Группа Н09

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Метод определения массовой концентрации бериллия

Drinking water. Method for determination of berillium mass concentration

ГОСТ 18294—81

Взамен ГОСТ 18294—72

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 30 апреля 1981 г. № 2228 срок действия установлен

с 01.01.83
до 01.01.88

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на питьевую воду и устанавливает флуориметрический метод определения массовой концентрации бериллия.

Метод основан на измерении интенсивности флуоресценции, полученной при взаимодействии бериллия с морином в щелочном растворе.

Чувствительность метода 0,00005 мг бериллия в 1 л воды при объеме пробы 1 л.

1. МЕТОДЫ ОТБОРА ПРОБ

1.1. Пробы воды отбирают по ГОСТ 24481—80.

1.2. Объем пробы воды для определения массовой концентрации бериллия должен быть не менее 2 л.

1.3. Пробу воды консервируют путем добавления 3 мл концентрированной азотной кислоты плотностью 1,41 г/см^3 (или соответствующее количество разбавленной кислоты) на 1 л воды.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

2.1. Для проведения анализа используют следующую аппаратуру, реактивы и материалы:

флуориметр ЭФ-ЗМА или другие аналогичные приборы с первичными светофильтрами, выделяющими линию спектра 366 нм (светофильтры СЭС-10, УФС-2 и др.) и вторичными светофильтрами, позволяющими обнаружить максимум флуоресценции с длиной волны 595 нм (светофильтры ЖС-17 и др.);

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

gost.e-ecolog.ru

весы лабораторные аналитические по ГОСТ 24104—80 2-го класса точности;
электроплитку;
термостат;
сито с сеткой по ГОСТ 3584—73 с диаметром ячеек 0,1 мм;
воронки стеклянные по ГОСТ 25336—82;
воронки Бюхнера по ГОСТ 9147—80;
колбы мерные по ГОСТ 1770—74, вместимостью 100, 250, 1000 мл;
насосы водоструйные лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336—82;
пипетки мерные по ГОСТ 20292—74, с делениями, вместимостью 1, 2, 5, 10 мл;
пробирки стеклянные по ГОСТ 25336—82, градуированные с пришлифованной пробкой;
стаканы стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336—82, вместимостью 50, 100 и 1000 мл;
цилиндры мерные лабораторные стеклянные по ГОСТ 1770—74, вместимостью 100, 250, 1000 мл;
мешалку магнитную;
чаши выпарительные по ГОСТ 9147—80;
фильтры беззольные «белая лента» диаметром 5, 7 и 11 см;
аммиак водный по ГОСТ 3760—79, ч. д. а.;
бериллий сернокислый;
железо хлорное по ГОСТ 4147—74, ч. д. а.;
кальций хлористый по ГОСТ 4161—77, кристаллический шестиводный;
кислоту азотную по ГОСТ 4461—77;
кислоту аскорбиновую пищевую;
кислоту борную по ГОСТ 9656—83, ч. д. а.;
кислоту лимонную моногидрат и безводную по ГОСТ 3652—69, ч. д. а.;
кислоту серную по ГОСТ 4204—77;
кислоту соляную по ГОСТ 3118—77, ч. д. а.;
метиловый оранжевый по ГОСТ 10816—64;
натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, ч. д. а.;
натрий уксуснокислый 3-водный кристаллический по ГОСТ 199—78, ч. д. а.;
водорода перекись по ГОСТ 177—77, ч. д. а.;
силикагель технический КСК-2 по ГОСТ 3956—76;
спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962—67;
соль динатриевую этилендиамин-N,N,N′,N′-тетрауксусной кислоты, 2-водную (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, ч. д. а.;
морин;
воду дистиллированную по ГОСТ 6709—72;
бумагу универсальную индикаторную.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление 0,001 н. раствора серной кислоты

Раствор готовят из фиксанала 0,1 н. раствора серной кислоты.

3.2. Приготовление 1 н. раствора соляной кислоты

100 мл концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 г/см^3) приливают к 1 л дистиллированной воды. Устанавливают нормальность раствора и разбавляют дистиллированной водой до 1 н. концентрации по методике, утвержденной в установленном порядке.

3.3. Приготовление 0,1 н. раствора соляной кислоты

Раствор готовят десятикратным разбавлением 1 н. раствора соляной кислоты или фиксанала.

3.4. Приготовление 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты

1 г аскорбиновой кислоты растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

3.5. Приготовление 5%-ного раствора перекиси водорода

К 100 мл дистиллированной воды приливают 20 см^3 33%-ного раствора пергидроля.

3.6. Приготовление 5%-ного раствора аммиака

Раствор готовят разбавлением 25%-ного раствора аммиака в пять раз дистиллированной водой.

3.7. Приготовление 2 н. раствора гидроокиси натрия

80 г гидроокиси натрия растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Нормальность проверяют 1 н. раствором соляной кислоты.

