ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Качество воды

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, МЕДИ, ЦИНКА, КАДМИЯ И СВИНЦА
Пламенные атомно-абсорбционные спектрометрические методы

СТ РК ИСО 8288 – 2005
(ИСО 8288:1986)

Издание официальное

Комитет по техническому регулированию и метрологии
Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан

Астана

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН РГП «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 «01» ссентября 2005 г. №237

3 Настоящий стандарт является идентичным по отношению к стандарту ИСО 8288-1986 «Качество воды. Определение кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца. Пламенные атомно-абсорбционные спектрометрические методы», с дополнительными требованиями, отражающие потребности экономики Республики Казахстан, которые выделены в тексте курсивом

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2010 год

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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

Содержание

1	Область применения	1
2	Нормативные ссылки	1
3	Обозначения и сокращения	2
4	Область определения	2
5	Сущность метода А. Прямое определение пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией	4
6	Метод В. Определение методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией после хелатирования АПДК и экстрагирования МИБК	8
7	Метод С. Определение методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией после хелатирования (ГМА-ГМДК) и экстрагирование (ДИПК-ксиленом)	12
8	Приложение А (обязательное). Предварительная обработка проб при определении общего содержания металлов	17
9	Приложение Б (обязательное). Проверка полноты экстрагирования (Метод С) (приложение относится ко всем частям стандарта)	18

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Качество воды

Определение содержания кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца

Пламенные атомно-абсорбционные спектрометрические методы

Water quality

Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead

Flame atomic absorption spectrometric methods

Дата введения 2006.07.01

1 Область применения

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

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

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

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

СТ РК 2.10-2000 Государственная система обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Смеси аттестованные. Порядок разработки, аттестации и применения

Издание официальное

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 11125-84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 12072.0-79 Кадмий. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 13047.1-2002 Никель. Кобальт. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 14261-77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 19251.0-79 Цинк. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 20580.0-80 Свинец. Общие требования к методам химического анализа

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 27981.0-88 Медь высокой чистоты. Общие требования к методам анализа

3 Обозначения и сокращения

В настоящем стандарте применяются обозначения и сокращения.

АПДК – аммоний-пирролидинокарбодитиоат

МИБК – метил-изобутилкетон

ПТФЭ – политетрафлуороэтиленовый кран

ГМА-ГМДК - гексаметиленаммоний-гексаметиленэдитиокарбамат

ДИПК – диизопропилкетон

4 Область определения

4.1 Метод А применяется, когда концентрации анализируемых элементов сравнительно велики и нет мешающих влияний.

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

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

Таблица 1 – Определение концентрации (Метод А)

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

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

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

4.3 Метод В

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

Таблица 2 – Определяемые диапазоны (Метод В)

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

4.4 Метод С

При объемном соотношении анализируемого раствора к экстракционному раствору 20:1, как показано в п. 4.3, концентрации элементов, определяемых методом С, изменяются, как показано в таблице 3.

Таблица 3 – Определяемые диапазоны (Метод С)

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

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

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

Примечание

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

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

5 Сущность метода А. Прямое определение пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией

5.1 Принцип метода

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

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

5.2 Приборы, оборудование, реактивы

Все используемые реактивы должны быть известного аналитического качества, чтобы их применение не влияло на точность определения. Используемая вода должна быть деионизированной или дистиллированной *по ГОСТ 6709*, не содержащей обнаруживаемой концентрации определяемых металлов при холостом определении.

5.2.1 Азотная кислота, Q = 1,4 г/см^3, *по ГОСТ 11125.*

5.2.2 Азотная кислота *с* (HNO_3) = 1,5 моль/дм^3.

Добавляют 100 см^3 азотной кислоты (п. 4.1) к 600 см^3 воды и разбавляют водой до 1000 см^3.

5.2.3 Азотная кислота *с* (HNO_3) = 0,03 моль/дм^3.

Добавляют 1 см^3 HNO_3 (п. 5.2.1) к 400 см^3 воды и разбавляют водой до 500 см^3.

