ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 15587-1— 2014

ВОДА

Минерализация проб смесью соляной и азотной кислот для определения некоторых элементов

ISO 15587-1:2002
Water quality — Digestion for the determination of selected elements in water — Part 1: Aqua regia digestion
(IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Обществом с ограниченной ответственностью «Протектор» совместно с Обществом с ограниченной ответственностью «Люмэкс-маркетинг» на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 343 «Качество воды»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 17 ноября 2014 г. № 1626-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 15587-1:2002 «Качество воды. Минерализация для определения ряда элементов в воде. Часть 1. Минерализацияцарскойводкой» (ISO 15587-1:2002 «Waterquality — Digestionforthedeterminationofselectedelementsinwater —Part 1:Aquaregiadigestion»)

В настоящий стандарт по отношению к указанному международному стандарту введены следующие редакционные изменения:

- «Предупреждение» перенесено в раздел 1 из раздела 7;
- термин «экстракт» заменен на «минерализат», что более точно отражает суть методов минерализации [см. А.5 (приложение А), В.5 (приложение В), С.1 и С.5 (приложение С), D.5 (приложение D)];
- наименование термина «органический углерод» заменено на «общий органический углерод» для приведения в соответствие с разделом 1 [см. А.1 (приложение А); В.1 (приложение В); С.1 (приложение С); D.1 (приложение D)];
- термин «воспроизводимость» (приложение Е) заменен на «прецизионность» для приведения в соответствие с ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002;
- наименование разделов: 8, А.5 (приложения А), В.5 (приложения В), С.5 (приложения С), D.5 (приложения D) заменено на «Процедура минерализации» для более точного отражения требований настоящего стандарта.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5–2012 (подраздел 3.6).

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам) приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (gost.ru)

© Стандартинформ, 2015

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДА

Минерализация проб смесью соляной и азотной кислот для определения некоторых элементов

Water. Sample digestion using the mixture of hydrochloric and nitric acidsfor the determinationof selected elements

Дата введения — 2016—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод подготовки проб воды для определения ряда элементов с использованием смеси соляной и азотной кислот (далее - царской водки[1)]) в качестве минерализующего реагента. Метод применим для всех типов воды с массовой концентрацией взвешенных веществ менее 20 г/дм^3 и общего органического углерода (ООУ) менее 5 г/дм^3.

Метод является эмпирическим и его использование не обеспечивает полного извлечения элементов. Однако для большинства прикладных задач в области экологического контроля результат соответствует поставленной задаче.

Минерализация царской водкой пригодна для извлечения следующих элементов: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, V, Zn. Она не пригодна для разложения таких трудноразлагаемых соединений как SiO_2, TiO_2 и Al_2O_3. Присутствие хлоридов в минерализующем реагенте может ограничивать применение минерализации.

Метод настоящего стандарта может быть реализован с использованием оборудования различных типов [2)]при условии, что

- состав минерализующей смеси остается постоянным;
- температура минерализациииизвестна;
- длительность минерализации находится в соответствии с температурой.

Предупреждение —Персонал, применяющий настоящий стандарт, должен быть знаком с соответствующей лабораторной практикой. Стандарт не ставит своей целью изложить проблемы безопасности, связанные с его использованием. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за соблюдение соответствующих требований безопасности и охраны здоровья в соответствии с национальным законодательством.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие международные стандарты[3)]:

ИСО 3696:1987 Вода для лабораторного анализа. Техническиетребованияиметодыиспытаний (ISO 3696:1987,Water for analytical laboratory use -- Specification and test methods)

ИСО 5667-3:1994Качество воды. Отбор проб. Часть 3. Руководствопохранениюиобращениюспробами (ISO 5667–3:1994, Water quality – Sampling – Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples)[4)]

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

[1)] Царская водка – см. термин 3.1

[2)] Характеристика оборудования приведена в разделах 6, А.3 (приложения А), В.3 (приложения В), С.3 (приложения С), D.3 (приложения D)

[3)])Используют указанное издание стандарта.

[4)] Действует ИСО 5667-3:2012

3.1 **царская водка** (aquaregia): Раствор, полученный смешиванием одного объема азотной кислоты с тремя объемами соляной кислоты.

3.2 **мокрая минерализация** (wetdigestion):Обработка пробы жидкими химическими реактивами с целью перевода анализируемых компонентов в раствор, пригодный для проведения последующего анализа.

Примечание - В какой мере определяемые соединения должны быть переведены в раствор, пригодный для проведения последующего анализа, может зависеть от применяемого метода анализа. Некоторые аналитические методы нечувствительны к химическому состоянию элемента в растворе, в то время как ряд методов требует перевода элемента в определенное валентное состояние или ионную форму, например атомная абсорбция с генерацией гидридов, фотометрия и электрохимические методы. Для последних особое внимание рекомендуется обращать на присутствие устойчивых металлоорганических соединений.

4 Сущность метода

Аликвоту пробы обрабатывают царской водкой при заданной температуре в интервале, нижней границей которого является температура кипения, равная 103°С (при давлении 101,3 кПа), а верхняя граница составляет 175 °С. При температуре кипения 103 °С (давление 101,3 кПа) минимальнаядлительность минерализации, составляет 120 мин [1)]. Максимальная длительность минерализации при этой температуре - равна четырехкратной минимальной длительности.

Установлено, что как минимальная, так и максимальная длительность минерализации уменьшается в два раза при увеличении температуры выше температуры кипения на каждые 15 °С (рисунок 1).

Полученному минерализату при необходимости дают отстояться до оседания осадка.

