2	9	9,00	100	2,8	14,1
	SH	19	2	81	77,5	96	2,7	10,5
	FWL	19	–	–	8,74	–	7,4	25,2
	FWH	21	–	–	68,6	–	3,6	17,8
	WW	14	1	–	11,6	–	4,0	35,9
	Dig	18	1	–	74,4	–	4,2	26,9
	Sed	17	1	–	16,3 [a)]	–	3,8	26,2
Cd	SL	33	1	0,3	0,303	101	3,5	17,0
	SH	34	2	2,7	2,81	104	1,9	10,7
	FWL	31	2	–	0,572	–	2,9	14,9
	FWH	31	3	–	3,07	–	2,1	10,4
	WW	27	2	–	1,00	–	3,1	27,5
	Dig	29	2	–	48,7	–	2,2	14,8
	Sed	27	3	–	9,53 [a)]	–	3,5	17,0

Продолжение таблицы 3

Анализируемый элемент	Проба	*n*	*o*	$x_{истин}$, мкг/л	*X*, мкг/л	Извлечение	Повторяемость CV, %	Воспроизводимость CV, %
Co	SL	13		5,5	5,71	104	3,1	8,5
	SH	12	2	49,5	50,6	102	1,0	7,9
	FWL	13		–	4,23	–	9,0	14,8
	FWH	13	1	–	40,5	–	2,6	10,6
	WW	10		–	11,6	–	7,0	32,9
	Dig	11		–	337	–	1,6	12,2
	Sed	10		–	68,0 [a)]	–	1,8	15,4
Cr	SL	21	3	1,9	1,91	101	7,5	12,4
	SH	24	1	17,1	17,5	102	2,0	7,9
	FWL	23	1	–	1,95	–	7,7	24,7
	FWH	23	2	–	14,0	–	2,0	7,3
	WW	17	4	–	3,91	–	4,2	40,5
	Dig	19		–	246	–	3,7	8,7
	Sed	18	3	–	51,3 [a)]	–	1,3	21,7
Cu	SL	18	1	2,5	2,60	104	8,1	13,2
	SH	19	1	22,5	23,0	102	3,8	5,6
	FWL	19		–	2,37	–	6,4	15,4
	FWH	20	1	–	29,8	–	2,3	7,2
	WW	11	1	–	5,08	–	10,0	30,3
	Dig	10	2	–	216	–	2,1	9,0
	Sed	12	1	–	43,9 [a)]	–	4,0	18,1
Fe	SL	5	1	3	4,43	148	9,0	33,0
	SH	7	–	27	27,0	100	3,4	13,8
	FWL	7	–	–	98,3	–	2,4	9,9
	FWH	6	–	–	116	–	1,6	11,2
Mn	SL	8	–	1,5	1,71	114	4,4	30,0
	SH	10	–	13,5	14,5	108	2,0	15,3
	FWL	8	1	–	5,47	–	2,7	22,5
	FWH	10	–	–	17,7	–	3,2	14,6
	WW	5	–	–	100	–	4,3	13,8

Продолжение таблицы 3

Анализируемый элемент	Проба	n	o	$x_{истин}$, мкг/л	X, мкг/л	Извлечение	Повторяемость CV, %	Воспроизводимость CV, %
Mo	SL	6	–	4,5	5,69	126	4,6	23,8
	SH	7	–	40,5	44,3	109	2,8	14,0
	FWL	4	–	–	5,76	–	11,5	13,7
	FWH	6	–	–	29,4	–	3,9	12,7
	WW	5	–	–	10,8	–	5,6	60,2
	Dig	6	–	–	12,0	–	9,5	88,4
	Sed	4	–	–	2,84 [a)]	–	2,6	73,7
Ni	SL	20	–	6	5,92	99	3,5	15,0
	SH	20	–	54	53,6	99	2,0	8,8
	FWL	17	1	–	3,11	–	11,7	24,0
	FWH	19	–	–	33,2	–	2,5	9,1
	WW	15	1	–	11,4	–	4,1	27,5
	Dig	14	2	–	294	–	2,4	6,8
	Sed	12	3	–	58,9 [a)]	–	1,6	7,6
Pb	SL	30	2	5	5,07	101	3,1	12,8
	SH	34	3	45	46,5	103	1,8	8,8
	FWL	32		–	7,76	–	8,5	17,2
	FWH	33	1	–	68,2	–	2,8	15,0
	WW	25	2	–	14,6	–	5,5	36,9
	Dig	29		–	541	–	3,1	14,7
	Sed	29	1	–	104 [a)]	–	3,4	14,5
Sb	SL	5		8	7,39	92	3,3	17,9
	SH	7		72	66,9	93	3,4	13,8
	FWL	5		–	5,78	–	4,9	21,2
	FWH	7		–	52,7	–	3,1	6,6
Se	SL	10		12	11,9	99	5,7	23,0
	SH	11		108	109	101	3,7	21,9
	FWL	10	1	–	10,2	–	5,9	13,4
	FWH	11		–	85,2	–	2,9	20,8
	WW	8		–	16,0	–	9,8	25,6
	Dig	4	1	–	4,94	–	7,7	39,5
	Sed	3	1	–	0,887 [a)]	–	0,7	21,7