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

Для каждого определяемого элемента взвешивают 1,000 г чистого металла на весах *по ГОСТ 24104* и разбавляют его азотной кислотой (п. 5.2.1), нагревая до полного растворения. Дают остыть и переливают каждый раствор в мерную колбу *по ГОСТ 1770* вместимостью 1000 см^3, разбавляют до метки водой и перемешивают.

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

Хранить каждый стандартный раствор в полиэтиленовых или боросиликатных склянках.

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

5.2.5 Обычное лабораторное оборудование по *ГОСТ 25336* и оборудование, указанное ниже.

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

При настройке аппаратуры следуют инструкциям изготовителя.

Примечание. Всю стеклянную посуду следует тщательно промывать азотной кислотой (п. 5.2.2), а затем ополаскивать водой.

5.4 Отбор и хранение проб

5.4.1 Для отбора проб используются склянки из полиэтилена или боросиликатного стекла, предварительно промытые азотной кислотой (п. 5.2.2), а затем ополоснутые водой *по ГОСТ 6709.*

5.4.2 При определении металлов в общем пробы сразу после отбора обрабатываются азотной кислотой (п. 5.2.2) для получения отбора pH 1-2 (обычно достаточно добавления 12 см^3 кислоты на 1 дм^3 пробы). Измеряют добавленное количество кислоты и используют такой же объем при приготовлении холостой пробы (п. 5.5.2).

Если необходимо определить только растворенные металлы, то стараются сразу после отбора пробы отфильтровать ее через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, который перед фильтрацией подкисляют азотной кислотой (п. 5.2.2), а затем смачивают водой.

5.5 Ход определения

5.5.1 Анализируемая порция

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают анализируемую порцию подкисленной пробы (см. п. 5.4.2), содержащую 0,2-1 мг металла (для установления анализируемых пределов каждого элемента см. табл.1). Доводят до метки водой.

5.5.2 Холостое определение

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

5.5.3 Приготовление серий градуированных растворов..

Перед каждой серий определений готовят для каждого стандартного раствора (п. 5.2.4) не менее 4 градуировочных растворов, охватывающих диапазон определяемых концентраций для каждого элемента.

Эти градуировочные растворы готовят разбавлением стандартных растворов (п. 5.2.4) азотной кислотой (п. 5.2.3).

5.5.4 Градуировка и определение

Выполняют процедуру, аналогичную той, которую используют при определении каждого металла. До проведения спектрометрических определений настраивают спектрометр по инструкциям изготовителя при аспирации градуировочных растворов (п. 5.5.3) определяемых металлов, используя информацию, помещенную в таблице 4. Оптимизируют аспирацию и состояние пламени (скорость всасывания, вид пламени, положение оптического луча в пламени). Настраивают отклик прибора на нулевую абсорбцию водой.

Таблица 4 – Условия спектрометрического определения

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

Для каждого определяемого металла аспирируют серию градуировочных растворов (п. 5.5.3). Строят график зависимости содержания металлов в $мг/дм^3$ градуировочных растворов на оси абсцисс и соответствующих значений величины абсорбции на оси ординат.

Рекомендуется проверять градуировочный график путем измерения величины абсорбции градуировочного раствора через каждые 5 проб.

Аспирируют анализируемую порцию (п. 5.5) в пламя горелки.

Измеряют абсорбцию определяемого металла и после каждого измерения аспирируют в пламя азотную кислоту (п. 5.2.3) для промывания форсунки.

Если используют спектрометр, не снабженный системой фоновой поправки, автоматически выдающей сигнал, соответствующий величине удельной абсорбции A определяемого металла, необходимо измерить коэффициент неудельного поглощения A_0. Для этого поступают следующим образом.

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

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

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

Рассчитывают величину абсорбции по формуле

$$A = A_1 - A_0, \qquad (1)$$

где A_1 – общая абсорбция при длине волны анализа (нм).

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

Таблица 5 – Данные для определения неудельной абсорбции

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

5.5.5 Проверочный анализ

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

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

5.6 Выражение результатов

Путем сравнения с калибровочным графиком определяют для каждого металла концентрации, соответствующие величинам абсорбции анализируемой порции (п. 5.5.4) и холостой пробы (п. 5.5.2).