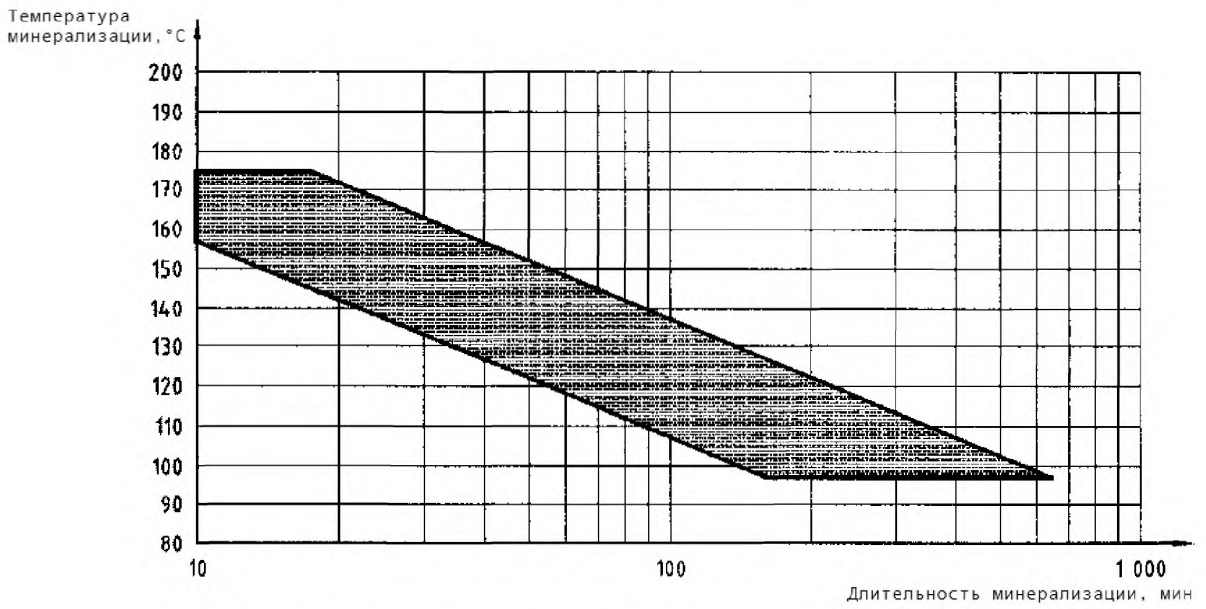


Рисунок 1 — Диапазон допускаемых значений температуры и длительности минерализации

5 Реактивы

При проведении анализа используют реактивы только известной чистоты[2)], которая соответствует требованиям соответствующего метода анализа. Чистоту реактивов проверяют путем анализа холостой пробы[3)].

[1)]101,3 кПа - это стандартное (нормальное) атмосферное давление. При изменениях атмосферного давления в диапазоне от 90 до 106,7 кПа возможным изменением минимальной длительности минерализации пренебрегают. Для измерений атмосферного давления используют барометры с пределом допускаемой абсолютной погрешности измерений не более ± 0,3 кПа, поверенные в установленном порядке.

[2)] Следует применять реактивы квалификации х. ч. или ос.ч.

[3)])Для проведения анализа холостой пробы отбирают воду (5.1) в объеме, равном объему пробы анализируемой воды, и проводят ее через все стадии обработки аналогично анализируемым пробам воды. Требования к приемлемости значения холостой пробы устанавливают в стандарте на метод измерений массовой концентрации элемента в пробе воды.

5.1 Вода, по ИСО 3696 степень чистоты 1. Воду степени чистоты 2 можно использовать при условии, что она соответствует требованиям к чистоте соответствующего метода анализа.

5.2 Соляная кислота, $c(HCl)$ = 12,0 моль/дм^3, $\rho(HCl)$ = 1,2 г/см^3, массовая доля -приблизительно 37 %.

5.3 Азотная кислота, $c(HNO_3)$ = 15,8 моль/дм^3, $\rho(HNO_3)$ = 1,4 г/см^3.

Азотную кислоту изготовляют как плотностью $\rho(HNO_3)$ = 1,40 г/см^3, массовой долей примерно 65 %, так и с плотностью $\rho(HNO_3)$ = 1 ,42 г/см^3, массовой долей примерно 69 %. Оба продукта пригодны для целей настоящего стандарта.

5.4 Антивспениватель, например *н*-додекан ($C_{12}H_{26}$).

6 Оборудование

6.1 Реакционный сосуд, устойчивый к воздействию температуры и повышенного давления, при которых может находиться смесь пробы и минерализата.

Если применяют закрытый сосуд, то его внутренние стенки должны быть инертными и не выделять в минерализат вещества в количествах, превышающих требования к чистоте соответствующего метода анализа.

6.2 Система для возвращения паров, способная к поддержанию постоянства объема минерализата и предназначенная для минимизации потерь при минерализации в открытом сосуде (например, обратный холодильник).

Материалы оборудования, контактирующие с парами, должны быть инертными и соответствовать требованиям чистоты соответствующего метода анализа.

6.3 Ловушка летучих соединений, способная при минерализации в открытом сосуде улавливать одно или несколько летучих соединений, которые могут пройти через систему для возвращения паров (6.2).

Эта ловушка может включать в себя устройство для конденсации или устройство для поглощения этих соединений азотной кислотой или царской водкой.

Материалы,устройства контактирующие с парами, должны быть инертными и соответствовать требованиям чистоты соответствующего метода анализа.

6.4 Нагревательное устройство, способное поддерживать заданную температуру в течение заданного периода времени.

6.5 Фильтровальная бумага на основе целлюлозы, беззольная, со средним размером пор, адаптированным к аппаратуре, используемой при анализе.

Фильтровальная бумага не должна выделять в минерализатаналиты в количествах, превышающих допустимые согласно требованиям к чистоте холостой пробы для применяемого метода анализа и не должна приводить к значимым потерям аналитов вследствие их адсорбции из минерализата.

6.6 Гранулированные кипелки или неотшлифованные стеклянные бусины диаметром от 2 до 3 мм, промытые кислотой [например, теплой азотной кислотой (5.3), разбавленной до 10 %, по объему водой (5.1)].

6.7 Мерные колбы[1)], как правило, вместимостью 50 или 100 см^3.

6.8 Градуированные пипетки[2)] или диспенсеры подходящего объема.

7 Отбор проб

Пробы обрабатывают и консервируют в соответствии с ИСО 5667-3[3)].

Минерализация (раздел 8) основана на использовании аликвоты (25,0 ± 0,1) см^3, отобранной из хорошо перемешанной гомогенной пробы воды. Допустим любой объем аликвоты, превышающий 20 см^3, при условии, что объем царской водки изменяется пропорционально.

