ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

Су сапасы
Құрамындағы сынапты анықтау
Амальгамдаумен байытуды қамтитын әдістер

Качество воды
Определение содержания ртути
Методы, включающие обогащение амальгамированием

ҚР СТ ИСО 16590 – 2007

(ISO 16590 - 2000 « Water quality — Determination of mercury — Methods involving enrichment by amalgamation, IDT)

Ресми басылым

Қазақстан Республикасы Индустрия және сауда министрлігі
Техникалық реттеу және метрология комитеті
(Мемстандарт)

Астана

gost.e-ecolog.ru

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

Су сапасы
Құрамындағы сынапты анықтау
Амальгамдаумен байытуды қамтитын әдістер

ҚР СТ ИСО 16590 – 2007

(ISO 16590 - 2000 « Water quality — Determination of mercury — Methods involving enrichment by amalgamation, IDT)

Ресми басылым

Қазақстан Республикасы Индустрия және сауда министрлігі
Техникалық реттеу және метрология комитеті
(Мемстандарт)

Астана

Алғысөз

1 «Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты» республикалық мемлекеттік кәсіпорны **ӘЗІРЛЕП ЕНГІЗДІ**

2 Қазақстан Республикасы Индустрия және сауда министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитетінің 2007 жылғы 17 тамыздағы № 470 бұйрығымен **БЕКІТІЛІП ҚОЛДАНЫСҚА ЕНГІЗІЛДІ**

3 Осы стандарт ИСО 16590 – 2000 «Су сапасы. Құрамындағы сынапты анықтау. Амальгамдаумен байытуды қамтитын әдістерге» қатысты бірдей стандарт болып табылады, мәтінде қосымша талаптар көлбеу қаріппен ерекшеленген.

4 БІРІНШІ ТЕКСЕРУ МЕРЗІМІ 2012 жыл
ТЕКСЕРУ КЕЗЕҢДІЛІГІ 5 жыл

5 АЛҒАШ РЕТ ЕНГІЗІЛДІ

Осы стандарт Қазақстан Республикасы Индустрия және сауда министрлігі Техникалық реттеу және метрология комитетінің рұқсатынсыз ресми басылым ретінде толықтай немесе бөлшектеліп басылып шығарыла, көбейтіле және таратыла алмайды

Мазмұны

1	Қолданылу саласы	1
2	Нормативтік сілтемелер	1
3	Әдістің мәні	2
4	Реактивтер мен материалдар	3
5	Жабдық	4
6	Реактивтерді дайындау	6
7	Кедергі келтіретін әсерлер	10
8	Сынақтар жүргізу	12
9	Сынақтар хаттамасы	18
10	Нәтижелерді өлшеу дәлдігін бақылау	18
11	Қауіпсіздік техникасының талаптары	20
	А қосымшасы. Гидролиздің ультрадыбыс әдісі	21
	В қосымшасы. Гидролиздің автоклав әдісі	22
	С қосымшасы. Микротолқынды гидролиз әдісі	23
	Қосымша. Библиография	24

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

Су сапасы
Құрамындағы сынапты анықтау
Амальгамдаумен байытуды қамтитын әдістер

Water quality — Determination of mercury — Methods involving enrichment by amalgamation

Енгізілген күні 2008.07.01.

1 Қолданылу саласы

Осы стандарт жер асты, жер беті және ағынды сулардың құрамындағы жалпы сынапты анықтау әдістерін белгілейді.

2 Нормативтік сілтемелер

Осы стандартта мынадай стандарттарға сілтемелер пайдаланылды:

ҚР СТ ИСО/МЭК 17025-2001 Сынақ калибрлеу зертханаларының құзыреттілігіне қойылатын жалпы талаптар.

ҚР СТ ГОСТ Р 51592- 2003 Су. Сынамаларды іріктеуге қойылатын жалпы талаптар.

ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) Өлшеуге арналған зертханалық шыны ыдыс. Цилиндрлер, өлшектер, құтылар, сынауықтар. Жалпы техникалық шарттар.

ГОСТ 2652-78 Калий бихроматы. Техникалық шарттар.

ГОСТ 3118-77 Реактивтер. Тұз қышқылы. Техникалық шарттар.

ГОСТ 4204-77 Реактивтер. Күкірт қышқылы. Техникалық шарттар.

ГОСТ 4328-77 Реактивтер. Натрий гидроокисі. Техникалық шарттар.

ГОСТ 4461-77 Реактивтер. Азот қышқылы. Техникалық шарттар.

ГОСТ 4517-87 Реактивтер. Талдау кезінде қолданылатын көмекші реактивтер мен ерітінділерді дайындау әдістері.

ГОСТ 5456-79 Реактивтер. Гидроксиламин гидрохлориді. Техникалық шарттар.

ГОСТ 6344-73 Реактивтер. Тионесеппәр. Техникалық шарттар.

ГОСТ 6709 – 72 Дистилденген су. Техникалық шарттар.

ГОСТ 7298-79 Реактивтер. Күкірт-қышқыл гидроксиламині. Техникалық шарттар.

Ресми басылым

ГОСТ 10398-76 Реактивтер және ерекше таза заттар. Құрамындағы затты анықтаудың кешенді метрикалық әдісі.

ГОСТ 20015-88 Хлороформ. Техникалық шарттар.

ГОСТ 20288-74 Реактивтер. Төрт хлорлы көміртегі. Төрт хлорлы көміртек. Техникалық шарттар.

ГОСТ 22673-77 Натрий трихлорацетаты. Техникалық шарттар.

ГОСТ 24104-88 Жалпы мақсатқа арналған және үлгілік зертханалық таразылар. Жалпы техникалық шарттар.

ГОСТ 27025-86 Реактивтер. Сынақтар жүргізу бойынша жалпы нұсқаулар.

ГОСТ 27567-87 Ерекше таза заттар. Калий пергаментін қалпына келтіретін заттардың қоспаларын анықтау әдісі.

ГОСТ 29227-91 Зертханалық шыны ыдыс. Градусқа бөлінген тамшуырлар. 1-бөлім. Жалпы талаптар

ГОСТ 29228 - 91 Зертханалық шыны ыдыс Градусқа бөлінген тамшуырлар. 2-бөлім. Күту уақыты белгіленбеген градусқа бөлінген тамшуырлар.

ГОСТ 29229-91 Зертханалық шыны ыдыс. Градусқа бөлінген тамшуырлар. 3-бөлім. Күту уақыты 15 с градусқа бөлінген тамшуырлар.

ГОСТ 29230-91 Зертханалық шыны ыдыс. Градусқа бөлінген тамшуырлар. 4-бөлім. Үрме тамшуырлар.

3 Әдістің мәні

Осы стандартта сынапты анықтаудың үш әдісі жазылған. Бірінші және екінші әдістер сулардағы, мысалы, ыза сулардағы жер беті немесе ағынды суларындағы концентрациясы 0,01-1мкг/дм^3 сынапты анықтауға сәйкес келеді. Аса жоғары концентрациялар су сынамасын арастырған жағдайда белгіленеді.

Суда сынаптың жалпы болуы үлгіні гидролиздегеннен кейін анықталады. Егер анықтауға еритін сынап қосындылары ғана жататын болса, гидролиздер алдында сынама мембраналық сүзгі арқылы (0,45мкм) сүзіледі.

Бір және екі валентті сынап қалпына келтіргішпен, мысалы, қалайы хлоридімен (II), $SnCl_2$ немесе натрий тетрагидроборатымен, $NaBH_4$, қышқыл ортада қарапайым нысанға дейін қалпына келтіріледі. Содан кейін қарапайым сынапты ерітіндіден құрамында сынабы ең аз инертті газ ағыны көмегімен десорбциялайды және ауданы үлкен асыл металдың бетіне, мысалы, сынап адсорбцияланатын алтын/платина торға ауыстырылады. Сынап адсорбент тез қызған кезде бөлінеді және бұдан әрі газ-жеткізгіш ағынымен сәйкесті астаушаға ауыстырылады. Оптикалық тығыздық атомдық-абсорбциялық спектрометрдің сәуле бөлу сәулесінде толқынның

ұзындығы 253,7 нм болғанда өлшенеді. Концентрциялар градусқа бөлінген кестені қолдану арқылы есептеледі.

Сынаптың барлық қосылыстарын толық ыдырату үшін гидролиз процедурасы талап етіледі. Гидролизді сынап концентрациясын ұқсас алдын ала өндеусіз анықтауға болатыны белгілі болса, сонда ғана өндіруге болады.

Осы стандартқа сәйкес жасалған талдауларды арнайы даярланған қызметкерлердің орындағаны өте маңызды.

Табиғи су көздерінде сынап қосылыстары әдетте өте аз концентрациялармен - 0,1мкг/дм^3 кем концентрациямен кездеседі. Өте жоғары концентрацияларды, мысалы, ағын суларда кездестіруге болады. Бейорганикалық та, органикалық та сынап қосылыстары болуы мүмкін. Сынап тұнғыларда және қоқыстарға жиналады.

Үшінші әдіс – дитизонмен фотометрикалық анықтау.

Сынап иондары қышқыл ортада (pH 2-3) суда ерімейтін сынап дитизонатын $Hg(HDz)_2$ түзеді. Анықтама хлороформмен шайғындағаннан кейін түзілген қызғылт $Hg(HDz)_2$ және қалдық жасыл дитизон H_2Dz фотометриясына негізделген. Ерімейтін немесе кешенді сынап қосылыстарын, сондай-ақ металл сынапты табу үшін анықтауды қышқылдап минералдаудан кейін жүргізу керек. Әдіс араластырмай немесе концентрацияламай 0,025-тен 1,0мг/дм^3 Hg^{2+} дейінгі аралықта қышқылдап минералдағаннан кейін жер үсті және ағынды сулары үшін қолданылады. 250см^3 сынаманы өңдегеннен кейін 1дм^3 –де 0,01 мг анықтауға болады.

4 Реактивтер мен материалдар

Талдау кезінде «т.ү.т.» квалификациялы реактивтерді немесе құрамында сынабы өте аз реактивтерді пайдалану керек. Суда және реактивтерде сынаптың болуы аналиттің (талдау кезінде анықталатын заттың) ең аз концентрациясымен салыстырғанда өте аз болуға тиіс.

4.1 Дистилл су. ГОСТ 6709-72;

4.2 Бидистилденген су ГОСТ 4517 бойынша;

4.3 Азот қышқылы, *с* (HNO_3)=1,40г/см^3, т.ү.т.;

4.4 Күкірт қышқылы, *с* (H_2SO_4)=1,84г/см^3, т.ү.т.;

4.5 Тұз қышқылы, *с* (HC1)=1,19г/см^3, т.ү.т.;

4.6 Калий перманганаті, т.ү.т.

4.7 Калий бихроматы, $K_2Cr_2O_7$, т.ү.т.

4.8 Калий пероксодисульфаты, $K_2S_2O_8$, т.ү.т.

4.9 Тұз-қышқыл гидроксиламині, H_2NOH-HCI т.ү.т.

4.10 Қалайы хлориді, $SnCI_2 \cdot 2H_2O$ т.ү.т.

4.11 Сынап оксиді, HgO т.ү.т.

4.12 Натрий гидроксиді, т.ү.т.

4.13 Магний перхлораты, $Mg(CIO_4)_2$, т.ү.т. ірі түйіршікті

4.14 Натрий тетрагидробораты, т.ү.т.
4.15 Темір нитраты (III), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, т.ү.т.
4.16 Натрий сульфиді $Na_2S \cdot 9H_2O$
4.17 Күкірт-қышқыл гидроксиламині $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ т.ү.т.
4.18 Несепнәр NH_2CONH_2 т.ү.т.
4.19 Натрий ацетаты $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ т.ү.т.
4.20 Комплексон III, 0,1 М ерітінді
4.21 Дитизон, $C_{13}H_{12}N_4S$ т.ү.т
4.22 Төртхлорлы көміртек т.ү.т.
4.23 Сынап хлориді $HgCl_2$ т.ү.т.
4.24 Хлороформ, т.ү.т.

5 Жабдық

Пайдаланар алдында барлық шыны ыдысты араласқан азот қышқылымен жуып алады (6.20), содан кейін сумен бірнеше рет шаяды.

5.1 Градусталған тамшуырлар ГОСТ 29169, ГОСТ 29227, ГОСТ 29228, ГОСТ 29229, ГОСТ 29230 бойынша;

5.2 Зертханалық шыны ыдыс - цилиндрлер, өлшектер, құтылар, сынауықтар ГОСТ 1770 бойынша;

5.3 Фотометр, толқынының ұзындығы (490 – 610) нм қолданыстағы нормативтік құжаттар бойынша;

5.4 Қабатының қалыңдығы 1 және 2 см астаушалар;

5.5 Айдауға арналған ыдыс: сыйымдылығы 500см^3 екі ауызды құты, тоңазытқыш және сыйымдылығы 100см^3 тамшылық құйғы;

5.6 Сыйымдылығы 250см^3 бөлгіш құйғы;

5.7 Рұқсат етілетін абсолют қателігі ±0,001г ең үлкен аралықтағы арнайы дәлдік сыныпты зертханалық таразы;

5.8 ауқымы 1,0-ден 14 pH бірлігіне дейін pH-метр;

5.9 СОПпр-2а-2-010, секундомер, шкала сиымдылығы 30 мин, 60 с;

5.10 ГОСТ 13646 бойынша сынапты шыны термометр;

5.11 сынама іріктегіш;

5.12 су моншасы.

5.13 Атомдық-абсорбциялық спектрометр (ААС), мониторингтің (бақылау) тиісті жүйесімен;

5.14 сынапты анықтау үшін сәуле шашу көзі, мысалы, поло-катодты немесе электродсыз разрядты шам;

5.15 құрамында мыналар:

- шыны немесе кварц түтікті білдіретін, ішкі диаметрі 2 см, ұзындығы 15 см кем емес (ААС түріне байланысты) сіңіретін ұяшық және кварц саңылаулары;

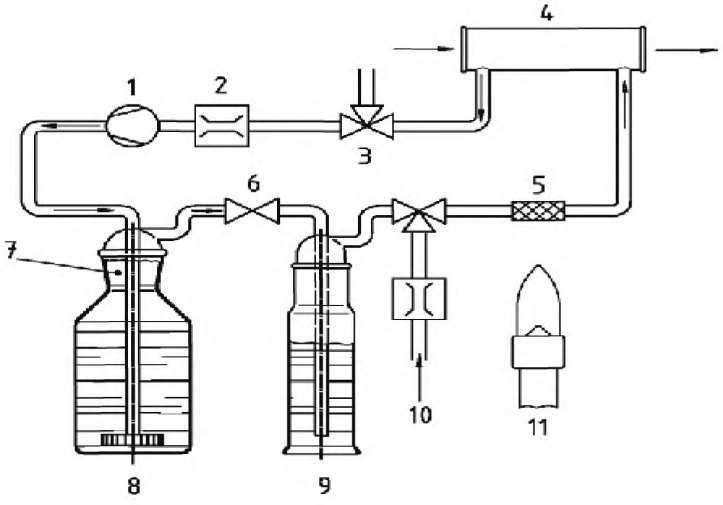
- қуаттылығы 1-2дм^3/мин, пластик түтіктері бар (жабық жүйе) ауа

айдайтын сорғы (мысалы жарғақты сорғы, шлангтық сорғы);

- редукциялық клапанмен жабдықталған инертті газдың (мысалы, азоттың немесе аргонның) баллоны;
- пластик түтіктері бар шығын өлшегіш;
- сыйымдылығы 100, 250 немесе 1000см^3 құтыны білдіретін, 1-суретте көрсетілгендей түбі жалпақ, тығыздалған шыны тығыны және шыны қорытпалы жуып-шаятын ыдысы бар реакциялық ыдыс;
- сіңіретін ұяшыққа арналған қыздыру аспабы,
- қыздыру элементі бар және асыл металдан алынған адсорбенті бар (мысалы, алтын/платина тор) кварц түтік;
- сыйымдылығы 100см^3, алдын ала сақтандыру клапаны бар газ-жуып-шаю құтысы;
- үш тарапты ысырма;
- ылғал сіңіруге арналған түтік.