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

$$(\rho_t - \rho_b) \times \frac{100}{V}, \qquad (2)$$

где ρ_t - концентрация металла, соответствующая величине абсорбции анализируемой порции, мг/дм^3; ρ_b – концентрация металла, соответствующая величине абсорбции холостой пробы, мг/дм^2; V – объем подкисленной пробы, отобранный для анализа (см. п. 5.5), см^3.

5.7 Отчет об определении

Отчет об определении должен содержать следующую информацию:

- ссылку на данный стандарт;
- ссылку на используемый метод;
- полную идентификацию пробы;
- результаты определения;
- любые детали, не отмеченные в этом стандарте, или факторы, которые могут повлиять на результаты.

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

6.1 Принцип

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

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

6.2 Приборы, оборудование, реактивы

См. п. 5.2 настоящего стандарта.

6.2.1 Азотная кислота, Q = 1,4 г/см^3 *по ГОСТ 11125.*

6.2.2 Гидрооксид натрия, *с* (NaOH) = 2,5 моль/ дм^3.

Осторожно растворяют 100 г гидрооксида натрия в воде и разбавляют до 1 дм^3.

6.2.3 Соляная кислота, *с* (HCl) = 0,3 моль/ дм^3 *по ГОСТ 14261.*

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

6.2.4 Метил-изобутилкетон.

6.2.5 Аммоний-1-пирролидиндитиокарбамат, 20 г/ дм^3 раствор.

Растворяют 2,0 г АПДК в воде. Доводят объем до 100 $см^3$ водой, перемешивают. Если есть осадок, раствор фильтруют. Если раствор окрашен, очищают его поэтапным экстрагированием с МИБК (п. 6.2.4) до обесцвечивания.

Готовят свежий раствор для каждой серии проб.

6.2.6 Бромфеноловый синий, раствор индикатора.

Растворяют 1 г бромфенолового синего в 1 $дм^3$ 50%-ного раствора этанола.

6.2.7 Металлы, стандартные растворы, содержащие 1,000 г/$дм^3$ анализируемого металла. См. п. 5.2.4.

6.2.7 См. п. 5.3 настоящего стандарта.

6.4 Отбор и хранение проб

В соответствии с п. 5.4 настоящего стандарта

6.5 Ход определения

6.5.1 Анализируемая порция

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

6.5.2 Хелатирование и экстрагирование

Помещают анализируемую порцию (п. 6.5.1) и 100 $см^3$ каждого градуировочного раствора (п. 6.5.4) в ряд делительных воронок вместимостью 250 $см^3$ с политетрафлуороэтиленовыми кранами.

Добавляют в каждую воронку 2-3 капли индикатора бромфенолового синего (п. 6.2.6) и гидрооксида натрия до появления синего цвета.

Перемешивая, добавляют по капле соляную кислоту (п. 6.2.3) до исчезновения синей окраски. Затем добавляют оставшиеся 2 $см^3$ соляной кислоты (п. 6.2.3). Значение pH будет 2,3-2,5.

Добавляют 5 $см^3$ АПДК (п. 6.2.6), перемешивают и добавляют 10 $см^3$ МИБК (п. 6.2.4). Сильно встряхивают в течении 2 мин; pH будет около 2,8.

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

Примечание.

1 Вместо индикатора может использоваться pH-метр.

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

6.5.3 Холостое определение

Холостое определение проводят параллельно с основным определением по той же методике (п. 6.5.2), используя те же количества всех реактивов, что и при отборе, хелатировании и экстракции исследуемой пробы, но заменив ее водой.

6.5.4 Приготовление серии градуировочных растворов

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

Примечание. Когда проводят определение металлов в морской воде или других водах, имеющих высокое содержание хлорида натрия, градуировочный и холостой растворы готовят, используя воду, содержащую такое количество хлорида натрия, как и анализируемая вода.

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 5 см^3 каждого из растворов цинка и кадмия, содержащих 10 мг/дм^3, соответствующего металла; 20 см^3 каждого из растворов меди, кобальта, никеля и свинца, содержащих 10 мг/дм^3 соответствующего металла; 0,5 см^3 азотной кислоты (п. 6.2.1).