Если взвешенные вещества не позволяют отобрать представительную пробу известного объема, то порцию пробы для анализа отбирают иным способом, например путем взвешивания. Рассчитывают объем пробы, исходя из ее массы, по возможности, скорректированной на массу и плотность твердых веществ. В отчет включают неопределенность объема, если она превышает 0,1 см^3 для объема 25 см^3.

Для снижения предела обнаружения проба после консервирования может быть сконцентрирована путем упаривания. Упаривание следует проводить после добавления азотной кислоты (5.3), но

[1)]Следует применять мерные колбы по ГОСТ 1770–74 2-го класса точности.

[2)]Следует применять градуированные пипетки по ГОСТ 29227–91 или пипетки с одной отметкой по ГОСТ 29169–91 2-го класса точности или дозаторы пипеточные по ГОСТ 28311–89

[3)]Следует руководствоваться требованиями ГОСТ 31861–2012 с учетом требований стандарта на метод измерений массовой концентрации определяемого элемента в пробе воды.

до добавления соляной кислоты (5.2). Однако сконцентрированная проба должна соответствовать требованиям раздела 1. Упаривание не допускается, если могут присутствовать летучие формы определяемого компонента.

8 Процедура минерализации

8.1 Предварительная подготовка

Тщательно промывают кислотой оборудование и мерную посуду, контактирующие с минерализатом[например, теплой азотной кислотой по (5.3), разбавленной до 10 % по объему водой (5.1)], и ополаскивают их водой (5.1)].

Помещают аликвоту пробы (25,0 ± 0,1) $см^3$ в реакционный сосуд (6.1). Добавляют (6,0 ± 0,1) $см^3$ соляной кислоты (5.2), а затем (2,0 ± 0,1) $см^3$ азотной кислоты (5.3). Температура кипения смеси равна 103 °С[1)].

Объемное соотношение пробы и царской водки приблизительно равно трем. Допускается объемное соотношение вплоть до четырех.

Если наблюдается излишнее пенообразование, то добавляют одну или несколько капель антивспенивателя (5.4).

Смесь перемешивают и оставляют до завершения видимой реакции.

При использовании открытого реакционного сосуда выполняют операции согласно 8.2, в остальных случаях - по 8.3.

8.2 Минерализация в открытой системе

Подсоединяют реакционный сосуд (6.1) к системе, обеспечивающей возвращение паров (6.2). Подсоединяют ловушку летучих соединений (6.3) таким образом, чтобы препятствовать проскоку летучих соединений через систему возвращения паров.

Помещают реакционный сосуд в нагревательное устройство (6.4). Повышают температуру до температуры кипения.

Проводят минерализацию путем кипячения не менее чем 120 мин. Поскольку температура кипения раствора уменьшается с увеличением высоты над уровнем моря, увеличивают минимальную длительность минерализации на 20 мин на каждые 1000 м превышающих уровень моря. Максимально допускаемая длительность минерализации равна четырехкратной минимальной длительности.

По завершении минерализации реакционному сосуду дают охладиться. Если используют ловушку летучих соединений (6.3), то ее содержимое добавляют в реакционный сосуд.

Промывают ловушку и/или обратный холодильник водой (5.1) и переносят промывные воды в реакционный сосуд.

Отсоединяют реакционный сосуд от системы для минерализации и переходят к операциям по 8.4.

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

8.3 Минерализация в закрытой системе

Герметично закрывают реакционный сосуд (6.1) и взвешивают его. Подсоединяют реакционный сосуд к микроволновому устройству или же помещают его в нагревательное устройство (6.4).

Медленно увеличивают температуру минерализации до значения T_d в интервале между температурой кипения 103 °С при (давлении 101,3 кПа) и температурой 175 °С.

Проводят минерализацию в течение периода времени t не менее 10 и не более 480 мин при давлении 101,3 кПа.

Температура минерализации T_d, °С, для t, мин, должна соответствовать условию

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

Примечание – Граничные условия в (1) соответствуют положениям, приведенным в разделе 4 относительно кинетики извлечения элементов и длительности процесса минерализации.

Область допустимых значений для температуры и длительности минерализации приведена на рисунке 1.

После завершения минерализации реакционному сосуду дают остыть.

[1)]Указанная температура кипения соответствует стандартному (нормальному) атмосферному давлению 101,3 кПа.

Взвешивают реакционный сосуд и делают вывод об успешном прохождении минерализации, если потеря массы соответствует потере массы для стандартного образца[1)], для которого известно, что минерализация проходит успешно[2)].

Вскрывают реакционный сосуд и помещают под вытяжную вентиляцию.

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

Примечание - В некоторых микроволновых устройствах осуществляется контроль мощности, а не температуры. Процедура установления соотношения между мощностью микроволнового излучения и температурой приведена в С.6 (приложение С).

8.4 Перенос пробы

Обработанную пробу декантируют в промытую кислотой мерную колбу соответствующего объема (6.7). Для количественного переноса пробы реакционный сосуд (6.1) ополаскивают водой (5.1) и декантируют смывы в ту же мерную колбу.

Если при обычной декантации нельзя избежать переноса частиц, которые могут оказывать мешающее влияние при проведении последующего анализа, то минерализат декантируют через фильтровальную бумагу (6.5), собирая фильтрат в промытую кислотой мерную колбу соответствующего объема (6.7). Промывают реакционный сосуд водой (5.1) и декантируют смывы через фильтровальную бумагу (6.5). Фильтрат собирают в ту же мерную колбу.

Доводят объем в мерной колбе до метки[3)] после добавления реактивов, необходимых для последующей обработки пробы и анализа.

Минерализат готов для проведения определения.

Примеры проверки эффективности процедуры приведены в приложении Е.

9 Отчет

Отчет о проведении минерализации должен быть оформлен либо отдельно, либо в совокупности с протоколом последующего аналитического определения. В любом случае он должен содержать:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) идентификацию пробы воды;

c) объемаликвоты и его неопределенность, если неопределенность превышает 0,5 %;

d) условия минерализации;

e) любые отклонения от метода настоящего стандарта.

[1)] Применяют государственный стандартный образец состава раствора определяемого элемента.