Окончание таблицы 3

Анализируемый элемент	Проба	*n*	*o*	$x_{истин}$, мкг/л	*X*, мкг/л	Извлечение	Повторяемость CV, %	Воспроизводимость CV, %
Tl	SH	5	–	36	37,0	103	6,6	19,9
	FWL	3		–	4,20	–	3,4	40,6
	FWH	5		–	27,7	–	3,0	40,7
	Sed	3		–	0,928 [a)]	–	6,3	34,2
V	SL	5		15	15,1	101	1,2	15,9
	SH	5		135	138	102	1,4	12,4
	FWL	3	–	–	12,3	–	8,4	11,1
	FWH	5	–	–	83,8	–	2,3	13,1
	WW	3	–	–	50,0	–	1,1	56,4
	Dig	5	–	–	330	–	1,6	17,3
	Sed	4	–	–	63,0 [a)]	–	6,0	19,2
Zn	SL	5	1	0,5	0,579	116	10,8	47,6
	SH	5	1	4,5	3,71	82	2,1	35,9
	FWL	6	1	–	1,17	–	8,8	40,3
	FWH	7	–	–	5,99	–	6,5	30,4
	WW	4	–	–	120	–	2,0	7,0
	Dig	3	–	–	1 373	–	3,0	25,0
	Sed	4	–	–	233 [a)]	–	1,6	23,4

n – количество принятых значений;
o – количество выбросов;
$x_{истин}$ – действительное значение (по согласованию);
X – среднее значение;
CV – коэффициент вариации;
SL – искусственно созданная проба с низкой концентрацией;
SH – искусственно созданная проба с высокой концентрацией;
FWL – природная вода с низкой концентрацией;
FWH – природная вода с высокой концентрацией;
WW – сточная вода, подвергнутая разложению;
Dig – донное отложение, подвергнутое разложению HNO_3;
Sed – проба донных отложений, подвергнутая разложению.

[a)] Результаты для сухой пробы донных отложений, мкг/г.

Приложение А
(справочное)

Приготовление основных стандартных растворов, 1 000 мг/л

А.1 Общие положения

Нижеуказанные процедуры приготовления основных стандартных растворов приведены в [1], [2].

Все соли должны быть высушены в течение 1 ч при 105 °С, если не указано иное.

Количество металлов и металлических солей, используемых для приготовления основных стандартных растворов, приведено в таблице А.1.

Таблица А.1 – Количество металлов и металлических солей для приготовления основных стандартных растворов

Элемент	Химическое соединение (металл)	Формула	Количество, г
Ag	Металл	Ag	1,000
Al	Металл	Al	1,000
As	Триоксид мышьяка	As_2O_3	1,320
Cd	Металл [a)]	Cd	1,000
Co	Металл [a)]	Co	1,000
Cr	Триоксид хрома	CrO_3	1,923
Cu	Металл [b)]	Cu	1,000
Fe	Металл [b)]	Fe	1,000
Mn	Металл	Mn	1,000
Mo	Триоксид молибдена	MoO_3	1,500
Ni	Металл	Ni	1,000
Pb	Нитрат свинца	$Pb(NO_3)_2$	1,599
Sb	Металлический порошок	Sb	1,000
Se	Диоксид селена	SeO_2	1,405
Tl	Нитрат талия	$TlNO_3$	1,303
V	Металл [a)]	V	1,000
Zn	Металл [a)]	Zn	1,000

[a)] Очищенный кислотой (1 : 9) HNO_3.
[b)] Очищенный кислотой (1 : 1) HCL.