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

для цинка и кадмия 0-50 мкг/ дм^3;

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

Каждый градуировочный раствор подкисляют, добавляя то же количество азотной кислоты (п. 6.2.1), что и при консервации проб (п. 5.4.2). Добавленный объем будет таким же как и в пробах и градуировочных растворах.

6.5.5 Градуировка и определение

Применяют следующую методику для каждого определяемого металла. Перед проведением спектрометрических измерений настраивают спектрометр по инструкции изготовителя, аспирируя в пламя горелки органический экстракт (п. 6.5.2) градуировочного раствора определяемого металла. Используют информацию, помещенную в таблице 4, оптимизируют аспирацию и состояние пламени, как указано в п. 5.5.4. Настраивают отклик прибора на нулевую абсорбцию с помощью МИБК (п. 6.2.4).

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

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

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

6.6 Выражение результатов

6.6.1 Расчет

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

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

$$(\rho_t - \rho_b) \times \frac{100}{V}, \qquad (3)$$

где ρ_t - концентрация металла, соответствующая величине абсорбции анализируемой порции, мкг/дм^3; ρ_b – концентрация металла, соответствующая величине абсорбции холостой пробы, мкг/дм^3; V – объем подкисленной пробы, отобранный для анализа, см^3.

Таблица 6 – Состав проб в межлабораторном эксперименте

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

6.6.2 Точность

Состав двух анализируемых проб приведен в таблице 6.

Статистический анализ результатов приведен в таблице 7.

6.6.3 Мешающие влияния

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

Таблица 7 – Статистические данные межлабораторного эксперимента

Металл	Свинец		Кадмий		Медь		Кобальт		Никель	
Уровень	L	H	L	H	L	H	L	H	L	H
Число участвующих лабораторий	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
Число лабораторий,	14	12	11	13	12	14	13	14	14	14

оставленных после статистической обработки										
Значение, мг/дм^3	19,7	96	4	30,2	5,7	40,6	5,1	121,3	10,7	103,2
Сходимость Стандартное отклонение, σ_r	1,5	2,6	0,1	0,7	0,2	1,7	0,4	1,9	0,4	2,3
Относительное стандартное отклонение, %	7,6	2,7	2,5	2,3	3,5	4,2	7,8	1,6	3,7	2,2
Величина сходимости r (= 2,83 σ_r)	4,24	7,36	0,28	1,98	0,57	4,8	1,13	5,38	1,13	6,51
Воспроизводимость Стандартное отклонение, σ_r	3,2	5,3	0,3	1,3	0,7	5,9	1,4	7,6	1,4	16,2
Относительное стандартное отклонение, %	16,2	5,5	7,5	4,3	12,3	14,5	27,5	6,3	13,1	15,7
Величина воспроизводимости R (= 2,83 σ_r)	9,05	15	0,85	3,68	1,98	16,7	3,96	21,51	3,96	45,85

6.7 Отчет об определении

См. п. 5.7 настоящего стандарта.

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

7.1 Принцип

Формирование комплекса между металлами и гексаметиленаммонием-гексаметиленэдитиокарбаматом (ГМА-ГМДК) и экстракция диизопропилкетоном-ксиленом в буферной среде при pH 2-4.

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

7.2 Приборы, оборудование, реактивы

См. п. 5.2 настоящего стандарта.

7.2.1 Азотная кислота, ρ = 1,4 г/ см^3.

7.2.2 Гексаметиленаммоний-гексаметиленэдитиокарбамат (ГМА-ГМДК).

В раствор 224 см^3 дистиллированного (при температуре 136-139 °С) гексаметилен имина в 300 см^3 ксилена, охлажденного на водяной бане, добавля-

ют в течение 30 мин при постоянном помешивании и охлаждении 60 $см^3$ дистиллированного при температуре 46,2 °С бисульфида углерода.