Жабық жүйенің үлгісі 1-суретте көрсетілген.

Ескертпе – Сорғылар мен түтіктерге арналған пластик материалды таңдау кезінде сақтық шараларын қолдану керек. Үздіксіз ағынды жүйеге немесе ағынды-инъекциялық жүйеге рұқсат етіледі. Пайдаланушыға өндіруші берген нұсқауларды басшылыққа алу ұсынылады.

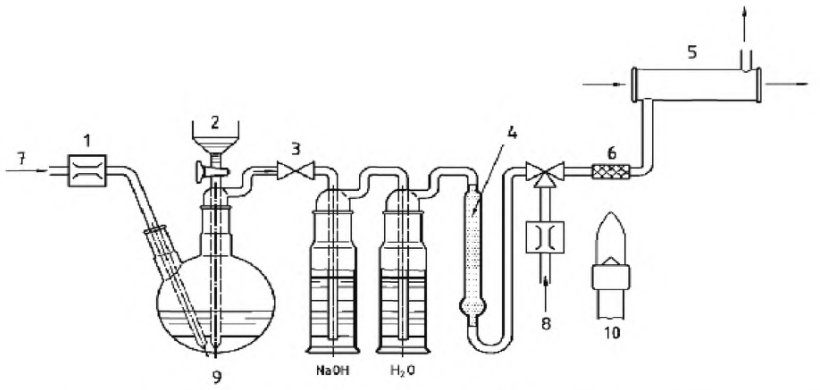


1- ауа-айдау сорғысы, қуаттылығы 1 – 2 дм^3/мин; 2- шығынөлшегіш; 3- үш тарапты ысырма; 4- сіңіретін ұяшық: ішкі диаметрі 2см, ұзындығы 15см; 5- алтын/платина тор; 6- сақтандыру клапаны; 7- тығыздалған шыны тығын; 8- реакциялық ыдыс , 100, 250 немесе 1000см^3 ; 9- $SnCl_2$ в H_2SO_4; 10- инертті газ; 11 қыздыру аспабы

1-сурет.

Қалайы хлоридімен (II) қалпына келтіргеннен кейін және амальгамдаумен байытқаннан кейін сынапты анықтауға арналған жабдық (жабық жүйе)

2-суретте 2-әдісте пайдаланылған жабдықтың үлгісі берілген.



1 Шығынөлшегіш; 2-$NaBH_4$ ерітіндісі; 3-Сақтандыру клапаны; 4-Ылғал сіңіргіш; 5-Сіңіретін ұяшық: ішкі диаметрі 2см, ұзындығы 15см; 6-Алтын/платина тор; 7-Инертті газға арналған кіргізу клапаны 1; 8-Инертті газға арналған кіргізу клапаны 2; 9-Реакциялық құты, 100 немесе 250$см^3$; 10-Қыздыру аспабы

Ескертпелер

1 Осы әдісті пайдалану кезінде H_2 көп мөлшері бөлінеді. Шайғындау аспабын пайдалану ұсынылады.

2 Аппаратураны, ұқсас метрологиялық немесе одан жақсы сипаттамалары бар өлшегіш құтыны пайдалануға рұқсат етіледі.

2-сурет.

Натрий тетрагидроборатымен қалпына келтіргеннен кейін және амальгамдаумен байытқаннан кейін сынапты анықтауға арналған жабдық (ашық жүйе)

6 Реактивтерді дайындау

Ерітінділерді дайындау кезінде ГОСТ 4517, ГОСТ 25794.2 талаптарын сақтау керек.

6.1 Калий перманганатының ерітіндісі

Калий перманганатының, $KMnO_4$, 50 г 1000$см^3$ суға ерітеді.

6.2 Тұрақтандырғыштың ерітіндісі

Калий бихроматының, $K_2Cr_2O_7$, 5 г-мын 500$см^3$ азот қышқылында (4.3) ерітеді де, көлемін сумен 1000$см^3$ дейін жеткізеді.

6.3 Калий пероксодисульфатының ерітіндісі

Калий пероксодисульфатының, $K_2S_2O_8$, 40 г-мын 1000$см^3$ суға ерітеді.

6.4 Тұз қышқылы гидроксиламинының ерітіндісі

Тұз қышқылы гидроксиламинының, H_2NOH-HCI, 10г-мын 1000см^3 суға ерітеді.

6.5 Қалайы хлоридінің (II) ерітіндісі

Қалайы хлоридінің (II), $SnCI_2 \cdot 2H_2O$, 5 г-мын 30см^3 тұз қышқылына (4.5) ерітеді де, көлемін сумен 100см^3 дейін жеткізеді. Ағынды жүйелерде өте төмен концентрациялы ерітіндіні, мысалы, 0,5г в 100см^3 пайдалануға болады. Осындай ерітіндіні (концентрациясы өте төмен) сол күні аса концентрациялы ерітіндіден, оны сумен араласатыра отырып, жаңадан дайындайды.

Егер бақылау сынамасы үшін өте жоғары нәтиже алынса, 30 минуттың ішінде сынап қалдықтарын жою үшін азотты осы ерітінді арқылы өткізеді.

6.6 Күкірт қышқылы, 2н ерітінді.

H_2SO_4 т.ұ.т. (тығыздығы 1,84) 56 см^3 бидистиллятпен 1дм^3 дейін араластырады. Ерітіндіні дитизиннің жұмыс ерітіндісінің шағын мөлшерімен дитизин ерітіндісі жасыл болғанша шайқайды. Дитизиннің қалдық мөлшерін хлороформмен шайғындайды.

6.7 Күкіртқышқыл гидроксиламині, 10% ерітінді.

$(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ т.ұ.т. 10г –мын 90см^3 бидистиллятта ерітеді. Ерітіндіні дитизонмен H_2SO_4 2н ерітіндісі сияқты тазартады.

6.8 Натрий ацетаты, 1моль/дм^3 ерітінді.

$CH_3COONa \cdot 3H_2O$ т.ұ.т. 136г-мын бидистиллятта ерітеді де, көлемін 1дм^3 дейін жеткізеді. Ерітіндіні дитизонмен H_2SO_4 2н ерітіндісі сияқты тазартады.

6.9 Комплексон III, 0,1моль/дм^3 ерітінді.

Этилендиаминотетрасірке қышқылының екінатрий тұзының Na_2H_2 ($C_{10}H_{12}O_8N_2$) 37,2 г-мын ерітеді де, көлемін бидистиллятпен 1дм^3 дейін жеткізеді.

6.10 Дитизон.

Негізгі ерітінді. Дитизоннің $C_{13}H_{12}N_4S$ т.ұ.т. 0,1 г-мын сыйымдылығы 200см^3 бөлгіш құйғыға салады да, 150 см^3 төртхлорлы көміртегіде т.ұ.т. ерітеді (10 мин бойы шайқағаннан кейін реактивтің барлығына дерлік ериді). Күңгірт-жасыл ерітіндіні сыйымдылығы 500 см3 бөлгіш құйғыға сүзеді де, қайтадан 0,1н аммиак ерітіндісінің 100 см^3 –мен шайқайды. Су фазасында сары алғышқы аммонийдитизонат түрінде дитизин болады, органикалық фаза дитизинде бар қоспа есебінен сары немесе қызғылт түске боялады. Алынған су шайғынын 200см^3 төртхлорлы көміртекпен араластырады, содан кейін H_2SO_4 екіқалыпты ерітіндісінің 10 – 15 см^3 еркін дитизиннің жасыл реңкі пайда болғанға дейін қышқылдатады. Ерітіндіні босаған дитизон толығымен органикалық фазаға өткенше ырғақпен шайқайды. Осы операцияны 0,1 н аммиак ерітіндісімен шайқағаннан кейін органикалық фаза түссіз болғанша қайталайды. Дитизонаттың аммиак ерітіндісін төртхлорлы көміртегіден мұқият бөліп алады, жаңа жіберілген

200см3 хлороформды қосады, 15 см^3 H_2SO_4 2н ерітіндісін қышқылдатады да, дитизон хлороформ фазасына өтіп біткенше қатты шайқайды. Осылайша тазартылған дитизонның негізгі ерітіндісін 100см^3 бидистиллятпен жуып-шаяды, күңгірт түсті бөтелкеге ауыстырып құяды және 10см^3 бидистиллятты және 1см^3 H_2SO_4 2н ерітіндісін қосады. Ерітінді суықта және қараңғыда шамамен 6 ай сақталады. Аликвот бөлшектері қажет жағдайда жаңадан тазартыла алады.

Жұмыс ерітіндісі. Дитизонның 1см^3 тазартылған негізгі ерітіндісін оның концентрациясына сәйкес қабатының қалыңдығы 1см астаушада таза хлороформға қатынасы бойынша өлшенген толқын ұзындығы 610нм болғанда оның оптикалық тығыздығы 0,450± 0,01 құрауы үшін жіберілген хлороформмен араластырады. Жаңа жасалған ерітіндіні күн сайын дайындайды. Ерітіндінің концентрациясы шамамен 10 мкг/см^3.

6.11 Сынаптың стандартты ерітінділері (7.3 бойынша анықтау үшін)

Негізгі ерітінді. 0,1353г $HgCl_2$-ге т.ү.т. 30см^3 концентратталған H_2SO_4 қосады және көлемін бидистиллятпен 1дм^3 дейін жеткізеді. 1см^3 ерітіндіде 0,100мг Hg^{2+} болады.

Жұмыс ерітіндісі. 10,0см^3 негізгі ерітіндіні пайдаланар алдында 3см^3 концентратталған H_2SO_4 қосады және көлемін бидистиллятпен 1дм^3 дейін жеткізеді. 1 см^3 ерітіндіде 0,001мг Hg^{2+} болады.

Калибрлеу қисығы. 0,00; 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0; 1,0мг/дм^3 Hg^{2+} сәйкесті бар сынаптың 20,0см^3 жұмыс ерітіндісін іріктеп алады да, көлемін бидистиллятпен 20 дм^3 дейін жеткізеді және минерализацияланған сынама сияқты өңдейді.

6.12 Сынаптың бастапқы ерітіндісі I, (Hg)=100мг/дм^3.

108,0мг сынап оксидін (II), HgO, 10см^3 ерітінді-тұрақтандырғышта ерітеді және 1000см^3 дейін сумен араластырады. 1см^3 осы ерітінді 0,1 мг сынапқа сәйкес келеді.

Сынаптың бастапқы ерітіндісін I сынаптың стандартты үлгісінен дайындауға болады. Ерітінді шамамен бір ай тұрақты болып қалады.

6.13 Сынаптың бастапқы ерітіндісі II, (Hg)=1мг/дм^3.

10см^3 тұрақтандырғыш ерітіндісін 10см^3 бастыпқы сынап ерітіндісіне I қосады да, сумен 1000см^3 дейін араластырады. Осы ерітіндінің 1см^3 1мкг сынапқа сәйкес келеді. Ерітінді шамамен бір апта тұрақты болып қалады.

6.14 Сынаптың стандартты ерітіндісі I, (Hg)=100 мкг/дм^3.

10см^3 тұрақтандырғыш ерітіндісін 100см^3 сынаптың бастапқы ерітіндісіне II қосады да, сумен 1000см^3 дейін жеткізді. Осы ерітіндінің 1см^3 100мкг сынапқа сәйкес келеді.

Ерітіндіні оны пайдаланатын күні дайындайды.

6.15 Сынаптың стандартты ерітіндісі II, с (Hg)=10мкг/дм^3.

Судың көмегімен 1см^3 тұрақтандырғыш ерітіндісінің көлемін және 10см^3 стандартты ерітіндінің I көлемін 100см^3 дейін жеткізеді. Осындай ерітіндінің 1см^3 10 мкг сынапқа сәйкес келеді. Ерітінді тек шағын уақыт аралығы ішінде ғана тұрақты және тікелей қолданар алдында дайындалуға тиіс.

6.16 Сынаптың стандартты ерітіндісі III, (Hg)=1мкг/дм^3.

Судың көмегімен 1см^3 тұрақтандырғыш ерітіндісінің көлемін және 10см^3 стандартты ерітіндінің II көлемін 100см^3 дейін жеткізеді. Осындай ерітіндінің 1см^3 1мкг сынапқа сәйкес келеді. Ерітінді тікелей қолданар алдында дайындалуға тиіс.

6.17 Сынаптың калибрлеу ерітінділері

Калибрлеу ерітінділерін талданатын ерітінділердің көлеміне сәйкес және олардағы сынаптың күтілетін концентрациясына сәйкес дайындайды.

Мысалы, 0,01-0,1мкг/дм^3 аралығындағы концентрациялар үшін мынадай жұмыстар орындалады:

- сыйымдылығы 100см^3 өлшегіш құтылардан әрқайсысына сынаптың III стандартты ерітіндісінен сәйкесті 1,0см^3, 2,0см^3, 4,0см^3, 6,0см^3, 8,0 және 10,0см^3 –нан тамшуырмен өлшеп алады;
- әрбір құтыға 1см^3 тұрақтандырғыш ерітіндіден қосады;
- әрбір құтыны сумен таңбаға дейін толтырады да, мұқият араластырады.

Осы калибрлеу ерітінділерінде сәйкес 0,01мкг/дм^3, 0,02мкг/дм^3, 0,04мкг/дм^3, 0,06мкг/дм^3, 0,08мкг/дм^3 және 0,1мкг/дм^3 сынап болады. Оларды тікелей әрбір өлшем сериясы алдында дайындайды.

0,1-1мкг/дм^3 аралығындағы концентрациялар үшін II сынаптың стандартты ерітіндісін пайдалана отырып, сол операцияларды орындайды. Осы жағдайда эталон ерітінділерде сәйкестігімен 0,1мкг/дм^3, 0,2мкг/дм^3, 0,4мкг/дм^3, 0,6мкг/дм^3, 0,8мкг/дм^3 және 1мкг/дм^3 сынап болады. Егер салыстырмалы түрде талданатын ерітінділердің үлкен көлемдері пайдаланылатын болса, онда эталон ерітінділердің көлемдері және, сәйкестігімен, қосылатын стандартты ерітінділердің саны ұлғаяды. Ерітінділерді тікелей әрбір өлшем сериясы алдында дайындайды.

Егер калибрлеу өлшемдері қайта жасалатын болса, ерітінділердің басқа жинағын дайындайды.

6.18 Бақылау сынамасының ерітіндісі

Көлем 1000см^3 жеткенше, 10см^3 ерітінді-тұрақтандырғышты сумен араластыра отырып, талданатын ерітіндінің көлеміне сәйкес келетін бақылау ерітіндісінің көлемін дайындайды. Сынамаға арналған сияқты гидролиздің осындай процедурасын қолданады (7.1.1 қараңыз). Бақылау сынамасы бар процедура талдаудың әрбір сериясына қосылуға тиіс.

6.19 Газ-жуып-шаю ерітіндісі

2,5г қалайы хлоридін (II), $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, және 7,5см^3 күкірт қышқылын

аз ғана суға ерітеді де, 50см^3 дейін сумен араластырады.