А.2 Основные стандартные растворы

А.2.1 Основной стандартный раствор Ag

Растворяют металл в 80 мл (1 : 1) HNO_3 при нагревании для улучшения растворения. Охлаждают раствор и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 мл. Доводят объем раствора до метки водой. Хранят раствор в янтарной бутылке или бутылке, полностью завернутой в алюминиевую фольгу, чтобы защитить от света.

А.2.2 Основной стандартный раствор Al

Растворяют металл в 4 мл (1 : 1) HCL и 1 мл концентрированной HNO_3 в мензурке. Медленно нагревают мензурку для улучшения растворения. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 мл. Добавляют 10 мл (1 : 1) HCL и доводят объем раствора до метки водой.

А.2.3 Основные стандартные растворы As и Mo

Растворяют химическое соединение металла в 100 мл воды и 10 мл концентрированной HNO_3, обязательно нагревая для улучшения растворения. Основной стандартный раствор As подкисляют 20 мл концентрированной HNO_3. Охлаждают раствор и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 мл. Доводят объем раствора до метки водой.

А.2.4 Основные растворы Cd, Co, Cu, Mn, V и Zn

Растворяют металл в 50 мл (1 : 1) HNO_3 , нагревая при необходимости нагреванием для улучшения растворения. Охлаждают раствор и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 мл. Доводят объем раствора до метки водой.

А.2.5 Основной стандартный раствор Cr

Растворяют металл в 120 мл (1 : 5) HNO_3. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 мл. Доводят объем раствора до метки водой.

А.2.6 Основной стандартный раствор Fe

Растворяют металл в 100 мл (1 : 1) HCL при нагревании для улучшения растворения. Охлаждают раствор и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 мл. Доводят объем раствора до метки водой.

А.2.7 Основной стандартный раствор Ni

Растворяют металл в 20 мл горячей концентрированной HNO_3. Охлаждают раствор и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 мл. Доводят объем раствора до метки водой.

А.2.8 Основной стандартный раствор Pb

Растворяют химическое соединение в минимальном количестве (1 : 1) HNO_3. Добавляют 20 мл (1 : 1) HNO_3. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 мл. Доводят объем раствора до метки водой.

А.2.9 Основной стандартный раствор Sb

Растворяют металлический порошок в 20 мл (1 : 1) HNO_3 и 10 мл концентрированной HCL. Добавляют 100 мл воды и 1,50 г винной кислоты. Слегка нагревают раствор для достижения полного растворения. Охлаждают раствор и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 мл. Доводят объем раствора до метки водой.

А.2.10 Основной стандартный раствор Se

Растворяют химическое соединение в 200 мл воды. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 мл. Доводят объем раствора до метки водой.

А.2.11 Основной стандартный раствор Tl

Растворяют металл в воде. Добавляют 10 мл концентрированной HNO_3. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 мл. Доводят объем раствора до метки водой.

Основные растворы следует готовить и хранить отдельно. Основные растворы хранят около одного года.

Приложение В
(обязательное)

Разложение проб донных отложений

В.1 Реактивы

В.1.1 Вода, сорт 1, соответствующая требованиям ISO 3696:1987 (проводимость ≤ 0,01 мСм/м) или выше.

Качество воды проверяют до использования.

В.1.2 Азотная кислота, концентрированная, c (HNO_3) = 14,4 моль/л, $\rho \approx 1,4$ кг/л (65 %).

Если концентрированная азотная кислота содержит значительное количество анализируемых элементов, ее очищают дистилляцией при слабом кипении в кварцевой аппаратуре. Дистилляцию следует проводить в вытяжном шкафу.

В.1.3 Азотная кислота, c (HNO_3) ≈ 7 моль/л.

Одну часть концентрированной азотной кислоты (В.1.2) добавляют к одной части воды (В.1.1) при перемешивании.