3.8. Приготовление рабочего раствора хлорного железа

24 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ растворяют в мерной колбе или измерительном цилиндре вместимостью 250 мл в дистиллированной воде, подкисленной 10 мл раствора 1 н. соляной кислоты; 1 мл раствора содержит примерно 20 мг Fe.

3.9. Приготовление 0,4 н. раствора трилона Б

75 г трилона Б растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Мутный раствор фильтруют.

3.10. Приготовление 5 н. раствора хлористого кальция

550 г $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л.

3.11. Приготовление 4н. раствора уксуснокислого натрия

545 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Мутный раствор фильтруют.

3.12. Приготовление ацетатного буферного раствора (pH 6,0)

Смешивают 50 мл 4 н. раствора уксуснокислого натрия и 60 $см^3$ 0,1 н. раствора соляной кислоты.

3.13. Приготовление боратного буферного раствора (pH=13,5).

28,6 г борной кислоты (H_3BO_3) и 96,0 г гидроокиси натрия растворяют последовательно в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л.

3.14. Приготовление комплексующего раствора

2,5 г лимонной кислоты и 5 г трилона Б переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют примерно в 80 мл дистиллированной воды. Если трилон Б не растворяется, прибавляют по каплям 2 н. раствор гидроокиси натрия до растворения трилона Б, объем доводят до 100 мл дистиллированной водой.

3.15. Приготовление 0,02%-ного спиртового раствора морина

0,020 г морина растворяют в 100 мл чистого этилового спирта; раствор хранят в темном месте. Раствор устойчив в течение трех месяцев.

3.16 Приготовление силикагеля

Употребляемый для анализа силикагель КСК-2 должен иметь размер частиц 0,1—0,01 мм и не содержать железа.

Крупный силикагель размалывают и просеивают через сито 0,1 мм. Прошедший через сито силикагель помещают в стеклянный или полиэтиленовый сосуд достаточной высоты (стакан, цилиндр) и заливают водой до высоты 25 см от уровня поверхности силикагеля. Содержание сосуда интенсивно взбалтывают и оставляют в покое. Через 20 мин взвесь декантируют и вновь заливают водой до высоты 25 см. Эту операцию повторяют до тех пор, пока сливаемая жидкость будет прозрачной (обычно бывает достаточно 3—4 сливаний). Оставшийся в сосуде силикагель будет иметь заданный размер зерен (0,1—0,01 мм). Затем силикагель очищают от железа обработкой горячим раствором 1 н. раствора соляной кислоты в течение 10—20 мин (на 100 г силикагеля берут 300—400 мл кислоты). Отфильтровывают силикагель при помощи водоструйного насоса и проверяют фильтрат на содержание окисного железа. При наличии железа обработку силикагеля кислотой повторяют до отрицательной реакции на железо (пользуются роданидным методом и др.).

Затем отмывают силикагель от соляной кислоты дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Промытый силикагель обрабатывают 5 мин при помешивании 300—400 мл ацетатного буфера (pH ~ 6,0). После отстаивания раствор декантируют и силикагель вновь обрабатывают разбавленным ацетатным буфером, отфильтровывают при помощи водоструйного насоса, промывают два раза дистиллированной водой по 200 мл, снимая каждый раз силикагель с воронки в стакан с водой. Промытый силикагель хорошо отсасывают от раствора на воронке, переносят в фарфоровые чашки и высушивают в термостате при 105—110° С.

3.17. Приготовление основного стандартного раствора бериллия

Соединения бериллия ядовиты и работа с ними требует осторожности. Навеску 1,965 г сернокислого бериллия ($BeSO_4 \cdot 4H_2O$) растворяют в воде, содержащей 1 мл концентрированной серной кислоты, и доводят объем раствора водой до 1 л. Получают основной стандартный раствор, который содержит 0,1 мг/см³ бериллия. Раствор хранится в склянке с пришлифованной пробкой. Срок хранения до трех месяцев.

Рабочий стандартный раствор, содержащий 0,1 мкг/см³ бериллия, готовят разбавлением в 1000 раз основного стандартного раствора путем трехкратного разбавления (10 мл более концентрированного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки 0,001 н. раствором серной кислоты).

Этот раствор готовят свежим в день проведения анализа.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Бериллий концентрируют и отделяют от мешающих компонентов путем соосаждения гидроокиси бериллия с гидроокисью железа, растворения осадка и последующей сорбции бериллия силикагелем из раствора, содержащего трилон Б и избыток ионов кальция при pH 5,7—6,0. При избытке ионов кальция бериллий замещается последним в соединении с трилоном Б и сорбируется силикагелем. В то же время трилон Б удерживает в растворе элементы, мешающие определению бериллия (хром, медь, алюминий и др.).