6.20 Шыны ыдысқа арналған жуып-шаю ерітіндісі

150см^3 азот қышқылын сумен 1000см^3 дейін араластырады.

6.21 Газ-жуып-шаю ерітіндісі I: натрий гидроксиді ерітіндісі

10г NaOH -ын100см^3 суға ерітеді.

6.22 Газ-жуып-шаю ерітіндісі II: су, 4.2 сәйкес.

6.23 Ылғал сіңіргіш: магний перхлораты, $Mg(ClO_4)_2$, ірі түйіршікті

6.24 Натрий тетрагидроборатының ерітіндісі

Аз ғана суға 3 г натрий тетрагидроборатын, $NaBH_4$, және 1 г натрий гидроксидін NaOH араластырады. Көлемін дейін 100 см^3 жеткізеді және қағаз сүзгіден өткізеді.

Ерітінді бірнеше күн ішінде ғана тұрақты.

Ағынды жүйелерде аз концентрацияға рұқсат етіледі, мысалы, 100см^3 суға 0,02 г натрий тетрагидроборатын және 0,03г натрий гидроксиды рұқсат етіледі.

Ерітіндіні пайдаланатын күні дайындау қажет.

6.25 Темірдің буфер ерітіндісі (III)

Суға 14 г темір нитратін (III), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, араластырады және көлемін сумен 100см^3 дейін жеткізеді.

Ағынды жүйелер үшін ең аз концентрацияға рұқсат етіледі.

Жаңа ерітіндіні күн сайын дайындайды.

7 Кедергі келтіретін әсерлер

Сынапппен жұмыс істеу барысында реакциялық ыдыстың қабырғаларында ауыстыру реакциясы, атап айтқанда абсорбция және десорбциялау болады деген қауіп бар. Сондықтан шығынды шектеу мақсатында, мысалы, ыдыс қабырғаларындағы адсорбция себебінен 10см^3 тұрақтандырғыш ерітіндісін қосады да, көлемін 1000 см^3 дейін сынамамен жеткізеді.

Сынамада pH=1 болуға және бихроматтың артықшылығы туралы білдіретін қызғылт-сары реңді көрсетуге тиіс.

Егер осы жағдайларға қол жеткізілмесе, тағы тұрақтандырғышты қосады және көлемді түзететін сәйкесті коэффициентті есепке қосады.

Сынап булары әр түрлі пластик материалдар арқылы өтеді. Осының салдарынан құбырлар материалын таңдауға ерекше назар аудару керек. Шыны немесе арнайы пластмасса түтіктерді, мысалы, FEP (FEP - перфтороэтенгексафторопропен сополимері) түтіктерін пайдалануға болады. Мысалы, силикон түтіктерді пайдалануға болмайды.

Ұшпа органикалық заттар ультракүлгін ауқымда абсорбциялана алады және қателікпен сынап деп қабылдануы мүмкін. Көптеген жағдайларда оларды ерітінді толығымен қызыл түске боялғаншы калий пергаментін қоса

отырып, бұзады және 10 минут инертті газмен үрлей отырып жояды; бұл сынап қосылыстарын қалпына келтірер алдында жасалады. Көбіне спецификациялық емес абсорбцияның осындай әсері фондық өтеу жүйесін пайдалана отырып жоюға болады.

Барлық ерітінділер қалпына келтірер алдында және сынап буларын десорбциялар алдында бірдей температураға (20°С) дейін жеткізілуге тиіс. астауша терезелеріндегі су конденсациясын, егер астаушаны инфрақызыл шаммен қыздырса, болдырмауға болады.

Матрицада басқа элементтердің болуы салдарынан орын болатын интерференция қалпына келтіргішті таңдауға байланысты. Егер элементтердің концентрациясы 1-кестеде берілген мәндерден асатын болса, бұл өте төмен нәтижелерге әкелуі мүмкін.

Егер натрий тетрагидроборатын емес, қалайы хлоридін (II) пайдаланатын болса, ауыр металдардан аз интерференция туындайды. Ағынды жүйелер пайдаланылған кезде, ауыр металдар интерференциясының әсері 1-кестеге қарағанда аз болуы мүмкін.

Қалайы хлориді (II) жабдықты қалайымен өте қатты ластағаны сондай, егер осыдан кейін натрий тетрагидроборатын пайдаланатын болса, едәуір интерференция болады. Осының себебінен қалайы хлоридімен (II) және натрий тетрагидроборатымен қалпына келтіру процедуралары үшін жеке жүйелер пайдаланылады.

1-кесте – Талданатын ерітіндідегі кейбір матрицалық элементтердің рұқсат етілетін концентрациялары

Қалпына келтіргіш	**$NaBH_4$**	**$NaBH_4$**	**$SnCl_2$**
Орта	0,5 моль/дм^3 HCl	0,5 моль/дм^3 HCl +	0,5 моль/дм^3 HCl
Элемент	Рұқсат етілетін концентрация (мг/дм^3)		
Cu (II)	10	10	500
Ni(II)	1	500	500
Ag(I)	0,1	10	1
I$^-$	100	10	0,1
As(V)	0,5	0,5	0,5
Bi (III)	0,05	0,5	0,5
Sb(III)	0,5	0,5	0,5
Se (IV)	0,005	0,05	0,05

Талданатын ерітіндіде бар концентрациядағы никель > 1мг/дм^3 және концентрациядағы күміс > 0,1мг/дм^3, әрқашан сынапты анықтау процедурасына кедергі жасайды. 1:1 тұз қышқылы [сумен 1000 см^3 көлемге дейін араластырылған, 500см^3 тұз қышқылымен концентрацияланған (4.5)] және темір ерітіндісі (III) болғанда, 500мг/ дм^3 дейінгі концентрациядағы никель және 10мг/ дм^3 дейінгі концентрациядағы күміс интерференция

тудырмайды.

Асыл металл адсорбентін интерференцияны болдырмас үшін, қарсы жағдайда натрий тетрагидроборатымен бірге ұшпа гидридтерді түзетін As, Sb және Se сияқты элементтерден пайда болуы мүмкін, < 100°С дейін салқындату қажет.

Металл иондары (мысалы, мыстың (II), мырыштың, күмістің, алтынның және палладианың) толқын ұзындығы 490 нм болғанда ең үлкен жарық сіңіретіні бар дитизонаттарды түзеді. Мыс пен мырыш иондары (II) 1-3 см^3 0,1моль/дм^3 комплексон ерітіндісін қосу арқылы байланыстырады, күміс иондары минералдау алдында AgCl түрінде тұнбаға шөгеді. Алтын мен палладий иондарының болуы, әдетте назарға алынбайды.

Анықтауға тиосульфат және иодид-иондары, сондай-ақ кез келген концентрациядағы иондары S^2 кедергі жасайды. Үлкен концентрациядағы аниондар кешендерді (0,2моль/дм^3 Cl^-, 0,01моль/дм^3 Br^-, CN^-, SCN^-) түзеді. Аталған аниондарды минералдаумен жояды. Нитриттердің кедергі келтіретін әсері несеппәрмен жойылады.

Күкіртқышқыл гидроксиоламинді қосу арқылы ең аз қышқылдау дитизонды дифенилтиокарбодиазонға айналдыратын болғандықтан, суда және минералдау өнімінде бар қышқылдатқыштарды қалпына келтіреді. Булану процесінде сынаптың жойылуының алдын алу үшін тез ұшатын иондарды Hg^{2+} сілтілі ортада натрий сульфидімен әсер ете отырып, тұрақты иондарға $[HgS_2]^{2-}$ ауыстырады.

8 Сынақтар жүргізу

Су сынамаларын іріктеу, тасымалдау және сақтауға дайындау ҚР СТ ГОСТ Р 51592 сәйкес жүргізеді.

8.1 Қалайы хлоридімен (II) қалпына келтіргеннен кейін және амальгамдаумен байытқаннан кейін сынаптың болуын анықтау

Әдіс 0,01-ден 1мкг/дм^3 дейінгі концентрациялардағы сынаптың болуын анықтау үшін қолданылады. Ең жоғарғы концентрациялар, егер сынаманы сумен араластырса, анықталуы да мүмкін.

8.1.1 Сынамаларды алдын ала дайындау

Перманганатты және пероксидисульфатты пайдалана отырып, сынаманы дайындаудың гидролиз әдісі.

Төменде сипатталған ылғал химиялық гидролиз процедурасын жасаған дұрыс. Альтернатива ретінде А-С қосымшаларында берілген гидролиз әдістерінің бірін пайдалануға болады. Соңғы жағдайда, бірақ әдістің тиімділігін ылғал химиялық әдісімен салыстыра тексеру керек.

Судың 100см^3 тұрақтандырылған сынамасын немесе сынаманың талап

етілетін көлемін (ең жоғары 1000см^3) құтыға салады.

Калий перманганатының 15см^3 ерітіндісін, 1см^3 азот қышқылын (4.3) және 1см^3 күкірт қышқылын (4.4) абайлап қосады.

Қоспаны әрбір қосқаннан кейін мұқият сілкілейді.

Ерітіндіні 15 минут тұндырып қояды, содан кейін калий пероксодисульфатының 10см^3 ерітіндісін қосады.

Екі сағатқа қыздыру аспабы үстіндегі тығыз жабылмаған құтыға немесе температурасы 95°С су моншасына салады.

Гидролиз уақытында калий перманганатының артық болуын қамтамасыз етеді. Олай болмаған жағдайда, қосылатын калий перманганатының мөлшерін ұлғайтады немесе сынаманың аз көлемінен бастайды.

Ерітіндіні бөлме температурасына дейін салқындатады.

Сынаманың әр түрлі көлемдерін, сәйкестігімен, реактивтердің, гидролизатың әр түрлі көлемдерін пайдалану кезінде берілген көлемге дейін араластырады.

Гидролизатты сол күні сынақтан өткізеді.

Ұқсас тәсілмен су сынамасының орнына тұрақтандырғыш ерітіндісімен бірге (5.2) судың тиісті көлемін (4.2) пайдалана отырып, бақылау сынамасының (5.18) ерітіндісін дайындайды.

Перманганат түссіздену проблемасын тудыра алады. Бұл жағдайда құрамында органикалық заттарың болуы төмен болса, не гидролиздің басқа әдісі қолданылса, (А-С қосымшаларын қараңыз) перманганат концентрациясы азаяды.

8.1.2 Өлшеу процедурасына дайындық

Өлшеу процедурасын бастамас бұрын өндіруші нұсқауларына сәйкес аспаптар параметрлері белгіленеді және сіңіретін ұяшықты реттейді.

Егер гидролизат 7.1.1 тармағы бойынша дайындалса, тікелей өлшер алдында гидролизаттың барлық ерітіндісіне 5см^3 тұзқышқылы гидроксиламині ерітіндісін (немесе егер қажет болса, артығырақ) қосады. Әдетте артық қышқылдатқыштарды түсіру үшін және маргенецтің тұнған диоксидін еріту үшін тұз қышқылы гидроксиламинінің 5см^3 ерітіндісі жеткілікті. Егер ерітінді 30 минут өткен соң мөлдір болмаса, тағы да тұз қышқылы гидроксиламинін қосады.

Талдау үшін сынаманың аликвот бөлігі алынған жағдайда, бірінші сынама ерітіндісін берілген көлемге дейін, мысалы, 200см^3 дейін жеткізеді.

Талданатын ерітіндіні (гидролизат немесе сынаманың аликвот бөлігі) реакциялық ыдысқа салады және аналитикалық жабдыққа қосады.

Талданатын ерітіндінің 100см^3 –на (немесе одан аз) қалайы хлоридінің (II) 2см^3 ерітіндісін қосады (5.5).

Егер қалпына келтіргішті қолмен қосуға тура келсе, реакциялық ыдысты жабдыққа қалайы хлориді ерітіндісін (II) қосқаннан кейін бірден

қосады.

Талданатын ерітінділердің көлемдері үлкен болған жағдайда (1000см^3 дейін қоса), қалпына келтіргіштің көлемін ең көп дегенде 5см^3 дейін арттырады.

Ауа-айдау сорғысымен жабық жүйеде: реакциялық ыдыс арқылы және асыл металл абсорбенті арқылы инертті газды 1-2дм^3/мин жылдамдықпен өткізеді. Адсорбцияны аяқтағаннан кейін сорғыны ажыратады да, үш тарапты ысырманы ашады.

Ашық жүйеде: су сынамасын құрамында сынабы аз инертті газ ағынында десорбциялайды.

Адсорбентті 600°С дейін тез қыздыру арқылы абсорбцияланған сынапты шығарады.

Сынап буларын талданатын ерітіндіден тіке сіңіру ұяшығына өтпеуге тиіс, мысалы, 75см^3/мин жылдамдықпен ағып жатқан инертті газ ағынына орналастырады және ұшар шың биіктігін не, дұрысы, ұшар шың ауданын өлшейді.

Калибрлеу ерітінділерінің (5.17) және бақылау сынамасының (5.18) оптикалық тығыздығын су сынамасындағы сияқты тәсілмен өлшейді.

8.1.3 Стандартты калибрлеу әдісін пайдалану арқылы талдау

Осындай талдау үшін қисық түзетуді (градусталған кестені) дайындайды:

Сынаптың калибрлеу ерітінділерін 5.17 бойынша дайындайды.

Калибрлеу және бақылау ерітінділерінің оптикалық тығыздығын 7.1.2 тармақшасында сипатталғандай өлшейді.

Алынған нәтижелер сериясынан сызықтық калибрлеу сызығына сәйкес келетін теңдеуді анықтайды.

8.1.4 Калибрлеу әдісін пайдалану арқылы стандартты қоспалармен талдау

Егер стандартты калибрлеу әдісі нақты дәл нәтижелер, мысалы негізгі құрамалардың әсерінен бермесе, қателіктерді жинақтау болмаған, ал кестеде шығатын су сынамаларының оптикалық тығыздығы сызықтық жұмыс ауқымында болған жағдайда, яғни нәтижелер қисық түзетулердің сызықтық телімі ішінде болатын жағдайда стандартты қоспалар әдісін қолдану керек. Қосылған сынаптың концентрациясы сынамадағы сынаптың күтілген мөлшеріне сәйкес келуге тиіс. Үлгі үшін (көлемі 50см^3 және сынаптың күтілетін концентрациясы 1мкг/дм^3 үшін) мынадай әрекеттер орындалады.

Сыйымдылығы 100см^3 төрт реакциялық құтылардың біріне талданатын ерітіндіден 50см^3 –нан салады.

Осы құтылардың үшеуіне сынаптың стандарттың ерітіндісінің II 0,5см^3, 1,0см^3 немесе 1,5см^3 сәйкестікпен қосады. Қисыққа тасталатын тастандылар сәйкестігімен тең, 0,1, 0,2 и 0,3мкг/м^3.

Әрбір төрт құтының ішіндегі сынап концентрациясын 7.1.2 бойынша

өлшейді.

Бақылау сынамасы ерітіндісі үшін талданатын ерітіндіге сияқты процедураны орындайды.

8.1.5 Есептер

- Түзету қисығын қолдану арқылы жасалған есептер

Мынадай теңдеуді пайдалана отырып, сынап концентрациясын есептейді:

$$C = \frac{(A - A_0) \times V_m}{b \times V_p} \qquad (1)$$

мұнда C - сынамадағы сынап концентрациясы, дм^3-ге микрограммен;

A - су сынамасының оптикалық тығыздығы немесе интеграцияланған тығыздығы;

A_0 - бақылау реактиві ерітіндісінің оптикалық тығыздығы немесе интеграцияланған тығыздығы;

b - түзету қисығының бұрыштық коэффициенті (сезімталдық шегі), микрограмға дм^3 -мен;

V_p - талданатын ерітіндіні дайындау үшін пайдаланылатын сынама көлемі, см^3-мен;

V_m - талданатын ерітіндінің көлемі, см^3.