[2)] В лаборатории проводят контроль качества измерений в соответствии с требованиями стандарта на метод измерений массовой концентрации элемента в пробе воды.

[3)] При доведении объема до метки следует применять воду по 5.1 настоящего стандарта.

Приложение А
(справочное)

Минерализация в открытой системе с использованием электрического нагревания

А.1 Сущность метода

Аликвоту пробы воды, которая может содержать до 20 г/дм^3 взвешенных веществ и до 5 г/дм^3 общего органического углерода, минерализуют царской водкой при кипячении с обратным холодильником в течение 120 - 480 мин.

А.2 Реактивы

Используют реактивы, приведенные в разделе 5 настоящего стандарта.

А.3 Оборудование

Как правило, боросиликатное стекло является предпочтительным конструкционным материалом для частей аппаратуры, контактирующей с минерализатом. Если необходимо определять элементы, которые могут мигрировать из стекла, в низких концентрациях, то следует использовать другое оборудование, включающее другие конструкционные материалы, например кварц (при высоких температурах) и полиэтилен или полипропилен (при низких температурах). Примеры элементов, которые могут мигрировать из стекла: B, Na, K и Al.

А.3.1 Реакционный сосуд из боросиликатного стекла вместимостью 100 см^3.

А.3.2 Обратный прямоточный холодильник с коническими шлифами, изготовленный из боросиликатного стекла.

А.3.3 Неотшлифованные стеклянные бусины диаметром от 2 до 3 мм, промытые кислотой [например, теплой азотной кислотой (5.3), разбавленной до 10 % по объему водой степени чистоты 1 (5.1)].

А.3.4 Нагревательное устройство с контролем температуры, способное нагреть содержимое реакционного сосуда до температуры кипения.

А.3.5 Мерная колба[1)] из боросиликатного стекла вместимостью 100 см^3.

А.3.6 Градуированные пипетки[2)] или диспенсеры.

А.4 Отбор проб

Пробы воды консервируют и обрабатывают в соответствии с ИСО 5667-3[3)].

Отбирают аликвоту (50,0 ± 0,2) см^3 хорошо перемешанной гомогенной пробы воды.

Если взвешенные вещества делают невозможным отбор представительной аликвоты известного объема, порцию пробы для анализа отбирают иным способом, например взвешиванием. Рассчитывают объем пробы, исходя из ее массы, по возможности, скорректированной на массу и плотность твердых веществ. Указывают неопределенность объема, если неопределенность превышает 0,2 см^3.

А.5 Процедура минерализации

Тщательно промывают кислотой все части аппаратуры, которые контактируют с минерализатом, а также мерную посуду [например, теплой азотной кислотой (5.3), разбавленной до 10 % по объему водой степени чистоты 1 (5.1)].

Отбирают аликвоту(50,0 ± 0,2) см^3 и переносят в реакционный сосуд (А.3.1).

Вносят неотшлифованные стеклянные бусины (А.3.3).

Добавляют (12,0 ± 0,2) см^3 соляной кислоты (5.2), а затем (4,0 ± 0,2) см^3 азотной кислоты (5.3). При сильном вспенивании добавляют одну или несколько капель антивспенивателя (5.4).

Перемешивают и оставляют смесь до завершения видимой химической реакции.

Подсоединяют реакционный сосуд к обратному холодильнику (А.3.2).

Помещают реакционный сосуд в нагревательное устройство с контролем температуры (А.3.4).

Медленно повышают температуру до установления условий возврата конденсата, убедившись в том, что зона конденсации не превышает 1/3 длины холодильника

Проводят минерализацию путем кипячения в течение 120 - 480 мин. Поскольку температура кипения (103 °С при 101,3 кПа)[4)] уменьшается с увеличением высоты над уровнем моря, прибавляют по 20 мин к минимальной длительности минерализации (120 мин) на каждые 1000 м превышающих уровень моря.

После завершения минерализации, реакционному сосуду дают охладиться.

[1)] Следует применять мерные колбы по ГОСТ 1770-74 2-го класса точности.

[2)] Следует применять градуированные пипетки по ГОСТ 29227-91 или пипетки с одной отметкой по ГОСТ 29169-91 2-го класса точности или пипеточные дозаторы по ГОСТ 28311-89.

[3)] Следует руководствоваться требованиями ГОСТ 31861-2012 с учетом требований стандарта на метод измерений массовой концентрации определяемого элемента в пробе воды.

[4)] Указанная температура кипения соответствует стандартному (нормальному) атмосферному давлению 101,3 кПа.

Промывают обратный холодильник водой степени чистоты 1 (5.1) и переносят смывы в реакционный сосуд.

Отсоединяют реакционный сосуд от обратного холодильника. Декантируют минерализат в очищенную кислотой мерную колбу (А.3.5).

Для количественного переноса аналитов реакционный сосуд промывают водой степени чистоты 1 (5.1) и декантируют смывы в ту же мерную колбу.

Доводят объем жидкости в колбе до метки[1)] после добавления реактивов, которые требуются для последующей подготовки пробы и анализа.

Минерализат готов для проведения определения.

А.6 Отчет

Отчет о проведении минерализации должен быть оформлен либо отдельно, либо в совокупности с протоколом последующего аналитического определения. В любом случае он должен содержать:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) идентификацию пробы воды;

c) объемаликвоты и его неопределенность, если неопределенность превышает 0,5 %;

d) условия минерализации;

e) любые отклонения от метода настоящего приложения.

[1)] При доведении объема до метки следует применять воду по 5.1 настоящего стандарта.

Приложение В
(справочное)

Минерализация в открытой системе с использованием нагревания микроволновым излучением

В.1 Сущность метода

Аликвоту пробы воды, которая может содержать до 20 г/дм^3 взвешенных веществ и до 5 г/дм^3 общего органического углерода, минерализуют царской водкой при кипячении с обратным холодильником в колбе, нагреваемой при помощи микроволнового устройства в течение 120 - 480 мин.

В.2 Реактивы

Используют реактивы, приведенные в разделе 5 настоящего стандарта. Проверяют их чистоту путем анализа холостой пробы[1)].