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

7.2.3 ГМА-ГМДК, 6,8 г/$дм^3$ экстракционный раствор

Растворяют в сухой мерной колбе вместимостью 250 $см^3$ 1,7 г ГМА-ГМДК (п. 7.2.2) в 7,5 $см^3$ ксилена. Медленно нагревая, доводят до метки диизопропилкетоном (ДИПК), дистиллированного при температуре 124,5 °С. Этот раствор стабилен в течение недели, если его хранить при 5 °С без воздействия света.

7.2.4 ГМА-ГМДК, 5,5 г/ $дм^3$ раствор в метаноле

В сухой мерное колбе вместимостью 100 $см^2$ растворяют 5,5 г ГМА-ГМДК (п. 7.2.2) в метаноле, медленно нагревая. Охлаждают при комнатной температуре и доводят до метки метанолом.

7.2.5 Формиат, буферный раствор

Растворяют 368 г муравьиной кислоты 98-100 % (по массе) и 14 г моногидрата лимонной кислоты в 350 $см^3$ воды. Медленно добавляют при постоянном помешивании и охлаждении 243 г гидрооксида натрия. Добавляют 50 мг *m* – крезолсульфонфталеина (метакрезол пурпурный). Очищают этот раствор двумя последовательными экстракциями экстрагенным раствором (п. 18,3) при постоянном помешивании.

7.2.6 Металлы, стандартные растворы, содержащие 1,000 г/ $дм^3$ металла

Растворяют 1,000 г каждого определяемого металла в азотной кислоте (п. 18,1), нагревая до полного растворения. Охлаждают и доводят объем до 1000 $см^3$ водой. Концентрация кислоты этого раствора должна быть приблизительно 0,1 – 0,5 моль/ $дм^3$.

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

7.2.7 Металлы, органический стандартный раствор, содержащий 50 мг/$дм^3$ металла

В сухую мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ наливают 5 $см^3$ водного стандартного раствора (п. 7.2.6). Добавляют 50 $см^3$ муравьиной кислоты 98-100% (по массе) и 0,2-0,5 г моногидратов лимонной кислоты. Доводят объем диизопропилкетоном до метки.

7.2.8 Аппаратура, описанная в п. 5.3 настоящего стандарта

Микропипетки.

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

7.4 Отбор и хранение проб

См. п. 5.4 настоящего стандарта.

7.5 Ход определения

7.5.1 Анализируемая порция

Анализируемая порция подкисленной пробы (см. п. 5.4) обычно 400 $см^3$.

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

7.5.2 Хелатирование и экстрагирование

Наливают анализируемую порцию (п. 7.5.1) в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$. Добавляют 20 $см^3$ формиатного буферного раствора (п. 7.2.5). Цвет индикатора будет чисто желтым. Если появляется красный цвет, добавляют 20 $см^3$ формиатного буферного раствора.

Добавляют 2,0 $см^3$ раствора ГМА-ГМДК (п. 7.2.3) в метаноле (п. 7.2.4) встряхивают и дают отстояться 3-5 мин.

Добавляют 20,0 $см^3$ экстрагенного раствора (п. 7.2.3), встряхивают интенсивно колбу не менее 3 мин. Дают смеси отстояться 10-15 мин для лучшего разделения слоев. Затем осторожно добавляют воду, пока органический слой не окажется в горлышке колбы.

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

7.5.3 Холостое определение

Холостое определение проводят параллельно с основным определением, используя тот же метод (п. 7.5.2) и те же количества реактивов, как при отборе проб, хелатировании и экстрагировании, заменив анализируемую порцию азотной кислотой (п. 5.2.3).

7.5.4 Приготовление серий градуировочных растворов

7.5.4.1 Водные растворы

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

Готовят эти градуировочные растворы разбавлением водного стандартного раствора (п. 7.2.6) азотной кислотой (п. 5.2.3).

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

7.5.4.2 Органические растворы

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

Эти градуировочные растворы готовят разбавлением органического стандартного раствора (п. 7.2.7) экстрагенным раствором (п. 7.2.3), используя сухую мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ и микропипетки.

7.5.5 Градуировка и определение

Данная методика может быть применена для каждого металла.