- Стандартты қоспалар әдісін қолдану арқылы жасалған есептер

Су сынамасының табылған оптикалық тығыздығын және калибрлеу ерітінділерінің, соның ішінде сынаманың (графикте шығып тұрған сынаптың көп мөлшері бар стандартты ерітінділермен сынаманы сыза отырып) калибрлеу сызығын дайындайды.

Талданатын ерітіндідегі сынап концентрациясын калибрлеу сызығын нөлдік оптикалық тығыздыққа экстраполяциялау жолымен анықтайды. Осылайша бақылау реактиві ерітіндісінде сынап концентрациясын анықтайды және осы мәнді талданатын ерітінді үшін алынған шамадан есептеп шығарады.

Сынап концентрациясын сызықтық регрессия әдісін пайдалана отырып, есептеуге болады.

Осы есептерде кез келген қосымша араластыру процедурасын қолдануға тура келеді.

8.1.6 Нәтижелерді өңдеу

0,01мкг/дм^3 дейін дөңгелектей отырып, нәтижелерді тіркейді.

Үлгі

Сынап (Hg) 0,04мкг/дм^3;

Сынап (Hg) 0,20мкг/дм^3.

8.2 Сынапты натрий тетрагидроборатымен қалпына келтіргеннен кейін және амальгамдаумен байытқаннан кейін анықтау

Әдіс 0,01мкг/дм^3 -ден 1мкг/дм^3 дейінгі концентрациялардағы сынаптың болуын анықтау үшін қолданылады. Өте жоғары концентрацияларды да, егер су сынамасын араластырса, анықтауға болады.

Ескертпе: Сынаманы гидролизбен алдын ала дайындау 7.1.1 тармағы бойынша жүргізіледі.

8.2.1 Өлшеуге дайындау

Өлшеу процедурасы басталар алдында аспап параметрлерін өндірушінің нұсқауларына сәйкес белгілейді және сіңіретін ұяшықты бабына келтіреді.

Егер гидролизат 7.1.1 тармағы бойынша дайындалса, тікелей өлшер алдында гидролизаттың барлық ерітіндісіне тұз қышқылы гидроксиламинінің 5см^3 ерітіндісін (немесе, қажет жағдайда көбірек) қосады.

Тұз қышқылы гидроксиламинінің 5см^3 әдетте қышқылдатқыштардың артығын қысқарту үшін және тұнған магний диоксидін еріту үшін жеткілікті. Егер ерітінді 30 минуттан кейін мөлдір болмаса, тұз қышқылы гидроксиламинінің бір үлесін тағы да қосады.

Егер талдаулар жасау үшін сынаманың аликвот бөлігі іріктелсе, сынаманың ерітіндісін бірінші белгілі бір көлемге дейін, мысалы, 200см^3 дейін жеткізеді.

Басында реакциялық құтыға 10см^3 талданатын ерітіндіге 0,5см^3 тұз қышқылын салады.

Талданатын ерітіндіні (гидролизат немесе сынаманың аликвот бөлігі) реакциялық құтыға салады да, анализаторға қосады.

Талданатын ерітіндінің 10см^3-на натрий тетрагидроборатының 2,5см^3 ерітіндісін қосады. Егер талданатын ерітіндінің көлемі 50см^3 болса, натрий тетрагидроборатының 7,5 см^3 ерітіндісін қосады.

Инертті газ ағынында (1 енгізу клапаны 2-суретте) сынапты адсорбциялайды және оны асыл металл адсорбентінен өткізеді.

Егер сынамада никель мен күміс көп болса, реактивтік құтыға тұз қышқылының 25см^3 (4.5) және темірдің буферлік ерітіндісінің (III) 0,5см^3 талданатын ерітіндінің 25см^3 қоспас бұрын салады.

Сынаманың шағын аликвот бөлшектерін пайдаланар кезінде, олардың көлемін сумен 25см^3 дейін жеткізеді.

Адсорбцияланған сынапты адсорбентті 600°С дейін тез қыздыру арқылы бөледі.

Сынап буларын ағынының жылдамдығы, мысалға алғанда, 75см^3/мин және талданатын ерітінді арқылы өтпейтін инертті газ ағынында сіңіру ұяшығына салады. Одан кейін ұшар шың биіктігін немесе, дұрысы, ұшар шың ауданын өлшейді.

Калибрлеу ерітінділерінің (5.17) және бақылау сынамасының

(518) оптикалық тығыздығын су сынамасы сияқты тәсілмен өлшейді.

8.2.2 Стандартты калибрлеу әдісі бойынша талдау

8.1.3 қараңыз.

8.2.3 Калибрлеу әдісі бойынша стандарты қоспалармен талдау

8.1.4 қараңыз.

8.2.4 Есептер

8.1.5 қараңыз.

8.2.5 Нәтижелерді өңдеу қараңыз.

8.3 Дитизоны бар сынапты фотометрикалық анықтау

8.3.1 Минералданған сынаманы дайындау

Аспапты айдау үшін жинайды. Ең көбі 2мг Hg^{2+} бар су сынамасының 10-250см^3 екі ауызды құтыға салады да, NaOH 1н ерітіндісін pH 13-14 дейін құяды. Натрий сульфидінің қанықкан ерітіндісін қосқаннан кейін сынаманы 2-3см^3 көлемге дейін қуады. Құйғы арқылы концентратталған күкірт қышқылының 10см^3 абайлап қосады және сезінетін қоспа қоңыр түске боялганша сол құйғы арқылы концентратталған азот қышқылының 5см^3 қосады. Азот қышқылдары бұрқырап бөлінуді тоқтатқаннан кейін құты ішіндегіні қайнағанша қыздырады және құтыдағы сұйықтық ашық-сары болғанға дейін қайнатады. Егер азот қышқылдарының бөлінуі минералдау аяқталғанға дейін тоқтаса, салқындағаннан кейін тағы да 1см^3 азот қышқылын қосу қажет. Минералдаудың ашық-сары өнімін 20см^3 бидистиллятпен араластырады да, калий перманганатының кристалликтерін шағын үлестермен араластыра отырып, сезінетін қоспа күлгін түске боялганша қосады. Содан кейін кері тоңазытқышпен бірге тағы да 30 минут қыздырады. Егер қыздыру процесінде ерітінді түссізденсе, тағы да калий перманганатын қосу қажет. Перманганаттың және марганецтің түзілген қос тотығының немесе гидрототығының артық мөлшерін жою үшін құты ішіндегі 60^{0}С дейін салқындағаннан кейін күкірт қышқылы гидроксиламинінің аз мөлшерін (0,5г) және қоспаны кері тоңазытқышпен тағы бір рет 3 мин қайнатады. Содан кейін минералдаудың ашық-сары немесе түссіз өнімін сыйымдылығы 100см^3 өлшегіш құтыға құяды. Нитритті алып тастау үшін ерітіндіге 1 г несепнәрді қосады да, бидистиллятпен белгіге дейін жеткізеді. Алынған сынама бұдан әрі «минералданған сынама» деп аталады.

8.3.2 Минералданған сынамаға сынақ жасау

0,02мг Hg^{2+} бар минералданған сынаманың 1-20см^3 бидистиллятты сыйымдылығы 250см^3 бөлгіш құйғыға 20см^3 дейін араластырады, күкірт қышқылы ерітіндісінің 2н 5см^3, натрий ацетаты ерітіндісінің 10см^3 1моль/дм^3, комплексон ерітіндісінің III 2см^3 0,1моль/дм^3 және күкірт қышқылы гидроксиламинінің 10%-дық ерітіндісінің 1см^3 қосады. Содан кейін

шамамен 5 мин дитизонның 20см^3 жұмыс ерітіндісімен бірге шайқайды. Фазаларды бөлгеннен кейін органикалық қабат құйғыға салынған мақта арқылы, тікелей астаушада сүзеді. Оптикалық тығыздықты таза хлороформға қатысты тоқын ұзындығы 490 нм болған кезде өлшейді. Осындай тәсілмен осындай реактивтерімен бірге минерализацияны қоса отырып, бақылау сынамасын, сынама үшін мәннен алынып тасталатын оптикалық тығыздықты өңдейді.

8.3.3 Есеп

Сынап ионының болуы Hg^{2+} (х) мг/дм^3 мына формуламен есептеледі:

$$X = \frac{c \cdot V_2 \cdot 20}{V_1 \cdot V_3}, \qquad (2)$$

мұнда с – калибрлеу қисығы бойынша табылған сынап концентрациясы Hg^{2+}, мг/дм^3;

V_1 – минералданған сынамамен алынған көлем, см^3;

V_2 – минералданған сынамамен бірге өлшегіш құтының сыйымдылығы, см^3;

V_3 –минерализациялау үшін алынған сынама көлемі, см^3.

9 Сынақтар хаттамасы

Сынақтар хаттамасы ҚР СТ ИСО/МЭК 17025 талаптарына сәйкес ресімделуге тиіс.

10 Нәтижелерді өлшеу дәлдігін бақылау

1995 жылы осы стандартта белгіленген әдістерге негізделген, зертханааралық сынақтар бағдарламасы өткізілді.

Сынамалардың типі:

Сынамалар №№ 1 және 2 ауыз су

Сынама № 3 жер беті суы

Сынама № 4 ағынды су

Сынап қосылысы ретінде 2-[(этилмеркуро)тио]-бензой қышқылы, натрий тұзы пайдаланылды.

Су сынамаларында сынаптың болуы осы стандартта белгіленген әдістер бойынша, одан басқа тәуелсіз зертханалық әдістер бойынша анықталды.

Сынап тұзынан негізгі су ерітіндісі дайындалды. Негізгі ерітіндінің тиісті үлестері су сынамаларының берілген көлемдеріне үнемі араластыра отырып қосылды. Араластыру төрт сағатқа созылды, бұл толық араласуды қамтамасыз етті.

Осылайша дайындалған жасанды сынамалар бұрап жабылатын

тғындары бар ыдыстарға1 дм^3 көлемнен пошта арқылы жіберу үшін бөліп құйылды.

Барлық пайдаланылған ыдыстар боросиликат шынидан жасалды.

2-кесте – Гидролиздің барлық әдістері бойынша жинақтық нәтижелер

Сынаманың №	L	N	NAP, %	Атаулы мән, мкг/дм^3	$\bar{x}$, мкг/ дм^3	σ_R, мкг/ дм^3	VC_R, %	σ_r, мкг/ дм^3	VC_r, %	WFR, %
1	21	72	5	0,060	0,070 5	0,0274	38,8	0,0121	17,2	117,5
2	21	72	5	0,088	0,0854	0,0247	28,9	0,0128	15,0	97,0
3	21	72	5	0,283	0,260	0,0491	18,9	0,0230	8,8	91,9
4	21	71	0	0,800	0,756	0,2162	28,6	0,0634	8,4	94,5

мұнда L – қатысатын зертханалардың жалпы саны

N – деңгейге арналған аналитикалық шамалардың мөлшері

NAP – Барлық зертханаларда жүргізілген қайта сынақтардан аналитикалық шамалардың ауытқу пайызы

$\bar{x}$ - жалпы орташа мән

σ_R - өнімділіктің стандартты ауытқуы

VC_R - өнімділіктің ауытқу коэффициенті (қатысты σ_R)

σ_r – қайталанудың стандартты ауытқуы

VC_r - қайталанудың ауытқу коэффициенті (қатысты σ_r)

WFR – калпына келу жылдамдығы

3-кесте –7.1.1 тармақшасында белгіленген гидролиз әдісі бойынша алынған нәтижелер ($KMnO_4/R_2S_2O_8$)

Сынаманың №	L	N	NAP, %	Атаулы мән, мкг/ дм^3	$\bar{x}$, мкг/ дм^3	σ_R, мкг/ дм^3	VC_R, %	σ_r, мкг/ дм^3	VC_r, %	WFR, %
1	6	24	0	0,060	0,075	0,0222	29,5	0,0112	14,9	125,0
2	6	23	0	0,088	0,099	0,0341	34,4	0,0176	17,7	112,5
3	6	22	0	0,283	0,305	0,0953	31,2	0,0368	12,1	107,8
4	6	22	0	0,800	0,695	0,2152	31,0	0,0736	10,6	86,9

Символдардың анықтамасын 2-кестеден қараңыз.

4-кесте – А қосымшасында белгіленген гидролиз әдісі бойынша алынған нәтижелер (ультрадыбыс әдісі)

Сынаманың №	L	N	NAP, %	Атаулы мән, мкг/ дм^3	$\bar{x}$, мкг/ дм^3	σ_R, мкг/ дм^3	VC_R, %	σ_r, мкг/ дм^3	VC_r, %	WFR, %
1	3	10	0	0,060	0,089	0,0351	39,4	-	-	148,3
2	3	10	0	0,088	0,114	0,0430	37,7	-	-	129,5
3	3	10	0	0,283	0,294	0,0339	11,5	-	-	103,9
4	3	10	0	0,800	0,730	0,1721	23,6	-	-	91,3

Символдардың анықтамасын 2-кестеден қараңыз.

5-кесте – В қосымшасында белгіленген гидролиз әдісі бойынша алынған нәтижелер (автоклав әдісі)

Сынаманың №	*L*	*N*	NAP, %	Атаулы мән, мкг/ дм^3	$\bar{x}$, мкг/ дм^3	σ_R, мкг/ дм^3	VC_R, %	σ_r, мкг/ дм^3	VC_r, %	WFR, %
1	4	11	0	0,060	0,0811	0,0503	73,0	-	-	135,2
2	4	11	0	0,088	0,076	0,0206	27,1	-	-	86,4
3	4	12	0	0,283	0,211	0,0315	24,4	-	-	74,6
4	4	11	0	0,800	0,777	0,3352	43,1	-	-	97,1
Символдардың анықтамасын 2-кестеден қараңыз.										

6-кесте –С қосымшасында белгіленген гидролиз әдісі бойынша алынған нәтижелер (микротолқын әдісі)

Сынаманың №	*L*	*N*	NAP, %	Атаулы мән, мкг/ дм^3	$\bar{x}$, мкг/ дм^3	σ_R, мкг/ дм^3	VC_R, %	σ_r, мкг/ дм^3	VC_r, %	WFR, %
1	8	27	0	0,060	0,0655	0,0295	45,0	0,0142	21,7	109,2
2	8	28	0	0,088	0,0810	0,0152	18,8	0,0102	12,6	92,0
3	8	28	0	0,283	0,266	0,0218	8,2	0,0108	4,1	94,0
4	7	24	0	0,800	0,809	0,1796	22,2	0,0638	7,9	101,1
Символдардың анықтамасын 2-кестеден қараңыз.										

11 Қауіпсіздік техникасы талаптары

Сынап және сынап қосылыстары өте уытты болып табылады. Құрамында сынабы бар немесе болуы мүмкін сынамалармен және ерітінділермен жұмыс істеу кезінде өте ұқыпты болу ұсынылады.

Калий бихроматы уытты. Қатты материалмен және оның ерітінділерімен жұмыс істеу кезінде сақтық шаралары қолданылады.

Қышқыл ерітінділерін дайындаумен, оларды сақтаумен байланысты барлық жұмыстарды сорғыш шкафта жасау керек. Электрқұралдарымен жұмыс істеу кезінде қауіпсіздік техникасы талаптарын, сондай-ақ отқа қауіпті және тез жанатын заттармен жұмыс істеу ережесін қатаң сақтау қажет.