В.1.4 Соляная кислота, концентрированная, c (HCl) = 12,1 моль/л, $\rho \approx 1,19$ кг/л (37 %).

Если концентрированная соляная кислота содержит значительное количество анализируемых элементов, ее очищают дистилляцией в кварцевой аппаратуре при слабом кипении. Дистилляцию следует проводить в вытяжном шкафу.

В.1.5 Соляная кислота, c (HCl) ≈ 6 моль/л.

Одну часть концентрированной соляной кислоты (В.1.4) добавляют к одной части воды (В.1.1) при перемешивании.

В.2 Оборудование

В.2.1 Сосуды для разложения, бесцветные бутылки, изготовленные из боросиликатного стекла или стекла не худшего качества, с крышками с резьбой, вместимостью приблизительно 100 мл.

Бутылки и крышки с резьбой должны выдерживать давление 200 кПа (120 °С).

В.2.2 Автоклав, способный работать при давлении 200 кПа (120 °С).

В.3 Разложение

В.3.1 Общие положения

Взвешивают образцы влажных или высушенных донных отложений. Добавляют азотную кислоту или смесь соляной и азотной кислот (царская водка) и разлагают пробы в закрытых сосудах под давлением (при 120 °С). Определение осуществляют на жидкой фазе.

В связи с тем, что хлориды могут создавать серьезные мешающие воздействия при использовании графитовой печи, рекомендуется проводить разложение проб воды азотной кислотой. Однако для некоторых элементов, например Sb, азотная кислота не подходит и следует использовать царскую водку.

В.3.2 Разложение азотной кислотой

В сосуд для разложения (В.2.1) переносят точно взвешенное количество пробы, около 1 г сухого вещества или эквивалентное количество влажной пробы. Добавляют 20 мл азотной кислоты (В.1.3). Плотно закрывают сосуд для разложения и нагревают при 120 °С (200 кПа) в течение 1 ч, соблюдая инструкции изготовителя автоклава. По истечении времени охлаждают сосуд до комнатной температуры. Снимают крышку сосуда и удаляют газы вытяжным колпаком. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл. Доводят объем раствора до метки водой (В.1.1). После осаждения нерастворенных веществ проводят определение элементов надосадочной жидкости. При необходимости раствор фильтруют или центрифугируют.

Допускается проведение разложения в микроволновой печи в закрытых сосудах под давлением при условии, что заданное время разложения и давление приводят к одинаковым с полученными в вышеописанном методе результатам.

Готовят не менее одной холостой пробы разложением воды таким же образом, как и для анализируемых проб.

В.3.3 Разложение царской водкой

В сосуд для разложения (В.2.1) переносят точно взвешенное количество пробы, около 1 г сухого вещества или эквивалентное количество влажной пробы. Добавляют 15 мл соляной кислоты (В.1.5), затем добавляют 5 мл азотной кислоты (В.1.3). Дают пробе отстояться, пока не прекратится видимая реакция. Плотно закрывают сосуд для разложения и нагревают при 120 °С (200 кПа) в течение 1 ч, соблюдая инструкции изготовителя автоклава. По истечении времени охлаждают сосуд до комнатной температуры. Снимают крышку сосуда и удаляют газы вытяжным колпаком. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл. Доводят объем раствора до метки водой (В.1.1). После осаждения нерастворенных веществ проводят определение элементов на надосадочной жидкости. При необходимости раствор фильтруют или центрифугируют.

Допускается проведение разложения в микроволновой печи в закрытых сосудах под давлением при условии, что заданное время разложения и давление приводят к одинаковым с полученными в вышеописанном методе результатам.

Готовят не менее одной холостой пробы разложением воды таким же образом, как и для анализируемых проб.

Приложение С
(справочное)

Примеры настроек параметров прибора

С.1 Общие положения

Среди приборов различных изготовителей, а также между старыми и новыми моделями могут быть значительные различия. Рекомендуется первоначально использовать температуру, предложенную изготовителем.