До проведения спектрометрических измерений необходимо настроить спектрометр по инструкциям изготовителя, аспирируя один из градуировочных органических растворов (п. 7.5.4.2) и используя информацию, приведенную в таблице 4. Оптимизируют аспирацию и состояние пламени, как описано в п. 7.4. Настраивают отклик прибора на нулевую величину абсорбции экстрагенным раствором.

Для каждого определяемого металла аспирируют ряд органических градуировочных растворов (п. 7.5.4.2). Строят график зависимости содержания металла (мкг/дм^3) органического градуировочного раствора на оси абсцисс и соответствующего значения величины абсорбции на оси ординат.

Аспирируют органический экстракт анализируемой порции (п. 7.5.2).

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

Если необходимо, делают поправку на неудельное поглощение (п. 5.5.4).

7.6 Выражение результатов

7.6.1 Расчет

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

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

$$(\rho_t - \rho_b) \times \frac{20}{V}, \qquad (4)$$

где ρ_t - концентрация металла, соответствующая величине абсорбции анализируемой порции, мкг/дм^3; ρ_b – концентрация металла, соответствующая величине абсорбции холостой пробы, мкг/дм; V – объем подкисленной пробы, отобранный для анализа (см. п. 7.4), см^3.

Таблица 8 – Статистические данные межлабораторного эксперимента

Металл	Свинец		Кадмий		Медь		Кобальт		Никель	
Уровень	L	H	L	H	L	H	L	H	L	H
Число участвующих лабораторий	16	16	16	16	16	16	15	16	15	16
Число лабораторий, оставленных после статистической обработки	14	14	13	13	15	16	14	14	11	14
Значение, мг/дм^3	20,3	97,7	4	29,8	6,4	41	5,8	115,8	10,9	100,2
Сходимость										

Стандартное отклонение, σ_r	1,06	3,8	0,3	0,8	0,5	3,3	0,6	3,6	1,8	4,7
Относительное стандартное отклонение, %	5,2	3,9	7,5	2,7	7,8	8,0	10,3	3,1	16,5	4,7
Величина сходимости r (= 2,83 σ_r)	3,0	10,7	0,85	2,26	1,41	9,34	1,7	10,2	5,1	13,3
Воспроизводимость Стандартное отклонение, σ_r	2,8	3.4	0,4	2,7	1,1	4,8	1,2	8,2	4	13,7
Относительное стандартное отклонение, %	13,8	3,5	10	9,1	17,2	11,7	20,7	7,1	36,7	13,7
Величина воспроизводимости R (= 2,83 σ_r)	7,9	9,62	1,13	7,64	3,11	13,6	3,4	23,21	11,3	38,8

7.6.2 Сходимость и воспроизводимость

Состав двух анализируемых проб приведен в таблице 6.

Статистический анализ результатов, приведен в таблице 8.

7.6.3 Мешающие влияния.

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

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

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

7.7 Отчет об определении

С соответствии с п. 5.7 настоящего стандарта.

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

А.1 Для большинства проб минерализация соляной или азотной кислоты будет достаточна. Однако, иногда (например при сильно загрязненных сточных водах) необходим более эффективный метод.

Ниже приводятся примеры минерализации.

А.2 Добавляют 5 $см^3$ соляной кислоты (ρ = 1,19 г/$см^3$) на каждые 100 $см^3$ исследуемой пробы.

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

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

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

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

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

До анализа проб готовят параллельно с определением не менее двух водных градуировочных растворов (7.5.4.1) соответствующих концентраций, охватывающих предполагаемый диапазон проб.

Хелатируют и экстрагируют эти водные градуировочные растворы как описано в п. 7.5.2.

Аспирируют органические экстракты в пламя и измеряют величину абсорбции органического экстракта как описано в п. 7.5.5.

Готовят параллельно не менее двух органических градуировочных растворов (п. 7.5.4.2), концентрации которых соответственно в 20 и 50 раз выше (в зависимости от фактора обогащения), чем концентрации соответствующих водных градуировочных растворов. Аспирируют эти органические растворы и измеряют их величину абсорбции как описано в п. 7.5.5.

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

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

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

ДЛЯ ЗАМЕТОК

gost.e-ecolog.ru