А қосымшасы
(анықтамалық)

Гидролиздің ультрадыбыстық әдісі

А.1 Жалпы ережелер

Осы қосымша гидролиздің қосымша міндетті емес әдісін сипаттайды және сондықтан анықтамалық болып табылады. Осы стандартта көрсетілген әдісті пайдалану кезінде онда белгіленген барлық талаптарды толығымен сақтау керек.

А.2 Қосымша аспаптар мен жабдық

А.2.1 Температураны реттегіш бар ультрадыбыстық ванна, меншікті қуаттылығы - 240 Вт/дм^3 кем емес. Ваннаның өлшемі гидролиз ыдыстарының өлшеміне және санына сәйкес келуге тиіс.

А.2.2 Бұрап жабылатын тығындары бар боросиликат шыныдан немесе пластмассадан жасалған гидролиз ыдыстар (мысалы, полисульфон).

А.3 Гидролиз

Гидролиз ыдысын 100см^3 су сынамасына салады.

1см^3 калий перманганаты ерітіндісін, 1см^3 азот қышқылын, 1см^3 күкірт қышқылын және 2см^3 калий пероксодисульфаты ерітіндісін әрбір қосқаннан кейін жақсылап сілке отырып, абайлап қосады.

Гидролиз ыдысын тығыздап жабады және 30 минут температурасы 50°С ультрадыбыс ваннасына салады.

Ерітіндіні бөлме температурасына дейін салқындатуға қалдырады.

Сынамалардың басқа көлемдерін және сәйкестігімен, реактивтердің басқа көлемдерін пайдалану кезінде, гидролизаттарды берілген көлемге дейін араластыру керек.

Дайындағаннан кейін сынамаға талдау жасайды.

Осындай тәсілмен су сынамасының орнына тұрақтандырғыш ерітінді қосылған судың тиісті көлемін қолдана отырып, бақылау сынамасын дайындап, талдайды.

В қосымшасы
(анықтамалық)

Гидролиздің автоклав әдісі

В.1 Жалпы ережелер

Осы қосымшада гидролиздің қосымша міндетті емес әдісін сипатталған, сондықтан анықтамалық болып табылады. Осы стандартта көрсетілген әдісті пайдалану кезінде онда белгіленген барлық талаптарды толығымен сақтау керек.

В.2 Қосымша аспаптар мен жабдық

В.2.1 Гидролиз ыдыстары, сыйымдылығы 100 $см^3$, түссіз боросиликат шыныдан жасалған, бұрап жабылатын полипропилен тығындары немесе басқа сәйкесті қақпақтары бар. Ыдыстар мен қақпақтар 120°С температураға және 200кПа қысымға шыдауға тиіс.

В.3 Гидролиз

Гидролиз ыдысын 40$см^3$ су сынамасына салады.

10$см^3$ азот қышқылын қосады.

Гидролиз ыдысын тығыздап жабады да, автоклавқа салады.

Автоклавты пайдалану жөніндегі нұсқаулықты сақтай отырып, 30 минут 120° дейін қыздырады.

Бөлме температурасына дейін салқындатады, ерімеген заттарды тұндырады және талдау үшін мөлдір сұйықтықты пайдаланады. Гидролизден кейін, 0,45 мкм мембраналық сүзгіден сынаманы сүзу немесе оны үйіркілеу қажет болуы мүмкін.

Сынамалардың басқа көлемдерін және сәйкестігімен, реактивтердің басқа көлемдерін пайдалану кезінде, гидролизаттарды берілген көлемге дейін араластыру керек.

Дайындағаннан кейін сынамаға талдау жасайды.

Осындай тәсілмен су сынамасының орнына тұрақтандырғыш ерітінді қосылған судың тиісті көлемін қолдана отырып, бақылау сынамасын дайындап, талдайды.

С қосымша
(анықтамалық)

Микротолқынды гидролиз әдісі

С.1 Жалпы ережелер

Осы қосымшада гидролиздің қосымша міндетті емес әдісін сипатталған, сондықтан анықтамалық болып табылады. Осы стандартта көрсетілген әдісті пайдалану кезінде онда белгіленген барлық талаптарды толығымен сақтау керек.

С.2 Қосымша аспаптар мен жабдық

С.2.1 Бағдарлама берілген қуаттылығы бар микротолқынды пеш.

Микротолқынды пеш жемірілуге төзімді болуға, барлық бөлінетін улы булар кетуі үшін сорғыш шкаф ішінде тұруға тиіс.

Пайдалану жөніндегі нұсқаулықты сақтау керек.

С.2.2 Сыйымдылығы 100см^3, жалпы көлемі шамамен 140см^3, политетрафторэтиленнен (PTFE) немесе перфторалкоксиядан (PFA) жасалған, шамамен 1000 кПа қысымға шыдайтын шығыңқы клапаны бар пластик гидролиз ыдыстары.

С.3 Процедура

Гидролиз ыдысына 50 см^3 су сынамасын салады.

Азот қышқылының 8 см^3 және тұз қышқылының 24 см^3 қосады.

Араластырады да, кемі 5 минут тұндырады.

Ыдысты тығыздап жабады да, микротолқынды пешке орналастырады.

Пешті пайдалану жөніндегі нұсқаулықты сақтай отырып, қыздырады.

Ыдысты пештің ішінен алып шығады да, бөлме температурасына дейін суытады.

Сынамалардың басқа көлемдерін және сәйкестігімен, реактивтердің басқа көлемдерін пайдалану кезінде, гидролизаттарды берілген көлемге дейін араластыру керек.

Дайындағаннан кейін сынамаға талдау жасайды.

Осындай тәсілмен су сынамасының орнына тұрақтандырғыш ерітінді қосылған судың тиісті көлемін қолдана отырып, бақылау сынамасын дайындап, талдайды.

Қосымша
(анықтамалық)

Библиография

[1] В.Р. Хэтч және В.Л. Отт: Сынапты субмикрограмм мөлшерлерімен атомдық-абсорбциялық спектроскопия әдісімен анықтау. Anal. Chem., 40, 2085 (1968).

[2] Б. Вельц және М. Шперлинг: *Atomabsorptionsspektrometrie,* 4-басылым, Wiley-VCH, Вайнхайм (1997).

[3] Б. Вельц және М. ШУБЕРТ-ЯКОБС: Құрамындағы натрий тетрагидрокарбонатын азайтып және алтында жинап атомдық-абсорбциялық спектроскопия әдісімен суық булар сынабын анықтау. *Fresenius Z. Anal. Chem.,* 331, 324 (1988).

ӘОЖ 613.13/.34 **МСЖ 13.060.50**

Түйінді сөздер: су сапасы, сынаптың болуын анықтау, интерференция, амальгамдау

Ескертулер үшін

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Качество воды
Определение содержания ртути
Методы, включающие обогащение амальгамированием

СТ РК ИСО 16590 – 2007

(ISO 16590 - 2000 « Water quality — Determination of mercury — Methods involving enrichment by amalgamation, IDT)

Издание официальное

Комитет по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан (Госстандарт)

Астана

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Республиканским государственным предприятием «Казахстанский институт стандартизации и сертификации»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан от 17 августа 2007 г. № 470

3 Настоящий стандарт является идентичным по отношению к ИСО 16590 – 2000 «Качество воды. Определение содержания ртути. Методы, включающие обогащение амальгамированием» с дополнительными требованиями, которые в тексте выделены курсивом.

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2012 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан

Содержание

1	Область применения	1
2	Нормативные ссылки	1
3	Сущность метода	2
4	Реактивы и материалы	3
5	Оборудование	4
6	Приготовление реактивов	6
7	Мешающие влияния	10
8	Проведение испытаний.	12
8	Протокол испытаний	18
10	Контроль погрешности	18
11	Требования техники безопасности	20
	Приложение А. Ультразвуковой метод гидролиза	21
	Приложение В. Автоклавный метод гидролиза	22
	Приложение С. Микроволновый гидролизный метод	23
	Приложение. Библиография	24

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Качество воды
Определение содержания ртути
Методы, включающие обогащение амальгамированием

Water quality — Determination of mercury — Methods involving enrichment by amalgamation

Дата введения 2008.07.01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы определения содержания общей ртути в подземных, поверхностных и сточных водах.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

СТ РК ИСО/МЭК 17025-2001 Общие требования к компетентности испытательных калибровочных лабораторий.

СТ РК ГОСТ Р 51592- 2003 Вода. Общие требования к отбору проб.

ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

ГОСТ 2652-78 Калия бихромат. Технические условия.

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия.

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия.

ГОСТ 4517-87 Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе.

ГОСТ 5456-79 Реактивы. Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия.

ГОСТ 6344-73 Реактивы. Тиомочевина. Технические условия.

ГОСТ 6709 – 72 Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 7298-79 Реактивы. Гидроксиламин сернокислый. Технические условия.

ГОСТ 10398-76 Реактивы и особо чистые вещества. Комплексонометрический метод определения содержания вещества.

Издание официальное

ГОСТ 20015-88 Хлороформ. Технические условия.

ГОСТ 20288-74 Реактивы. Углерод четыреххлористый. Технические условия.

ГОСТ 22673-77 Трихлорацетат натрия. Технические условия.

ГОСТ 24104-88 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия.

ГОСТ 27025 -86 Реактивы. Общие указания по проведению испытаний.

ГОСТ 27567-87 Вещества особо чистые. Метод определения примеси веществ, восстанавливающих перманганат калия.

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1.Общие требования

ГОСТ 29228 - 91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки, градуированные без установленного времени ожидания.

ГОСТ 29229-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 3. Пипетки, градуированные со временем ожидания 15 с.

ГОСТ 29230-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 4. Пипетки выдувные.

3 Сущность метода

Настоящий стандарт содержит три метода определения ртути. Первый и второй методы подходят для определения содержания ртути в водах, например, в грунтовых, поверхностных или сточных водах, с концентрацией (0,01-1) мкг/дм^3. Более высокие концентрации могут устанавливаться при условии разбавления пробы воды.

Общее содержание ртути в воде определяется после гидролиза образца. Если определению подлежат только растворимые ртутные соединения, перед гидролизом проба фильтруется через мембранный фильтр (0,45 мкм).

Одно- и двухвалентная ртуть восстанавливаются до элементарной формы восстановителем, например, хлоридом олова (II), $SnCl_2$ или тетрагидроборатом натрия, $NaBH_4$, в кислотной среде. Затем элементарную ртуть десорбируют из раствора с помощью потока инертного газа с незначительным содержанием ртути и переносят на поверхность благородного металла большой площади, например, золотую/платиновую сетку, на которой ртуть адсорбируется. Ртуть выделяется при быстром нагревании адсорбента и далее переносится потоком газа-носителя на подходящую кювету. Оптическая плотность измеряется при длине волн 253,7 нм в луче излучения атомно-абсорбционного спектрометра. Концентрации вычисляются с применением градуировочного графика.

Для полного разложения всех соединений ртути, требуется процедура гидролиза. Гидролиз можно не производить только в том случае, если

известно, что концентрацию ртути можно будет определить без подобной предварительной обработки.

Крайне важно, чтобы анализы, проводимые в соответствии с настоящим стандартом, выполнялись подготовленным персоналом.

В природных источниках воды соединения ртути обычно встречаются в весьма малых концентрациях - менее 0,1 мкг/дм^3. Более высокие концентрации можно встретить, к примеру, в сточных водах. Могут присутствовать как неорганические, так и органические соединения ртути. Ртуть может накапливаться в осадках и шламе.

Третий метод – фотометрическое определение с дитизоном.

Ионы ртути образуют в кислой среде (pH 2-3) нерастворимый в воде дитизонат ртути $Hg(HDz)_2$. определение основано на фотометрии образовавшегося оранжевого $Hg(HDz)_2$ и остаточного зеленого дитизона H_2Dz после экстракции хлороформом. Для обнаружения нерастворимых или комплексных соединений ртути, так же, как и металлический ртути, определение следует проводить после окислительной минерализации. Метод применим для поверхностных и сточных вод после окислительной минерализации в границах (0,025-1,0) мг/дм^3 Hg^{2+} без разбавления или концентрирования. При обработке 250 см^3 пробы можно определить 0,01 мг в 1 дм^3.

4 Реактивы и материалы

При анализе следует использовать реактивы квалификации «ч.д.а.» или реактивы с наименьшим возможным содержанием ртути. Содержание ртути в воде и реактивах должно быть пренебрежимо малым по сравнению с наименьшей концентрацией аналита (вещества, которое определяется при анализе).

4.1 Дистиллированная вода. ГОСТ 6709;

4.2 Вода бидистиллированная по ГОСТ 4517;

4.3 Азотная кислота, *с* (HNO_3)=1,40 г/см^3, ч.д.а.;

4.4 Серная кислота, *с* (H_2SO_4)=1,84 г/см^3, ч.д.а.;

4.5 Соляная кислота, *с* (HC1)=1,19 г/см^3, ч.д.а.;

4.6 Калия перманганат, ч.д.а.

4.7 Калия бихромат, $K_2Cr_2O_7$, ч.д.а.

4.8 Калия пероксодисульфат, $K_2S_2O_8$, ч.д.а.

4.9 Гидроксиламин солянокислый, H_2NOH-HCI ч.д.а.

4.10 Хлорид олова, $SnCI_2 \cdot 2H_2O$ ч.д.а.

4.11 Оксид ртути, HgO ч.д.а.

4.12 Гидроксид натрия, ч.д.а.

4.13 Перхлорат магния, $Mg(CIO_4)_2$, ч.д.а. крупнозернистый

4.14 Тетрагидроборат натрия, ч.д.а.

4.15 Нитрат железа (III), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, ч.д.а.

4.16 Сульфид натрия $Na_2S \cdot 9H_2O$

4.17 Гидроксиламин сернокислый $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ ч.д.а.
4.18 Мочевина NH_2CONH_2 ч.д.а.
4.19 Ацетат натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ ч.д.а.
4.20 Комплексон III, 0,1 М раствор
4.21 Дитизон, $C_{13}H_{12}N_4S$ ч.д.а
4.22 Четыреххлористый углерод ч.д.а.
4.23 Хлорид ртути $HgCl_2$ ч.д.а.
4.24 Хлороформ, ч.д.а.

5 Оборудование

Перед использованием тщательно промывают всю стеклянную посуду разбавленной азотной кислотой (6.20), затем тщательно споласкивают водой несколько раз.

5.1 Пипетки, градуированные по ГОСТ 29227, ГОСТ 29228, ГОСТ 29229, ГОСТ 29230;

5.2 Посуда стеклянная лабораторная - цилиндры, мензурки, колбы, пробирки по ГОСТ 1770;

5.3Фотометр, с длиной волны (490 – 610) нм по действующим нормативным документам;

5.4 Кюветы с толщиной слоя 1 см и 2 см;

5.5 Посуда для перегонки: двугорлая колба, емкостью 500 см^3, холодильник и капельная воронка, емкостью 100 см^3;

5.6 Делительная воронка, емкостью 250 см^3;

5.7 Весы лабораторные специального класса точности с наибольшим пределом допускаемой абсолютной погрешности ± 0,001 г;

5.8 pH-метр с диапазоном от 1,0 до 14 ед. pH;

5.9 секундомер СОПпр-2а-2-010, емкость шкалы 30 мин, 60 с;

5.10 термометры стеклянные ртутные по ГОСТ 13646.