В.3 Оборудование

Как правило, боросиликатное стекло является предпочтительным конструкционным материалом для частей аппаратуры, контактирующей с минерализатом. Если необходимо определять элементы, которые могут мигрировать из стекла, в низких концентрациях, то следует использовать другое оборудование, включающее другие конструкционные материалы, например кварц (при высоких температурах) и полиэтилен или полипропилен (при низких температурах). Примеры элементов, которые могут мигрировать из стекла: B, Na, K и Al.

В.3.1 Реакционный сосуд из боросиликатного стекла вместимостью 50 см^3.

В.3.2 Обратный холодильник из боросиликатного стекла.

В.3.3 Неотшлифованные стеклянные бусины диаметром от 2 до 3 мм (или кипелки), промытые кислотой [например, теплой азотной кислотой (5.3), разбавленной до 10 % по объему водой степени чистоты 1 (5.1)].

В.3.4 Микроволновое устройство, состоящее из программатора и микроволнового блока, способное нагреть содержимое реакционного сосуда до температуры кипения.

В.3.5 Мерная колба[2)] из боросиликатного стекла вместимостью 50 см^3.

В.3.6 Градуированные пипетки[3)] или диспенсеры.

В.4 Отбор проб

Пробы воды консервируют и обрабатывают в соответствии с ИСО 5667-3[4)].

Отбирают аликвоту (25,0 ± 0,1) см^3 хорошо перемешанной гомогенной пробы воды.

Если взвешенные вещества делают невозможным отбор представительной аликвоты известного объема, порцию пробы для анализа отбирают иным способом, например взвешиванием. Рассчитывают объем, исходя из ее массы, по возможности скорректированной на массу и плотность твердых веществ. Указывают неопределенность объема, если она превосходит 0,1 см^3.

В.5 Процедура минерализации

Тщательно промывают кислотой все части аппаратуры, которые контактируют с минерализатом, а также мерную посуду [например, теплой азотной кислотой (5.3), разбавленной до 10 % по объему водой степени чистоты 1 (5.1)].

Отбирают аликвоту пробы (25,0 ± 0,1) см^3 и переносят ее в реакционный сосуд (В.3.1).

Вносят неотшлифованные стеклянные бусины (В.3.3).

Добавляют (6,0 ± 0,2) см^3 соляной кислоты (5.2), а затем (2,0 ± 0,2) см^3 азотной кислоты (5.3). При сильном вспенивании добавляют одну или несколько капель антивспенивателя (5.4).

Перемешивают и оставляют смесь до завершения видимой химической реакции.

Подсоединяют реакционный сосуд к обратному холодильнику (В.3.2).

Помещают реакционный сосуд в микроволновое устройство (В.3.4).

Программируют микроволновое устройство на нагрев до кипения (103 °С)[5)].

[1)] Для проведения анализа холостой пробы отбирают воду (5.1) в объеме, равном объему пробы анализируемой воды, и проводят ее через все стадии обработки аналогично пробам анализируемой воды. Требования к приемлемости значения холостой пробы устанавливают в стандарте на метод измерений массовой концентрации элемента в пробе воды.

[2)] Следует применять мерные колбы по ГОСТ 1770–74 2-го класса точности.

[3)] Следует применять градуированные пипетки по ГОСТ 29227-91 или пипетки с одной отметкой по ГОСТ 29169-91 2-го класса точности, или пипеточные дозаторы по ГОСТ 28311-89.

[4)] Следует руководствоваться требованиями ГОСТ 31861-2012 с учетом требований стандарта на метод измерений массовой концентрации элемента в пробе воды.

[5)] Указанная температура кипения соответствует стандартному (нормальному) атмосферному давлению 101,3 кПа.

Проводят минерализацию путем кипячения в течение 120 - 480 мин. Поскольку температура кипения (103 °С при 101,3 кПа) уменьшается с увеличением высоты над уровнем моря и прибавляют по 20 мин к минимальной длительности минерализации (120 мин) на каждые 1000 м превышающих уровень моря.

После завершенияминерализации, реакционному сосуду дают охладиться.

Промывают обратный холодильник водой степени чистоты 1 (5.1) и переносят смывы в реакционный сосуд.

Отсоединяют реакционный сосуд от системы для минерализации. Декантируют минерализат в очищенную кислотой мерную колбу (В.3.5).

Для количественного переноса аналитов реакционный сосуд промывают водой степени чистоты 1 (5.1) и декантируют смывы в ту же мерную колбу.

Доводят объем жидкости в колбе до метки[1)] после добавления реактивов, которые требуются для последующей подготовки пробы и анализа.

Минерализат готов для проведения определения.

В.6 Отчет

Отчет о проведении минерализации должен быть оформлен либо отдельно, либо в совокупности с протоколом последующего аналитического определения. В любом случае он должен содержать:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) идентификацию пробы воды;

c) объемаликвоты и его неопределенность, если неопределенность превышает 0,5 %;

d) условия минерализации;

e) любые отклонения от метода настоящего приложения.

[1)]При доведении объема до метки следует применять воду по 5.1 настоящего стандарта.

Приложение С
(справочное)

Минерализация в закрытой системе с использованием нагревания микроволновым излучением

С.1 Сущность метода

Аликвоту пробы воды, которая может содержать до 20 г/дм^3 взвешенных веществ и до 5 г/дм^3 общего органического углерода, смешивают с царской водкой и нагревают в микроволновой печи до температуры выше температуры кипения, максимально до 175 °С. При температуре кипения 103 °С (при давлении 101,3 кПа) минимальная длительность минерализации составляет 120 мин. Максимальную длительность минерализации при этой температуре устанавливают равной четырехкратной минимальной длительности. Установлено, что как минимальная, так и максимальная длительность уменьшаются в два раза с увеличением температуры выше температуры кипения на каждые 15 °С.

Полученномуминерализату при необходимости дают отстояться до оседания осадка.

С.2 Реактивы

Используют реактивы, приведенные в разделе 5 настоящего стандарта. Проверяют их чистоту путем анализа холостой пробы[1)].

С.3 Оборудование

С.3.1 Реакционный сосуд, выполненный из инертного материала (например, из фтороуглерода с крышкой из того же материала), пригодный для безопасного применения в указанном диапазоне температур, вместимостью 100 см^3.