Таблица С.1 – Настройки инструментальных параметров

Элемент	Длина волны, нм	Ширина щели, нм	Температура пиролиза, °С		Температура атомизации, °С	
			без модификатора	с модификатором [a)]	без модификатора	с модификатором [a)]
Ag	328,1	0,7	650	1 000/650	1 600	2 200/2 200
Al	309,3	0,7	1 400	1 700/1 700	2 500	2 350/2 400
As	193,7	0,7	300	1 400/1 300	1 900	2 200/2 500
Cd	228,8	0,7	300	900/900	1 250	1 100/1 800
Co	240,7	0,2	1 100	1 400	2 200	2 400
Cr	357,9	0,7	1 050	1 650	2 300	2 600
Cu	324,7	0,7	1 100	1 100	2 300	2 600
Fe	248,3	0,2	1 000	1 400	1 900	2 400
Mn	279,5	0,2	1 100	1 400/1 400	2 100	2 300/2 200
Mo	313,3	0,7	1 800	–	2 700	–
Ni	232,0	0,2	1 100	1 400	2 400	2 400
Pb	283,3	0,7	600	1 200/600	1 500	2 000/1 900
Sb	217,6	0,7	900	1 200/1 100	1 900	1 900/2 400
Se	196,0	2,0	200	1 000/900	2 100	2 100/2 000
Tl	276,8	0,7	600	1000	1 350	1 650
V	318,4	0,7	1 400	–	2 650	–
Zn	213,9	0,7	600	1 000/600	1 300	2 000

[a)] Альтернативные значения температур представлены для случаев, когда рекомендуются два альтернативных химических модификатора.

Библиография

[1] U.S. EPA Method 200.9, *Determination of trace elements by stabilized temperature graphite furnace atomic absorption* (Обнаружение микроэлементов атомной абсорбцией с атомизацией в графитовой печи со стабилизированной температурой), Rev. 2.2, 1994

[2] U.S. EPA Method 200.7, *Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry* (Обнаружение металлов и микроэлементов в воде и сточных водах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой), Rev. 4.4, 1994 (Mo, V и Zn)

[3] Matousek, J.P Interference in electrothermal atomic absorption spectrometry. Their elimination and control (Мешающие воздействия в электротермической атомно-абсорбционный спектрометрии. Устранение и контроль), *Prog. Analyt. Atom. Spectrosc.* 4, 1981, стр. 247 – 310

[4] MOODY, J.R. and LINDSTROM, R.M. Selection and cleaning of plastic containers for storage of trace element samples (Выбор и очистка контейнеров из пластика для хранения проб микроэлементов), *Anal. Chem.* 49, 1977, стр. 2264 – 2267

[5] LAXEN, D.P.H. and HARRISON, R.M. Cleaning methods for polythene containers prior to the determination of trace metals in freshwater samples (Методы очистки полиэтиленовых контейнеров до обнаружения микроэлементов в пробах пресной воды), *Anal. Chem.* 53, 1981, стр. 345 – 350

[6] WELZ, B. and SPERLING, M. *Atomic absorption spectrometry* (Атомно-абсорбционная спектрометрия), 3rd edn., Wiley-VCH, 1998

[7] WELZ, B, SCHLEMMER, G. and MUDAKAVI, J.R. Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. Performance for the determination of 21 elements. (Модификатор «нитрат палладия – нитрат магния» для электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии. Часть 5. Характеристики для определения 21 элемента), *J. Anal. At. Spectrom.* 7, 1992, стр. 1257 – 1271

[8] SLAVIN, W. *Graphite furnace – A source book* (Графитовая печь. Сборник материалов). The Perkin-Elmer Corporation, 1984

[9] XIAO-QUAN, S. and BEI, W. Is palladium or palladium-ascorbic acid or palladium-magnesium nitrate a more universal chemical modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry (Является ли раствор палладия или раствор палладия – аскорбиновой кислоты более универсальным химическим модификатором для электротермичеческой атомно-абсорбционной спектрометрии), *J. Anal. At. Spectrom.*, 10, 1995, стр. 791 – 798

[10] HOLM, K. and BORG, H. *Interlaboratory trial for validation of ISO/DIS 15586* (Межлабораторное испытание для валидации ISO/DIS 15586). ITM, Report 106, ISRN SU-ITM-R-106-SE

Ответственный за выпуск *В. Л. Гуревич*

Сдано в набор 01.02.2011. Подписано в печать 12.03.2011. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 2,79 Уч.- изд. л. 1,34 Тираж 40 экз. Заказ 456

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