5.11 пробоотборник

5.12 баня водяная

5.13 Атомно-абсорбционный спектрометр (ААС), с возможностью определения концентрации ртути в диапазоне (0,01-1) мкг/дм^3;

5.14 Источник излучения, для определения ртути, например, полокатодная или безэлектродная разрядная лампа;

5.15 Ртутная насадка с амальгамной деталью, в составе которой:

- поглощающая ячейка, представляющая собой стеклянную или кварцевую трубку, имеющую внутренний диаметр около 2 см, длину не менее 15 см (в зависимости от вида ААС) и кварцевые окошки;
- воздухоциркуляционный насос (например, мембранный насос, шланговый насос), мощностью (1-2) дм^3/мин, с пластиковыми трубками (закрытая система);

- оснащенный редукционным клапаном баллон инертного газа (например, азота или аргона);

- расходомер с пластиковыми трубками;

- реакционный сосуд, представляющий собой колбу, вместимостью 100 $см^3$, 250 $см^3$ или 1000 $см^3$, с плоским дном, как показано на рисунке1, с притертой стеклянной пробкой и промывочным сосудом со стеклянным припоем;

- нагревательный прибор для поглощающей ячейки,

- кварцевая трубка с нагревательным элементом и адсорбентом из благородного металла (например, золотая/платиновая сетка);

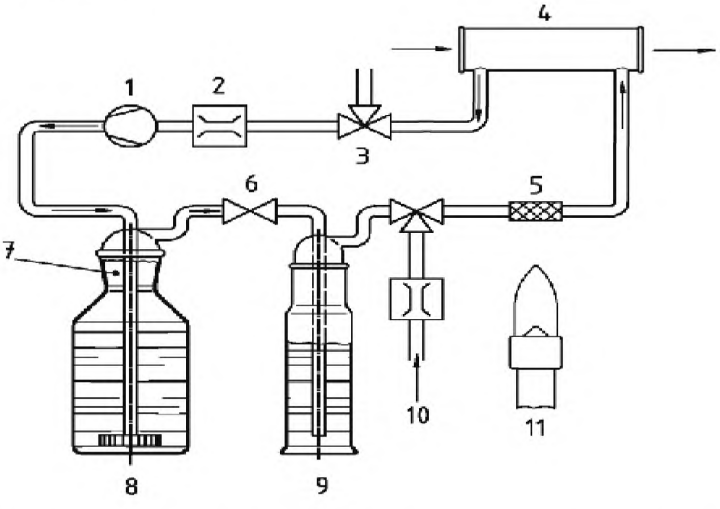
- газопромывочная колба, вместимостью 100 $см^3$ с предохранительным клапаном;

- трехсторонняя задвижка;

- трубки для поглотителя влаги.

Пример закрытой системы показан на рисунке 1.

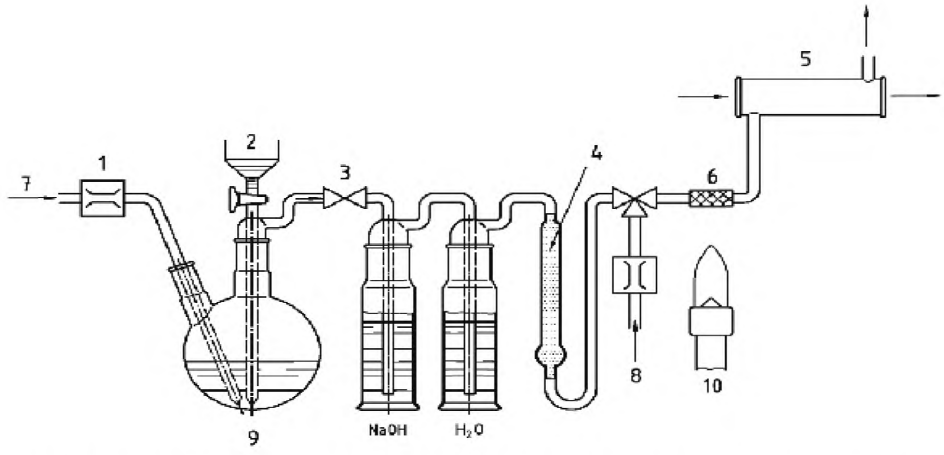
Примечание - Следует принимать меры предосторожности при выборе пластикового материала для насосов и трубок. Допускается система непрерывного потока или поточно-инъекционная система. Пользователю рекомендуется следовать инструкциям, данным производителем.



1- воздухо-циркуляционный насос, мощность (1 – 2) $дм^3$/мин; 2- расходомер; 3 -трехсторонняя задвижка; 4 -поглощающая ячейка: внутренний диаметр 2 см, длина 15 см; 5- золотая/платиновая сетка; 6- предохранительный клапан; 7- притертая стеклянная пробка; 8- реакционный сосуд , 100 $см^3$, 250 $см^3$ или 1000 $см^3$; 9 -$SnCl_2$ в H_2SO_4; 10 - инертный газ; 11- нагревательный прибор

Рисунок 1- Оборудование для определения ртути после восстановления хлоридом олова (II) и обогащения амальгамированием (закрытая система)

На рисунке 2 приводится пример оборудования используемого во 2 методе.



1-расходометр; 2- раствор $NaBH_4$; 3- клапан предохранительный; 5- поглотитель влаги; 6 -поглощающая ячейка: внутренний диаметр 2 см, длина 15 см; 7-золотая/платиновая сетка; 8- впускной клапан для инертного газа 1; 9-впускной клапан для инертного газа 2; 10- реакционная колба, 100 $см^3$ или 250 $см^3$;11- нагревательный прибор

Примечания

1При использовании данного метода выделяется большое количество H_2. Рекомендуется, использовать экстракционный прибор.

2 Допускается использовать аппаратуру, мерную посуду, имеющую аналогичные метрологические характеристики или лучше.

Рисунок 2 - Оборудование для определения ртути после восстановления тетрагидроборатом натрия и обогащения амальгамированием (открытая систма)

6 Приготовление реактивов

При приготовлении растворов следует соблюдать требования ГОСТ 4517, ГОСТ 25794.2.

6.1 Раствор перманганата калия

Растворяют 50 г перманганата калия, $KMnO_4$, в 1000 $см^3$ воды.

6.2 Раствор стабилизатора

Растворяют 5 г бихромата калия, $K_2Cr_2O_7$, в 500 $см^3$ азотной кислоты (4.3) и доводят объем водой до 1000 $см^3$.

6.3 Раствор пероксодисульфата калия

Растворяют 40 г пероксодисульфата калия, $K_2S_2O_8$, в 1000 $см^3$ воды.

6.4 Раствор гидроксиламина солянокислого

Растворяют 10г гидроксиламина солянокислого, H_2NOH-HCI, в 1000 $см^3$ воды.

6.5 Раствор хлорида олова (II)

Растворяют 5г хлорида олова (II), $SnCI_2 \cdot 2H_2O$, в 30 $см^3$ соляной кислоты (4.5) и доводят объем водой до 100 $см^3$. В проточных системах можно использовать раствор более низкой концентрации, например, 0,5 г в 100 $см^3$. Готовят такой раствор (более низкой концентрации) свежей в тот же день из более концентрированного раствора, разводя его водой.

Если для контрольной пробы был получен высокий результат, в течение 30 минут пропускают через данный раствор азот, чтобы удалить остатки ртути.

6.6 Серная кислота, 2 н раствор

Разбавляют 56 $см^3$ H_2SO_4 ч.д.а. (плотность 1,84) бидистиллятом до 1$дм^3$. Раствор взбалтывают с небольшим количеством рабочего раствора дитизона, до тех пор, пока раствор дитизона не станет зеленым. Остаточное количество дитизона экстрагируют хлороформом.

6.7Гидроксиламин сернокислый, 10 %-ный раствор.

Растворяют 10 г $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ ч.д.а. в 90 $см^3$ бидистиллята. Раствор очищают дитизоном так же, как 2 н раствор H_2SO_4.

6.8 Ацетат натрия, 1 моль/$дм^3$ раствор.

Растворяют 136 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ ч.д.а. в бидистилляте и доводят объем до 1 $дм^3$ бидистиллятом. Раствор очищают дитизоном так же, как и 2 н раствор H_2SO_4.

6.9Комплексон III, 0, 1 моль/$дм^3$ раствор.

Растворяют 37,2 г двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты Na_2H_2 ($C_{10}H_{12}O_8N_2$) и доводят объем бидистиллятом до 1 $дм^3$.

6.10 Дитизон.

Основной раствор. Помещают 0,1 г дитизона $C_{13}H_{12}N_4S$ ч.д.а. в делительную воронку, емкостью 200 $см^3$ и растворяют в 150 $см^3$ четыреххлористого углерода ч.д.а. (после взбалтывания в течение 10 мин растворяется почти весь реактив). Темно-зеленый раствор фильтруют в делительную воронку емкостью, 500 $см^3$ и снова взбалтывают со 100 $см^3$ 0,1 н раствора аммиака. Водная фаза будет содержать дитизон в виде желтого первичного аммонийдитизоната, органическая фаза окрасится в желтый или оранжевый цвет за счет примеси, содержащихся в дитизоне. Полученный водный экстракт смешивают с 200 $см^3$ четыреххлористого углерода, затем подкисляют (10 – 15) $см^3$ двунормального раствора H_2SO_4 до возникновения зеленой окраски свободного дитизона. Раствор сольно взбалтывают до тех пор, пока освободившийся дитизон не перейдет полностью в органическую фазу. Эту операцию повторяют до тех пор, пока после взбалтывания с раствором аммиака 0,1 н органическая фаза не станет бесцветной. Аммиачный раствор дитизоната тщательно отделяют от четыреххлористого

углерода, добавляют 200 см^3 свежеотогнаного хлороформа, подкисляют 15 см^3 2н раствора H_2SO_4 и сильно взбалтывают до тех пор, пока дитизон окончательно не перейдет в хлороформнную фазу. Очищенный таким образом основной раствор дитизона промывают 100 см^3 бидистиллята, переливают в темную бутыль и добавляют 10 см^3 бидистиллята и 1 см^3 2н раствора H_2SO_4. Раствор в холоде и темноте сохраняется около 6 месяцев. Аликвотные части в случае необходимости, могут быть заново очищены.

Рабочий раствор. Разбавляют 1 см^3 очищенного основного раствора дитизона в соответствии с его концентрацией отогнанным хлороформом так, чтобы его оптическая плотность при длине волны 610 нм, измеренная по отношению к чистому хлороформу в кювете с толщиной слоя 1 см, составляла (0,450 ± 0,01). Свежий раствор готовят каждый день. Концентрация раствора около 10 мкг/см^3.

6.11 Стандартные растворы ртути (для определения по 7.3.)

Основной раствор. К 0,1353г $HgCl_2$ ч.д.а. добавляют 30см^3 концентрированной H_2SO_4 и доводят объем бидистиллятом до 1 дм^3. 1 см^3 раствора содержит 0,100 мг Hg^{2+}.

Рабочий раствор. Разбавляют 10,0 см^3 основного раствора перед использованием 3см^3 концентрированной H_2SO_4 и бидистиллята доводят объем до 1дм^3. 1 см^3 раствора содержит 0,001 мг Hg^{2+}.

Калибровочная кривая. Отбирают 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0; 20,0 см^3 рабочего раствора ртути с содержанием соответственно 0,00; 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мг/дм^3 Hg^{2+}, разбавляют бидистиллятом до объема 20 см^3 и обрабатывают, так же, как минерализованную пробу.

6.12 Исходный раствор ртути I, с (Hg)=100 мг/дм^3.

Растворяют 108,0мг оксида ртути (II), HgO, в 10 см^3 раствора-стабилизатора и разводят до 1000 см^3 водой. 1 см^3 этого раствора соответствует 0,1 мг ртути.

Исходный раствор ртути I можно приготовить из стандартного образца ртути. Раствор остается стабильным около одного месяца.

6.13 Исходный раствор ртути II, с (Hg)=1 мг/дм^3.

Добавляют 10см^3 раствора стабилизатора к 10 см^3 исходного раствора ртути I и разводят до 1000 см^3 водой. 1 см^3 этого раствора соответствует

1 мкг ртути. Раствор остается стабильным около одной недели.

6.14 Стандартный раствор ртути I, с (Hg)=100 мкг/дм^3.

Добавляют 10см^3 раствора стабилизатора к 100 см^3 исходного раствора ртути II и разводят до 1000 см^3 водой 1 см^3 этого раствора, соответствует

100 мкг ртути.

Готовят раствор в день его использования.

6.15 Стандартный раствор ртути II, с (Hg)=10 мкг/дм^3.

С помощью воды доводят объем 1 см^3 раствора стабилизатора и 10 см^3

стандартного раствора I до 100 $см^3$. 1 $см^3$ такого раствора соответствует 10мкг ртути. Раствор стабилен только в течение небольшого промежутка времени и должен готовиться непосредственно перед применением.

6.16 Стандартный раствор ртути III, с (Hg)=1 $мкг/дм^3$.

С помощью воды доводят объем 1 $см^3$ раствора стабилизатора и 10 $см^3$ стандартного раствора II до 100 $см^3$. 1 $см^3$ такого раствора соответствует

1 мкг ртути. Раствор готовят непосредственно перед каждой серией измерений.

6.17 Калибровочные растворы ртути

Готовят калибровочные растворы в соответствии с объемом анализируемых растворов и ожидаемой концентрацией ртути в них.

К примеру, для концентраций в пределах (0,01-0,1) $мкг/дм^3$ выполняют следующие действия:

- отмеряют пипеткой в каждую из мерных колб, вместимостью 100 $см^3$ по 1,0 $см^3$, 2,0 $см^3$, 4,0 $см^3$, 6,0 $см^3$, 8,0 $см^3$ и 10,0 $см^3$ стандартного раствора ртути III, соответственно;
- в каждую колбу добавляют по 1 $см^3$ раствора стабилизатора;
- наполняют каждую колбу водой до отметки и тщательно перемешивают.

Данные калибровочные растворы содержат 0,01 $мкг/дм^3$, 0,02 $мкг/дм^3$, 0,04 $мкг/дм^3$, 0,06 $мкг/дм^3$, 0,08 $мкг/дм^3$ и 0,1 $мкг/дм^3$ ртути, соответственно. Готовят их непосредственно перед каждой серией измерений.

Для концентраций в пределах (0,1-1) $мкг/дм^3$ выполняют те же операции, используя стандартный раствор ртути II. В этом случае эталонные растворы содержат 0,1 $мкг/дм^3$, 0,2 $мкг/дм^3$, 0,4 $мкг/дм^3$, 0,6 $мкг/дм^3$, 0,8 $мкг/дм^3$ и 1 $мкг/дм^3$ ртути, соответственно. Если используют относительно большие объемы анализируемых растворов, то увеличивают объемы эталонных растворов и, соответственно, количество добавляемых стандартных растворов. Готовят растворы непосредственно перед каждой серией измерений.

Если калибровочные измерения будут проводиться повторно, готовят другой набор растворов.

6.18 Раствор контрольной пробы

Готовят объем контрольного раствора, соответствующий объему анализируемого раствора, разводя 10 $см^3$ раствора-стабилизатора водой, пока объем не достигнет 1000 $см^3$. Применяют такую же процедуру гидролиза, как и для пробы (см. 7.1.1). Процедура с контрольной пробой должна включаться в каждую серию анализов.

6.19 Газопромывной раствор

Растворяют 2,5 г хлорида олова (II), $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, и 7,5 $см^3$ серной кислоты в небольшом количестве воды и разводят водой до 50 $см^3$.

6.20 Промывной раствор для стеклянной посуды

Разводят 150 $см^3$ азотной кислоты водой до 1000 $см^3$.