С.3.2 Микроволновая печь с контролем температуры или контролем мощности в комбинации с измерением давления.

Точность измерений температуры и давления гарантирует работу в пределах заштрихованного диапазона на рисунке 1настоящего стандарта. Это обеспечивает также прослеживаемость к национальным или международным эталонам температуры и давления.

Микроволновая печь должна обеспечивать равномерное распределение энергии, поступающей к пробам.

Камера микроволновой печи должна быть хорошо вентилируемой и стойкой к коррозии. Вентиляция в микроволновых устройствах с контролем мощности должна быть достаточно сильной, чтобы поддерживать комнатную температуру внутри камеры.

С.3.3 Мерная колба[2)] из боросиликатного стекла вместимостью 50 см^3.

С.3.4 Термометр, откалиброванный относительно национального или международного эталона[3)]. Диапазон калибровки должен перекрывать диапазон не менее чем от 10 °С до 50 °С при точности измерений до ±0,1°С.

С.3.5 Градуированные пипетки[4)] или диспенсеры.

С.4 Отбор проб

Пробы воды консервируют и обрабатывают в соответствии с ИСО 5667-3[5)].

Отбирают аликвоту (25,0 ± 0,1) см^3 хорошо перемешанной гомогенной пробы воды.

Если взвешенные вещества делают невозможным отбор представительной аликвоты известного объема, порцию пробы для анализа отбирают иным способом, например взвешиванием. Рассчитывают объем, исходя из ее массы, по возможности, скорректированной на массу и плотность твердых веществ. Указывают неопределенность объема, если она превосходит 0,1 см^3.

С.5 Процедура минерализации

Тщательно промывают кислотой все части аппаратуры, которые контактируют с минерализатом, а также мерную посуду (например, теплой азотной кислотой (5.3), разбавленной до 10 % по объему водой степени чистоты 1 (5.1).

[1)]Для проведения анализа холостой пробы отбирают воду (5.1) в объеме, равном объему пробы анализируемой воды, и проводят ее через все стадии обработки аналогично пробам анализируемой воды. Требования к приемлемости значения холостой пробы устанавливают в стандарте на метод измерений массовой концентрации элемента в пробе воды.

[2)]Следует применять мерные колбы по ГОСТ 1770–74 2-го класса точности.

[3)]При использовании настоящего стандарта следует применять термометры, поверенные в установленном порядке.

[4)]Следует применять градуированные пипетки по ГОСТ 29227-91 или пипетки с одной отметкой по ГОСТ 29169-91 2-го класса точности, или пипеточные дозаторы по ГОСТ 28311-89.

[5)]Следует руководствоваться требованиями ГОСТ 31861-2012 с учетом стандартов на метод измерений массовой концентрации элемента в пробе воды.

Отбирают аликвоту пробы (25,0 ± 0,1) $см^3$ и переносят ее в реакционный сосуд (С.3.1).

Добавляют (6,0 ± 0,2) $см^3$ соляной кислоты (5.2), а затем (2,0 ± 0,2) $см^3$ азотной кислоты (5.3). При сильном вспенивании добавляют одну или несколько капель антивспенивателя (5.4).

Перемешивают и оставляют смесь до завершения видимой химической реакции.

Закрывают реакционный сосуд и взвешивают его. Помещают реакционный сосуд в микроволновую печь (С.3.2).

Устанавливают программу функционирования микроволнового устройства с контролем мощности.

Медленно повышают температуру минерализуемой смеси до температуры T_d в диапазоне между температурой кипения 103 °С (при давлении 101,3 кПа) и температурой 175 °С.

Проводят минерализацию в течение периода времени Δt не менее 10 и не более 480 мин при давлении 101,3 кПа.

Выбирают значения T_d и Δt таким образом, чтобы точка на рисунке 1 настоящего стандарта, соответствующая этим значениям, оставалась в пределах заштрихованной области.

Когда минерализация закончится, реакционному сосуду дают охладиться.

Взвешивают реакционный сосуд и делают вывод об успешном прохождении минерализации, если потеря массы соответствует потере массы для стандартного образца[1)], для которого известно, что минерализация проходит успешно[2)].

Вскрывают реакционный сосуд и помещают под вытяжную вентиляцию.

Декантируют минерализат в очищенную кислотой мерную колбу (С.3.3).

Для количественного переноса аналитов реакционный сосуд промывают водой степени чистоты 1 (5.1) и переносят смывы в ту же мерную колбу.

Доводят объем жидкости в колбе до метки[3)] после добавления реактивов, которые требуются для последующей подготовки пробы и анализа.

Минерализат готов для проведения определения.

С.6 Процедура установления зависимости между мощностью микроволнового излучения и температурой для систем с измерением давления, контролируемых по мощности

С.6.1 Общие требования

Контроль нагрева в некоторых закрытых микроволновых системах для минерализации осуществляется по мощности, а не по температуре. Они должны быть оснащены датчиком для измерений давления в сосуде. Процедура установления зависимости между температурой минерализации и мощностью приведена в С.6.2 и С.6.3.

С.6.2 Калибровка мощности

Калибровку мощности для лабораторных микроволновых устройствпроводят периодически. Изменения более чем на 10 Вт в верхней части диапазона электрической мощности устройства требуют проведения повторной калибровки.

Обычно достаточно проведения калибровки два раза в течение года.

Метод калибровки, требующийся для лабораторных микроволновых устройств, зависит от типа электронной системы, использованной изготовителем устройства, для регулирования мощности микроволнового излучения. Небольшое число устройств характеризуются точной и прецизионной линейной зависимостью между установленной электрической мощностью (в процентах от максимального значения) и мощностью микроволнового излучения, поглощенного пробой (далее - мощность микроволнового излучения). В тех случаях, когда использованы линейные схемы, калибровочная характеристика может быть установлена по методу двух точек. В иных случаях используют многоточечный метод.

Многоточечная калибровка включает измерения поглощенной мощности в широком диапазоне значений мощности.

Калибровочные точки должны быть сосредоточены вблизи обычно используемого рабочего диапазона. Нелинейность обычно проявляется у верхней границы диапазона калибровки.