В стакан из термостойкого стекла вместимостью 1000 мл помещают 1000 мл консервированной подкислением при отборе пробы исследуемой воды, добавляют 4—5 капель 5%-ного раствора перекиси водорода и 1 мл раствора хлорного железа, содержащего в 1 мл 20 мг окисного железа. Нагревают раствор до 70—80° С и при интенсивном перемешивании (с помощью магнитной мешалки) нейтрализуют 5%-ным раствором аммиака до слабого

запаха. Раствор должен иметь pH 8—9 (проверка универсальной индикаторной бумагой).

Для получения плотного осадка прибавляют к раствору при помешивании около 1,0 г силикагеля.

Дают осадку осесть, осветленный раствор декантируют, отфильтровывают выпавшую гидроокись железа и силикагель через фильтр «белая лента» и промывают два-три раза дистиллированной водой. Затем смывают дистиллированной водой осадок гидроокиси железа и силикагель с раскрытого фильтра в стакан вместимостью 100—150 мл (объем раствора при этом должен составлять 25—40 мл), добавляют 10 мл 1 н. раствора соляной кислоты и нагревают раствор на плитке ($t \sim 60°$ С), не доводя раствор до кипения, до полного растворения гидроокиси железа. После этого силикагель отфильтровывают и промывают два-три раза небольшим количеством 1 н. раствора соляной кислоты (отработанный силикагель может быть повторно использован после регенерации, которая проводится также, как и очистка (п. 3.16).

К фильтрату прибавляют 5 мл 0,4 н. раствора трилона Б и 2 мл 5 н. раствора хлористого кальция, нейтрализуют раствор 5%-ным раствором аммиака до перехода зеленой окраски в желтую. Если прибавлен избыток аммиака (раствор становится розовым), подкисляют содержимое стакана 1 н. раствором соляной кислоты до перехода розовой окраски в зеленую и вновь нейтрализуют аммиаком по каплям до появления желтой окраски. Затем прибавляют 10 мл ацетатного буфера, перемешивают, вносят около 1 г силикагеля и вновь перемешивают в течение 1—2 мин. Отфильтровывают силикагель через фильтр «белая лента» и повторяют сорбцию бериллия в фильтрате с новой порцией силикагеля (около 0,5 г).

Затем снова отфильтровывают силикагель через тот же фильтр, на котором находится первая порция силикагеля. Промывают силикагель три-четыре раза дистиллированной водой на фильтре, смывают с развернутого фильтра небольшим количеством дистиллированной воды (5—7 $см^3$) в стаканчик вместимостью 50 мл, прибавляют 1 мл 1 н. раствора соляной кислоты и нагревают на плитке 5—10 мин, не доводя раствор до кипения. Затем отфильтровывают раствор через фильтр «белая лента» диаметром 5 см в градуированную пробирку вместимостью 10 мл, промывают стаканчик и силикагель на фильтре небольшим количеством дистиллированной воды, доводя объем до 10 мл. Прибавляют 0,5 мл 1%-ного свежеприготовленного раствора аскорбиновой кислоты, 0,5 мл 2 н. раствора гидроокиси натрия, 1 мл комплексующего раствора, 0,20 мл 0,02%-ного спиртового раствора морина и 1 $см^3$ боратного буферного раствора.

Флуоресценцию раствора измеряют через 5—10 мин, используя флуориметр. Яркость свечения развивается в течение 5—10 мин

и затем медленно снижается. На протяжении первого часа она уменьшается на 5—10%.

5. ПОСТРОЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА

5.1. В ряд стаканов вместимостью по 1000 мл отбирают 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 мл рабочего стандартного раствора бериллия. Массовая концентрация бериллия в растворах соответственно будет равна 0,00; 0,05; 0,10; 0,20; 0,40 мкг/л. В каждый стакан приливают 1 л дистиллированной воды, добавляют 3 мл концентрированной азотной кислоты и дальнейший ход анализа проводят по п. 4.1.

По полученным результатам строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовую концентрацию бериллия в мкг, а по оси ординат — показания прибора. График должен иметь прямолинейный характер.

Холостые пробы могут обладать незначительной флуоресценцией, обусловленной чистотой реактивов.

Построение градуировочного графика проводят в день анализа проб.

6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

6.1. Массовую концентрацию бериллия (X) в анализируемой воде в мг/дм^3 вычисляют по формуле

$$X = \frac{C}{V},$$

где C — массовая концентрация бериллия, найденная по градуировочному графику, мкг;

V — объем анализируемой воды, взятый для определения, мл.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 30% при массовой концентрации бериллия на уровне предельно допустимой концентрации.

Результаты округляют до двух значащих цифр при массовой концентрации бериллия более 0,0001 мг/дм^3 и одной значащей цифры при концентрации менее 0,0001 мг/дм^3.

Сходимость результата анализа (A) в процентах вычисляют по формуле

$$A = \frac{2(P_1 - P_2)}{P_1 + P_2} \cdot 100,$$

gost.e-ecolog.ru

ий результат из двух параллельных определений;

P_2 — меньший результат из двух параллельных определений.