6.21 Газо-промывочный раствор I: раствор гидроксида натрия

Растворяю 10 г NaOH в 100 $см^3$ воды.

6.22 Газо-промывочный раствор II: вода, согласно 4.2.

6.23 Поглотитель влаги: перхлорат магния, $Mg(ClO_4)_2$, крупнозернистый

6.24 Раствор тетрагидробората натрия

В небольшом количестве воды растворяют 3 г тетрагидробората натрия, $NaBH_4$, и 1 г гидроксида натрия NaOH. Доводят объем водой до 100 $см^3$ и пропускают через бумажный фильтр.

Раствор стабилен только в течение нескольких дней.

В проточных системах допускается меньшая концентрация, например, 0,02 г тетрагидробората натрия и 0,03 г гидроксида натрия на 100 $см^3$ воды.

Раствор необходимо готовить в день использования.

6.25 Буферный раствор железа (III)

В воде растворяют 14 г нитрат железа (III), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, и доводят объем водой до 100 $см^3$.

Для проточных систем допустима меньшая концентрация.

Готовят свежий раствор ежедневно.

7 Мешающие влияния

При работе с ртутью существует риск, что на стенках реакционного сосуда могут произойти реакции обмена, а именно абсорбция и десорбирование. Поэтому в целях ограничения потерь, например, из-за адсорбции на стенках сосуда, добавляют 10 $см^3$ раствора стабилизатора и доводят объем до 1000 $см^3$ пробой.

Проба должна иметь pH=1 и показывать желто-оранжевую окраску, говорящую об избытке бихромата.

Если эти условия не достигнуты, добавляют еще стабилизатора, и включают в расчеты соответствующий коэффициент поправки объема.

Ртутные пары могут проходить сквозь различные пластиковые материалы. Вследствие этого, особое внимание следует уделить выбору материала трубок. Можно использовать стеклянные или специальные пластмассовые трубки, например, трубки из FEP (FEP – сополимер перфтороэтенгексафторопропена). Нельзя использовать, например, силиконовые трубки.

Летучие органические вещества могут абсорбировать в ультрафиолетовом диапазоне и быть ошибочно приняты за ртуть. В большинстве случаев их разрушают, добавляя перманганат калия до тех пор, пока раствор полностью не окрасится в красный цвет, и удаляют, продувая в течение 10 минут инертным газом; это делается перед восстановлением соединений ртути. Зачастую такое влияние неспецифической абсорбции можно также устранить, используя систему фонового возмещения.

Все растворы должны быть доведены до одинаковой температуры (20 °С) перед восстановлением и десорбированием ртутных паров. Конденсации воды на окнах кюветы можно избежать, если подогреть кювету инфракрасной лампой.

Интерференция, имеющая место вследствие наличия других элементов в матрице, зависит от выбора восстановителя. Если концентрация элементов превышает значения, приведенные в таблице 1, это может привести к очень низким результатам.

От тяжелых металлов возникнет меньше интерференции, если использовать хлорид олова (II), а не тетрагидроборат натрия. Когда используются проточные системы, влияние интерференции из-за тяжелых металлов может быть меньше, чем показано в таблице 1.

Хлорид олова (II) вызывает настолько сильное загрязнение оборудования оловом, что произойдет значительная интерференция в случае, если после этого использовать тетрагидроборат натрия. По этой причине для процедур восстановления хлоридом олова (II) и тетрагидроборатом натрия используют отдельные системы.

Таблица 1 – Допустимые концентрации некоторых матричных элементов в анализируемом растворе

Восстановитель	$NaBH_4$	$NaBH_4$	$SnCl_2$
Среда	0,5 моль/дм^3 HCl	0,5 моль/дм^3 HCl + 0,2 г/дм^3 Fe (III)	0,5 моль/дм^3 HCl
Элемент	Допустимая концентрация (мг/дм^3)		
Cu (II)	10	10	500
Ni(II)	1	500	500
Ag(I)	0,1	10	1
I$^-$	100	10	0,1
As(V)	0,5	0,5	0,5
Bi (III)	0,05	0,5	0,5
Sb(III)	0,5	0,5	0,5
Se (IV)	0,005	0,05	0,05

Никель в концентрации > 1 мг/дм^3 и серебро в концентрации > 0,1 мг/дм^3, содержащиеся в анализируемом растворе, всегда мешают процедуре определения ртути. В присутствии соляной кислоты 1:1 [500 см^3 концентрированной соляной кислоты (4.5), разведенной до объема в 1000 см^3 водой] и раствора железа (III), никель в концентрации до 500 мг/дм^3 и серебро в концентрации до 10 мг/дм^3 не вызывают интерференции.

Адсорбент из благородного металла необходимо охладить до < 100 °С во избежание интерференции, которая в противном случае может быть вызвана такими элементами, как As, Sb и Se, образующими летучие гидриды с

тетрагидроборатом натрия.

Ионы металлов (например, меди (II), цинка, серебра, золота и палладиа) образуют дитизонаты, имеющие максимум светопоглащения при длине волны 490 нм. Ионы меди и цинка (II), связывают добавлением (1-3) см^3 0,1 моль/дм^3 раствора комплексона III, ионы серебра перед минерализацией выпадают в осадок в виде AgCl. Содержание ионов золота и палладия, как правило, не принимают во внимание.

Определению мешают тиосульфат и иодид-ионы, а также ионы S^2, в любой концентрации. Анионы, находящиеся в больших концентрациях, образую комплексы (0,2 моль/дм^3 Cl^-, 0,01 моль/дм^3 Br^-, CN^-, SCN^-). Названные анионы устраняют минерализацией. Мешающие влияние нитритов устраняют мочевиной.

Добавлением сернокислого гидроксиламина восстанавливают окислители, присутствующие в воде и в продукте минерализации, так как даже самое небольшое окисление превращает дитизон в дифенилтиокарбодиазон. Чтобы предотвратить потерю ртути в процессе испарения, легколетучие ионы Hg^{2+} переводят в устойчивые ионы $[HgS_2]^{2-}$, действуя сульфидом натрия в щелочной среде.

8 Проведение испытаний

Отбор, транспортирование и подготовка к хранению проб воды проводятся согласно СТ РК ГОСТ Р 51592.

8.1 Определение содержания ртути после восстановления хлоридом олова (II) и обогащения амальгамированием

Метод применяется для определения содержания ртути в концентрациях (0,01 - 1) мкг/дм^3. Более высокие концентрации могут быть тоже определены, если пробу воды разбавить.

8.1.1 Предварительная подготовка проб

Гидролизный метод подготовки пробы с использованием перманганата и пероксидисульфата.

Предпочтительнее проводить процедуру влажного химического гидролиза, описанную ниже. В качестве альтернативы можно использовать один из методов гидролиза, приведенных в приложениях А-С. В последнем случае, однако, следует проверить эффективность метода по сравнению с методом влажного химического гидролиза.

Перемещают 100 см^3 стабилизированной пробы воды или требуемый объем пробы (максимум 1000 см^3) в колбу.

Осторожно, добавляют 15 см^3 раствора перманганата калия (6.1), 1 см^3 азотной кислоты (4.3) и 1 см^3 серной кислоты (4.4).

Тщательно встряхивают смесь после каждого добавления.

Оставляют раствор постоять в течение 15 минут, затем добавляют 10 см^3

раствора пероксодисульфата калия (6.3).

На 2 часа помещают неплотно закупоренную колбу на нагревательный прибор или водяную баню с температурой 95 °С.

Во время гидролиза обеспечивают наличие избытка перманганата калия. В противном случае, увеличивают количество добавляемого перманганата калия или начинают с меньшего объема пробы.

Дают раствору остыть до комнатной температуры.

При использовании разных объемов пробы и, соответственно, разных объемов реактивов, гидролизаты разводят до заданного объема.

Испытание гидролизата проводят в этот же день.

Аналогичным образом готовят раствор контрольной пробы (6.18), вместо пробы воды используя соответствующий объем воды (4.2) с раствором стабилизатора (6.2).

Перманганат может вызвать проблему обесцвечивания. В этом случае уменьшают концентрацию перманганата, при условии, что содержание органических веществ низкое, либо применяют другой метод гидролиза (см. приложения А-С).

8.1.2 Подготовка к процедуре измерения

Прежде чем начать процедуру измерения, устанавливают параметры приборов в соответствии с инструкциями производителя и настраивают поглощающую ячейку.

Если гидролизат был приготовлен согласно пункта 8.1.1, непосредственно перед измерением добавляют ко всему раствору гидролизата 5 $см^3$ раствора гидроксиламина солянокислого (или больше, если это необходимо). Обычно достаточно 5 $см^3$ раствора гидроксиламина солянокислого для снижения излишних окислителей и для растворения осажденного диоксида марганца. Если раствор не стал прозрачным через 30 минут, добавляют еще гидроксиламина солянокислого.

В случае, когда для анализа берется аликвотная часть пробы, вначале раствор пробы доводят до заданного объема, например, 200 $см^3$.

Перемещают анализируемый раствор (гидролизат или аликвотная часть пробы) в реакционный сосуд и подсоединяют к аналитическому оборудованию.

К 100 $см^3$ анализируемого раствора (или меньше) добавляют 2 $см^3$ раствора хлорида олова (II) (6.5).

Если восстановитель приходится добавлять вручную, подсоединяют реакционный сосуд к оборудованию сразу же после добавления раствора хлорида олова (II).

При больших объемах анализируемых растворов (вплоть до 1000 $см^3$), повышают объем восстановителя до 5 $см^3$, максимум.

При закрытой системе с воздухо-цикруляционным насосом: через реакционный сосуд и абсорбент из благородного металла пропускают

инертный газ со скоростью (1-2) дм^3/мин. По завершении адсорбции отключают насос и открывают трехстороннюю задвижку.

В открытой системе: десорбируют пробу воды в струе инертного газа с малым содержанием ртути.

Выпускают адсорбированную ртуть быстрым нагреванием адсорбента до 600 °С.

Перемещают ртутные пары в струе инертного газа, текущего со скоростью, скажем, 75 см^3/мин, который не должен проходить сквозь анализируемый раствор, в поглотительную ячейку и измеряют высоту пика либо, что предпочтительнее, площадь пика.

Измеряют оптическую плотность калибровочных растворов (6.17) и контрольной пробы (6.18) тем же способом, что и пробы воды.

8.1.3 Анализ с использованием метода стандартной калибровки

Для такого анализа готовят кривую поправок (градировочный график):

Готовят калибровочные растворы ртути согласно 6.17.

Измеряют оптическую плотность калибровочных и контрольных растворов, как описано в 8.1.2.

Из серии полученных результатов определяют уравнение, которое будет соответствовать линии линейной калибровки.

8.1.4 Анализ с использованием метода калибровки стандартными добавками

Если метод стандартной калибровки не предоставил достаточно точных результатов, например, из-за влияния основных составов, следует применить метод стандартных добавок, при условии, что не произойдут суммируемые погрешности, а оптическая плотность проб воды, выступающих на графике, находится в пределах линейного рабочего диапазона, т.е. что результаты находятся внутри линейного участка кривой поправок. Концентрация добавленной ртути должна соответствовать ожидаемому содержанию ртути в пробе. Для примера выполняют следующие действия (для пробы объемом 50 см^3 и ожидаемой концентрации ртути 0,1 мкг/дм^3):

В каждую из четырех реакционных колб, вместимостью 100 см^3 помещают по 50 см^3 анализируемого раствора.

В три из этих колб добавляют 0,5 см^3, 1,0 см^3 или 1,5 см^3 стандартного раствора ртути II, соответственно. Выбросы на кривой равны, соответственно, 0,1; 0,2 и 0,3 мкг/м^3.

Измеряют концентрацию ртути в содержимом каждой из четырех колб согласно 8.1.2.

Для раствора контрольной пробы выполняют ту же процедуру, что и для анализируемого раствора.

8.1.5 Расчеты

- Расчеты с применением кривой поправок

Рассчитывают концентрацию ртути, используя следующее уравнение:

$$C = \frac{(A - A_0) \times V_m}{b \times V_p}, \quad (1)$$

где C - концентрация ртути в пробе, в мкг/ дм^3;

A - оптическая плотность или интегрированная плотность пробы воды;

A_0 - оптическая плотность или интегрированная плотность раствора контрольного реактива;

b - угловой коэффициент кривой поправок (мера чувствительности), в дм^3/мкг;

V_p - объем пробы, использованный для подготовки анализируемого раствора, в см^3;

V_m - объем анализируемого раствора, в см^3.

- Расчеты с применением метода стандартных добавок

Подготавливают калибровочную линию, используя найденные оптические плотности пробы воды и серии калибровочных растворов, в т.ч. пробы (вычерчивая выступающие на графике пробы со стандартными растворами, содержащими повышенное количество ртути).

Определяют концентрацию ртути в анализируемом растворе путем экстраполяции калибровочной линии на нулевую оптическую плотность. Подобным же образом определяют концентрацию ртути в растворе контрольного реактива и вычитают это значение из величины, полученной для анализируемого раствора.

Концентрацию ртути можно также рассчитать, используя метод линейной регрессии.

В данных расчетах приходится допускать любые дополнительные процедуры разбавления.

8.1.6 Обработка результатов

Регистрируют результаты, округлив до 0,01 мкг/дм^3.

Пример

Ртуть (Hg) 0,04 мкг/дм^3;

Ртуть (Hg) 0,20 мкг/дм^3.

8.2 Определение ртути после восстановления тетрагидроборатом натрия и обогащения амальгамированием

Метод применим для определения содержания ртути в концентрациях от 0,01 мкг/дм^3 до 1 мкг/дм^3. Более высокие концентрации могут быть тоже определены, если пробу воды разбавить.

Примечание– Предварительная подготовка пробы гидролизом проводится по пункту 8.1.1.

8.2.1 Подготовка к измерению

Перед началом процедуры измерения устанавливают параметры прибора в соответствии с инструкциями производителя и настраивают поглощающую ячейку.

Если гидролизат был подготовлен согласно пункту 8.1.1., непосредственно перед измерением добавляют ко всему раствору гидролизата 5 $см^3$ раствора гидроксиламина солянокислого (или больше, при необходимости).

5 $см^3$ гидроксиламина солянокислого обычно достаточно для сокращения избытка окислителей и растворения осажденного диоксида магния. Если раствор не стал прозрачным через 30 минут, добавляют еще одну порцию гидроксиламина солянокислого.

Если для анализов отбирается аликвотная часть пробы, раствор пробы сначала доводят до определенного объема, например, 200 $см^3$.

В реакционную колбу вначале помещают 0,5 $см^3$ соляной кислоты на 10 $см^3$ анализируемого раствора.

Перемещают анализируемый раствор (гидролизат или аликвотную часть пробы) в реакционную колбу и подсоединяют к анализатору.

К 10$см^3$ анализируемого раствора добавляют 2,5 $см^3$ раствора тетрагидробората натрия. Если объем анализируемого раствора – 50 $см^3$, добавляют 7,5 $см^3$ раствора тетрагидробората натрия.

В струе инертного газа (впускной клапан 1 на рис.2) адсорбируют ртуть и пропускают ее через адсорбент из благородного металла.

Если содержание никеля или серебра в пробе высокое, в реактивную колбу помещают 25$см^3$ соляной кислоты (4.5) и 0,5 $см^3$ буферного раствора железа (III) (6.25), прежде чем добавить 25 $см^3$ анализируемого раствора.

При использовании меньших аликвотных частей пробы, их объем доводят до 25 $см^3$ водой.

Выделяют адсорбированную ртуть путем быстрого нагревания адсорбента до 600 °С.

Перемещают ртутные пары в поглотительную ячейку в струе инертного газа (впускной клапан 2 на рис.2), скорость потока которого равна, к примеру, 75 $см^3$/мин, и который не проходит через анализируемый раствор. После чего измеряют пиковую высоту или, предпочтительнее, пиковую площадь.

Измеряют оптическую плотность калибровочных растворов (6.17) и контрольной пробы (6.18) тем же способом, что и пробы воды.

8.2.2 Анализ по методу стандартной калибровки См. 8.1.3.

8.2.3 Анализ по методу калибровки стандартными добавками См. 8.1.4.

8.2.4 Расчеты См. 8.1.5.

8.2.5 Обработка результатов См. 8.1.6.

8.3 Фотометрическое определение ртути с дитизоном

8.3.1 Подготовка минерализованной пробы

Собирают прибор для перегонки. Помещают (10 -250) см^3 пробы воды, содержащей максимально 2 мг Hg^{2+}, в двугорлую колбу и приливают раствор NaOH 1н. до pH 13-14. После добавления 0,1 см^3 насыщенного раствора сульфида натрия пробу отгоняют до объема (2-3) см^3. Через воронку осторожно добавляют 10см^3 концентрированной серной кислоты, и пока реагирующая смесь не окрасилась в коричневый цвет, через ту же воронку добавляют 5 см^3 концентрированной азотной кислоты. После прекращения бурного выделения окислов азота нагревают содержимое колбы до кипения и кипятят до тех пор, пока жидкость в колбе не станет светло-желтой. Если выделение окислов азота прекратится до окончания минерализации, необходимо после охлаждения снова добавить 1 см^3 азотной кислоты. Светло- желтый продукт минерализации разбавляют 20 см^3 бидистиллята и добавляют при помешивании небольшими дозами кристаллики перманганата калия до тех пор, пока реагирующая смесь не окраситься в фиолетовый цвет. Затем колбу нагревают еще 30 минут с обратным холодильником. Если раствор в процессе нагревания обесцветится, необходимо снова добавить перманганат калия. Для устранения излишнего количества перманганата и образовавшейся двуокиси или гидроокиси марганца добавляют после охлаждения содержимого колбы до 60 ^{0}С небольшое количество (0,5 г) сернокислого гидроксиламина и смесь кипятят еще раз с обратным холодильником 3 мин. Затем светло-желтый или бесцветный продукт минерализации переливают в мерную колбу, емкостью 100 см^3. Для удаления нитрита добавляют к раствору 1 г мочевины и доводят бидистиллятом до метки. Полученная проба в дальнейшем называется «минерализованная проба».

8.3.2 Испытание минерализованной пробы

1-20 см^3 минерализованной пробы содержащей 0,02 мг Hg^{2+}, разбавляют в делительной воронке, емкостью 250 см^3 бидистиллята до 20 см^3, добавляют 5 см^3 2 н раствора серной кислоты, 10 см^3 1 моль/дм^3 раствора ацетата натрия, 2 см^3 0,1 моль/дм^3 раствора комплексона III и 1 см^3 10 %-ного раствора сернокислого гидроксиламина. Затем взбалтывают около 5 мин с 20 см^3 рабочего раствора дитизона. После разделения фаз органический слой фильтруют через вату, вложенную воронку, прямо в кювету. Оптическую плотность измеряют при длине волны 490 нм по отношению к чистому хлороформу. Тем же способом, включая и минерализацию с теми же реактивами обрабатывают контрольную пробу, оптическую плотностью которой вычитают из значения ее для пробы.

8.3.3 Расчет

Содержание иона ртути Hg^{2+} (x) в мг/дм^3 вычисляют по формуле

$$X = \frac{c \cdot V_2 \cdot 20}{V_1 \cdot V_3}, \qquad (2)$$

где с – концентрация ртути Hg^{2+}, найденная по калибровочной кривой, в мг/дм^3;

V_1 – объем взятой минерализованной пробы в см^3;

V_2 – емкость мерной колбы с минерализованной пробой в см^3;

V_3 – объем пробы, взятой для минерализации, в см^3.

9 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен быть оформлен в соответствии с требованием СТ РК ИСО/МЭК 17025.

10 Контроль погрешности

В 1995 году была проведена программа межлабораторных испытаний, основанная на методах, устанавливаемых настоящим стандартом.

Типы проб:

Пробы №№ 1 и 2	питьевая вода
Проба № 3	поверхностная вода
Проба № 4	сточная вода

В качестве соединения ртути использовалась 2-[(этилмеркуро)тио]-бензойная кислота, натриевая соль.

Содержание ртути в пробах воды определялось по методам, установленным в настоящем стандарте, кроме того, по независимым лабораторным методам.

Из ртутной соли был приготовлен основной водный раствор. Соответствующие порции основного раствора добавлялись при постоянном помешивании к заданным объемам проб воды. Помешивание продолжалось в течение четырех часов, что обеспечивало полное смешивание.

Приготовленные таким образом искусственные пробы были разлиты в сосуды с закручивающимися пробками, объемом по 1 дм^3, для отправки по почте.

Все использованные сосуды были изготовлены из боросиликатного стекла.

Таблица 2 – Сводные результаты по всем методам гидролиза

№ пробы	L	N	NAP, %	Номинальное значение, мкг/дм^3	$\bar{x}$, мкг/дм^3	σ_R, мкг/дм^3	VC_R, %	σ_r, мкг/дм^3	VC_r, %	WFR, %
1	21	72	5	0,060	0,070 5	0,0274	38,8	0,0121	17,2	117,5
2	21	72	5	0,088	0,0854	0,0247	28,9	0,0128	15,0	97,0
3	21	72	5	0,283	0,260	0,0491	18,9	0,0230	8,8	91,9
4	21	71	0	0,800	0,756	0,2162	28,6	0,0634	8,4	94,5

где L - общее число участвующих лабораторий

N - количество аналитических величин на уровень

NAP - процент отклонений аналитических величин от повторных испытаний, проводимых всеми лабораториями

$\bar{x}$ - общее среднее значение

σ_R - стандартное отклонение воспроизводимости

VC_R - коэффициент отклонения воспроизводимости (относительно σ_R)

σ_r - стандартное отклонение повторяемости

VC_r - коэффициент отклонения повторяемости (относительно σ_r)

WFR – скорость восстановления

Таблица 3 – Результаты, полученные по методу гидролиза, установленному в 7.1.1 ($KMnO_4/R_2S_2O_8$)

№ пробы	L	N	NAP, %	Номинальное значение, мкг/дм^3	$\bar{x}$, мкг/дм^3	σ_R, мкг/дм^3	VC_R, %	σ_r, мкг/дм^3	VC_r, %	WFR, %
1	6	24	0	0,060	0,075	0,0222	29,5	0,0112	14,9	125,0
2	6	23	0	0,088	0,099	0,0341	34,4	0,0176	17,7	112,5
3	6	22	0	0,283	0,305	0,0953	31,2	0,0368	12,1	107,8
4	6	22	0	0,800	0,695	0,2152	31,0	0,0736	10,6	86,9

Определения символов см. таблицу 2.

Таблица 4 – Результаты, полученные по методу гидролиза, установленному в Приложении А (ультразвуковой метод)

№ пробы	L	N	NAP, %	Номинальное значение, мкг/ дм^3	$\bar{x}$, мкг/дм^3	σ_R, мкг/дм^3	VC_R, %	σ_r, мкг/дм^3	VC_r, %	WFR, %
1	3	10	0	0,060	0,089	0,0351	39,4	-	-	148,3
2	3	10	0	0,088	0,114	0,0430	37,7	-	-	129,5
3	3	10	0	0,283	0,294	0,0339	11,5	-	-	103,9
4	3	10	0	0,800	0,730	0,1721	23,6	-	-	91,3

Определения символов см. таблицу 2.

Таблица 5 – Результаты, полученные по методу гидролиза, установленному в Приложении В (метод автоклава)

№ пробы	L	N	NAP, %	Номинальное значение, мкг/дм^3	$\bar{x}$, мкг/дм^3	σ_R, мкг/дм^3	VC_R, %	σ_r, мкг/дм^3	VC_r, %	WFR, %
1	4	11	0	0,060	0,0811	0,0503	73,0	-	-	135,2
2	4	11	0	0,088	0,076	0,0206	27,1	-	-	86,4
3	4	12	0	0,283	0,211	0,0315	24,4	-	-	74,6
4	4	11	0	0,800	0,777	0,3352	43,1	-	-	97,1
Определения символов см. таблицу 2.										

Таблица 6 – Результаты, полученные по методу гидролиза, установленному в Приложении С (микроволновой метод)

№ пробы	L	N	NAP, %	Номинальное значение, мкг/дм^3	$\bar{x}$, мкг/дм^3	σ_R, мкг/дм^3	VC_R, %	σ_r, мкг/дм^3	VC_r, %	WFR, %
1	8	27	0	0,060	0,0655	0,0295	45,0	0,0142	21,7	109,2
2	8	28	0	0,088	0,0810	0,0152	18,8	0,0102	12,6	92,0
3	8	28	0	0,283	0,266	0,0218	8,2	0,0108	4,1	94,0
4	7	24	0	0,800	0,809	0,1796	22,2	0,0638	7,9	101,1
Определения символов см. таблицу 2.										

11 Требования техники безопасности

Ртуть и соединения ртути являются очень токсичными. Рекомендуется быть особенно аккуратными при работе с пробами и растворами, которые содержат или могут содержать ртуть.

Бихромат калия токсичен. Принимают меры предосторожности при работе с твердым материалом и его растворами.

Все работы, связные с приготовлением растворов кислот, их хранением, следует проводить в вытяжном шкафу. Необходимо, строго соблюдать требования техники безопасности при работе на электроприборах, а также правила работы с огнеопасными и легковоспламеняющимися веществами.

Приложение А
(справочное)

Ультразвуковой метод гидролиза

А.1 Общие положения

Настоящее приложение описывает дополнительный необязательный метод гидролиза и потому является справочным. При использовании указанного в настоящем приложении метода следует полностью соблюдать все установленные в нем требования.

А.2 Дополнительные приборы и оборудование

А.2.1 ультразвуковая ванна с регулировкой температуры, удельная мощность - не менее 240 Вт/дм^3. Размер ванны должен соответствовать размеру и количеству гидролизных сосудов.

А.2.2 гидролизные сосуды из боросиликатного стекла или пластмассы (например, полисульфона), с закручивающимися пробками.

А.3 Гидролиз

В гидролизный сосуд помещают 100 см^3 пробы воды.

Осторожно добавляют 1 см^3 раствора перманганата калия, 1 см^3 азотной кислоты, 1 см^3 серной кислоты и 2 см^3 раствора пероксодисульфата калия, хорошо встряхивая после каждого добавления.

Плотно закупоривают гидролизный сосуд и на 30 минут помещают в ультразвуковую ванну с температурой 50 °С.

Оставляют раствор остывать до комнатной температуры.

При использовании других объемов проб и, соответственно, других объемов реактивов, следует разбавить гидролизаты до заданного объема.

После приготовления проводят анализ пробы.

Подобным же образом, подготавливают и анализируют контрольную пробу, вместо пробы воды применяя соответствующий объем воды с добавленным стабилизирующим раствором.

Приложение В
(*справочное*)

Автоклавный метод гидролиза

В.1 Общие положения

Настоящее приложение описывает дополнительный необязательный метод гидролиза и потому является справочным. При использовании указанного в настоящем приложении метода следует полностью соблюдать все установленные в нем требования.

В.2 Дополнительные приборы и оборудование

В.2.1 Гидролизные сосуды, емкостью 100 $см^3$, изготовленные из не цветного боросиликатного стекла, с полипропиленовыми закручивающимися пробками или другими подходящими крышками. Сосуды и крышки должны выдерживать температуру 120 °С и давление 200 кПа.

В.3 Гидролиз

В гидролизный сосуд помещают 40 $см^3$ пробы воды.

Добавляют 10 $см^3$ азотной кислоты.

Плотно закупоривают гидролизный сосуд и помещают в автоклав.

Нагревают в течение 30минут до 120 °С, соблюдая инструкцию по эксплуатации автоклава.

Охлаждают до комнатной температуры, дают нерастворенным веществам осесть и используют прозрачную жидкость для анализа. После гидролиза, возможно, понадобится фильтрация пробы через 0,45 мкм мембранный фильтр или ее центрифугирование.

При использовании других объемов проб и, соответственно, других объемов реактивов, следует разбавить гидролизаты до заданного объема.

После приготовления проводят анализ пробы.

Подобным же образом, подготавливают и анализируют контрольную пробу, вместо пробы воды применяя соответствующий объем воды с добавленным стабилизирующим раствором.

Приложение С
(справочное)

Микроволновый гидролизный метод

С.1 Общие положения

Настоящее приложение описывает дополнительный необязательный метод гидролиза и потому является справочным. При использовании указанного в настоящем приложении метода следует полностью соблюдать все установленные в нем требования.

С.2 Дополнительные приборы и оборудование

С.2.1 Микроволновая печь, с программируемой мощностью.

Микроволновая печь должна быть устойчивой к коррозии, находиться в вытяжном шкафу, чтобы все выделяемые ядовитые испарения удалялись.

Следует соблюдать инструкцию по эксплуатации.

С.2.2 Пластиковые гидролизные сосуды, емкостью 100 $см^3$, общим объемом примерно 140 $см^3$, изготовленные из политетрафторэтилена (PTFE) или перфторалкоксии (PFA), с выпускным клапаном, выдерживающим давление примерно в 1000 кПа.

С.3 Процедура

В гидролизный сосуд помещают 50 $см^3$ пробы воды.

Добавляют 8 $см^3$ азотной кислоты и 24 $см^3$ соляной кислоты.

Размешивают и оставляют настояться не менее 5 минут.

Сосуд плотно закупоривают и помещают в микроволновую печь.

Нагревают печь, соблюдая инструкцию по эксплуатации.

Достают сосуд из печи и дают остыть до комнатной температуры.

При использовании других объемов проб и, соответственно, других объемов реактивов, следует разбавить гидролизаты до заданного объема.

После приготовления проводят анализ пробы.

Подобным же образом, подготавливают и анализируют контрольную пробу, вместо пробы воды применяя соответствующий объем воды с добавленным стабилизирующим раствором.

Приложение
(справочное)

Библиография

[1] В.Р. Хэтч и В.Л. Отт: Определение субмикрограмными количествами ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Anal. Chem., 40, 2085 (1968).

[2] Б. Вельц и М. Шперлинг: *Atomabsorptionsspektrometrie,* 4-е издание, Wiley-VCH, Вайнхайм (1997).

[3] Б. Вельц и М. ШУБЕРТ-ЯКОБС: Определение ртути методом атомно-абсорбционной спектрометрии холодных испарений сокращением содержания тетрагидрокарбоната натрия и сбором на золоте, *Fresenius Z. Anal. Chem.,* 331, 324 (1988).

УДК 613.13/.34 **МКС 13.060.50**

Ключевые слова: качество воды, определение содержания ртути, интерференция, амальгамирование

Для заметок

Басуға _____ж. қол қойылды Пішімі 60х84 1/16
Қағазы офсеттік. Қаріп түрі «KZ Times New Roman»,
«Times New Roman»
Шартты баспа табағы 1,86. Таралымы ____ дана. Тапсырыс ____

«Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты»
республикалық мемлекеттік кәсіпорны
010000, Астана қаласы,
Есіл өзенінің сол жақ жағалауы, Орынбор көшесі, 11 үй,
«Эталон орталығы» ғимараты
Тел.: 8 (7172) 240074

gost.e-ecolog.ru