Измеряют мощность микроволнового излучения, поглощенного пробой, при значении электрической мощности равном 100 % и 50 % от максимального согласно описанной ниже процедуре и находят значение электрической мощности (в процентах от максимального), соответствующее заданному промежуточному значению мощности микроволнового излучения, используя прямую линию, проходящую через эти две точки. При найденном значении электрической мощности измеряют мощность микроволнового излучения. Если измеренное значение мощности микроволнового излучения не соответствует заданному в пределах ±10 Вт, то используют многоточечную калибровку.

Выдерживают при комнатной температуре массу воды, примерно 1000 г, в стакане, который значимо не поглощает микроволновое излучение (полиэтилен, полипропилен; стекло не рекомендуется).

Измеряют начальную температуру воды с точностью до ± 0,1 °С.

Помещают закрытый крышкой стакан в микроволновую печь.

Включают микроволновое излучение при заданном значении электрической мощности на заданный период времени, например 120 с.

Вынимают стакан.

[1)] Применяют государственный стандартный образец состава раствора определяемого элемента.

[2)] В лаборатории проводят контроль качества измерений в соответствии с требованиями стандарта на метод измерений массовой концентрации определяемого элемента в пробе воды.

[3)] При доведении объема до метки следует применять воду по 5.1 настоящего стандарта.

Интенсивно перемешивают воду.

Измеряют конечную температуру воды с точностью до ± 0,1 °С.

Мощность микроволнового излучения P, Вт, рассчитывают по формуле

$$P = \frac{\Delta T m C_p}{t}, \quad \text{(С.1)}$$

где ΔT - разность конечной и начальной температур, °С;

m - масса воды в стакане, г;

C_p- удельная теплоемкость воды при постоянном давлении (C_p= 4,18 Дж·г$^{-1}$·К$^{-1}$);

t –заданный период времени, с (например, t = 120 с).

С.6.3 Калибровка температуры

При постоянной комнатной температуре измеряют давление пара в реакционном сосуде при минерализации p, кПа, при различных значениях электрической мощности, используя (25,0 ± 0,1) см^3 воды степени чистоты (см. 5.1), смешанной с точно таким же объемом свежеприготовленной царской водки, как при проведении минерализации проб.

Используют всюпрограмму задания мощности в микроволновой печи и используют для каждого значения мощности идентичную порцию раствора смеси соляной и азотной кислот.

Температуру минерализации T_d, °С, соответствующую измеренному значению давления паров раствора смеси соляной и азотной кислот p, кПа, рассчитывают по формуле

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

Затем для каждого значения электрической мощности находят соответствующее значение мощности микроволнового излучения согласно С.6.2, после чего устанавливают зависимость между температурой минерализации и мощностью микроволнового излучения в качестве калибровочной характеристики.

Калибровку температуры проводят заново всякий раз, когда были проведены изменения микроволновой системы, например для определенного типа реакционного сосуда (геометрия, материал), состава минерализуемой пробы или объема минерализата.

При анализе проб полученную калибровочную характеристику используют следующим способом:

- выбирают температуру T_d для минерализации пробы;
- находят требуемую мощность микроволнового излучения;
- находят значение электрической мощности, используя калибровку по мощности по С.6.2.

Примечания

1 Применимость процедуры ограничена температурами, менее 120 °С вследствие влияния расширения воздуха внутри сосуда.

2 Температурная калибровочная характеристика справедлива для значения комнатной температуры во время калибровки ($T_{a,cal}$). Если комнатная температура при проведении минерализации проб ($T_{a,sample}$) отличается от этого значения, то необходимо внести поправку для рассчитанной по формуле (С.2) температуры, равную ($T_{a,sample}$ - $T_{a,cal}$). Проверяют, соответствуют ли при этом условия минерализации заштрихованной области на рисунке 1 настоящего стандарта.

С.7 Отчет

Отчет о проведении минерализации должен быть оформлен либо отдельно, либо в совокупности с протоколом последующего аналитического определения. В любом случае он должен содержать:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) идентификацию пробы воды;

c) объемаликвоты и его неопределенность, если неопределенность превышает 0,5 %;

d) условия минерализации;

e) любые отклонения от метода настоящего приложения.

Приложение D
(справочное)

Минерализация в закрытой системе с использованием автоклава

D.1 Сущность метода

Аликвоту пробы воды, которая может содержать до 20 г/дм^3 взвешенных веществ и до 5 г/дм^3 общего органического углерода, смешивают с царской водкой и нагревают в автоклаве до температуры выше температуры кипения, максимально до 175 °С. При температуре кипения 103 °С (при давлении 101,3 кПа) минимальная длительность минерализации составляет 120 мин. Максимальную длительность нагревания устанавливают равной четырехкратной минимальной длительности. Установлено, что как минимальная, так и максимальная длительность минерализации уменьшается в два раза с увеличением температуры выше температуры кипения на каждые 15 °С.

Полученномуминерализату при необходимости дают отстояться до оседания осадка.

D.2 Реактивы

Используют реактивы, приведенные в разделе 5 настоящего стандарта. Проверяют их чистоту путем анализа холостой пробы[1)].

D.3 Оборудование

D.3.1 Реакционный сосуд, выполненный из инертного материала, пригодный для безопасного применения в указанном диапазоне температур, вместимостью 100 см^3.

D.3.2 Автоклав с регулируемым давлением, позволяющим устанавливать заданную температуру минерализации в интервалетемператур между 103 °С и 175 °С.

Точность измерений температуры и давления давления гарантирует работу в пределах заштрихованного диапазона на рисунке 1 настоящего стандарта. Это обеспечивает также прослеживаемость к национальным или международным эталонам температуры и давления.

D.3.3 Мерная колба[2)] из боросиликатного стекла вместимостью 100 см^3.

D.3.4 Фильтровальная бумага на основе целлюлозы, беззольная, со средним размером пор 8 мкм или менее.

D.3.5 Градуированные пипетки[3)] или диспенсеры.

D.4 Отбор проб

Пробы воды консервируют и обрабатывают в соответствии с ИСО 5667-3[4)].

Отбирают аликвоту (50,0 ± 0,2) см^3 хорошо перемешанной гомогенной пробы воды.

Если взвешенные вещества делают невозможным отбор представительной аликвоты известного объема, порцию пробы для анализа отбирают иным способом, например взвешиванием. Рассчитывают объем, исходя из ее массы, по возможности скорректированной на массу и плотность твердых веществ. Указывают неопределенность объема, если она превосходит 0,2 см^3.

D.5 Процедура минерализации

Тщательно промывают все части аппаратуры, которые контактируют с минерализатом, а также мерную посуду (например, теплой азотной кислотой (5.3), разбавленной до 10 % по объему водой степени чистоты 1 (5.1).

Отбирают аликвоту пробы (50,0 ± 0,2) см^3 и переносят ее в реакционный сосуд (D.3.1).

Добавляют (12,0 ± 0,2) см^3 соляной кислоты (5.2), а затем (4,0 ± 0,2) см^3 азотной кислоты (5.3). При сильном вспенивании добавляют одну или несколько капель антивспенивателя (5.4).

Перемешивают и оставляют смесь до завершения видимой химической реакции.

Закрывают реакционный сосуд и взвешивают. Помещают реакционный сосуд в автоклав (D.3.2).

Настраивают сброс давления на значение, равное давлению паров воды при температуре минерализации T_d. Допустимо любое значение T_d между 103 °С и 175 °С.

Включают автоклав.

[1)] Для проведения анализа холостой пробы отбирают воду (5.1) в объеме, равном объему пробы анализируемой воды, и проводят ее через все стадии обработки аналогично пробам анализируемой воды. Требования к приемлемости значения холостой пробы устанавливают в стандарте на метод измерений массовой концентрации элемента в пробе воды.

[2)] Следует применять мерные колбы по ГОСТ 1770–74 2-го класса точности.

[3)] Следует применять градуированные пипетки по ГОСТ 29227–91 или пипетки с одной отметкой по ГОСТ 29169-91 2-го класса точности, или пипеточные дозаторы по ГОСТ 28311-89.

[4)] Следует руководствоваться требованиями ГОСТ 31861-2012 с учетом требований стандарта на метод измерений массовой концентрации элемента в пробе воды.

Поддерживают температуру минерализации T_d в течение заданного периода времени Δt.

Выбирают значения T_d и Δt таким образом, чтобы соответствующая им точка оставалась в пределах значений, показанных заштрихованной областью на рисунке 1 настоящего стандарта.

Выключают нагревание и дают автоклаву остыть.

Взвешивают реакционный сосуд и делают вывод об успешном прохождении минерализации, если потеря массы соответствует потере массы для стандартного образца[1)], для которого известно, что минерализация проходит успешно[2)].

Вскрывают реакционный сосуд и помещают под вытяжную вентиляцию.

Декантируют минерализат через фильтровальную бумагу (D.3.4), собирая фильтрат в мерную колбу (D.3.3).

Промывают реакционный сосуд водой степени чистоты 1 (5.1) и декантируют смывы через фильтровальную бумагу (D.3.4). Собирают фильтрат в ту же мерную колбу.

Доводят объем жидкости в колбе до метки[3)] после добавления реактивов, которые требуются для последующей подготовки пробы и анализа.

Минерализат готов для проведения определения.

D.6 Отчет

Отчет о проведении минерализации должен быть оформлен либо отдельно, либо в совокупности с протоколом последующего аналитического определения. В любом случае он должен содержать:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) идентификацию пробы воды;

c) объем аликвоты и его неопределенность, если неопределенность превышает 0,5 %;

d) условия минерализации;

e) любые отклонения от метода настоящего приложения.

[1)] Применяют государственный стандартный образец состава раствора определяемого элемента.

[2)] В лаборатории проводят контроль качества измерений в соответствии с требованиями стандарта на метод измерений массовой концентрации элемента в пробе воды.

[3)] При доведении объема до метки следует применять воду по 5.1 настоящего стандарта.

Приложение Е
(справочное)

Проверка эффективности [1)]

Эффективность процедуры минерализации может быть проверена путем:
- анализа холостой пробы для проверки требований чистоты;
- анализа стандартного образца[2)] для проверки выхода, правильности или прецизионности;
- анализа контрольной пробы[3)] для проверки прецизионности;
- анализа рабочей пробы без добавки и с добавкой известного количества (неминерализованного) аналита для определения выхода для матрицы реальной пробы или для определенных форм аналита.

[1)]В лаборатории проводят контроль качества измерений в соответствии с требованиями стандарта на метод измерений массовой концентрации определяемого элемента в пробе воды.
[2)] Применяют государственный стандартный образец состава раствора определяемого элемента.
[3)]Применяют контрольную пробу исследуемого объекта воды известного состава.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам)

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 3696:1987	MOD	ГОСТ Р 52501–2005 (ИСО 3696:1987) «Вода для лабораторного анализа. Технические условия»
ИСО 5667-3:1994*	NEQ	ГОСТ 31861–2012 «Вода. Общие требования к отбору проб»

* Заменен на ИСО 5667-3:2003.

Примечание – В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- MOD – модифицированные стандарты;
- NEQ – неэквивалентные стандарты.

Библиография

[1] ISO 11466:1995 Soil quality — Extraction of trace elements soluble in aqua regia
[2] EN 13346:2000 Characterization of sludges — Determination of trace elements and phosphorus — Aqua regia extraction methods
[3] EPA Method 3015a Microwave assisted acid leach of aqueous samples and extracts. US Environmental Protection Agency
[4] KINGSTON H.M. and JASSIE L.B. Introduction to microwave acid decomposition: Theory and practice.ACS Professional Reference Book Series. American Chemical Society, Washington DC, 1988
[5] HARZDORF C., JANSER G., RINNE D. and ROGGE M. Application of microwave digestion to trace organoelement determination in water samples. Anal. chim. acta, 374, 1998, pp. 209-214

УДК 543.62:544.55:006.354 ОКС 13.060.01 ОКП 01 3100
01 3300

Ключевые слова: вода, минерализацияпробы смесью соляной и азотной кислот, минерализация в открытой системе, минерализация в закрытой системе, микроволновое излучение, автоклав, элемент, определение

Подписано в печать 02.03.2015. Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 2,33. Тираж 31 экз. Зак. 1135.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru