МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Метод определения массовой концентрации селена

ГОСТ 19413—89

Drinking water.
Method for determination of selenium mass concentration

ОКСТУ 9109

Дата введения 01.07.90

Настоящий стандарт распространяется на питьевую воду и устанавливает флуоресцентный метод определения массовой концентрации селена.

Метод основан на взаимодействии селенит-иона с реактивом 2,3-диаминонафталином (ДАН) в кислой среде с образованием соединения 4,5-бензодиазоселенола, экстрагируемого гексаном.

Это соединение при ультрафиолетовом облучении обладает желто-красной флуоресценцией, интенсивность которой измеряют флуориметром.

Гидроселенид-ион ($H Se^-$) и селен из органических соединений переводят в селенит-ион обработкой смесью азотной и хлорной кислот, а присутствующие в воде вместе с селенитами селенаты восстанавливают до селенитов нагреванием с концентрированной соляной кислотой.

Предел обнаружения селена с доверительной вероятностью $P = 0,95$ составляет 0,1 мкг/дм^3 при объеме пробы 100 см^3, диапазон измерений без разбавления пробы составляет 0,1—5 мкг/дм^3.

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

Отбор проб проводят по ГОСТ 24481*. Объем пробы воды для двух параллельных определений массовой концентрации селена должен быть не менее 300 см^3. Пробу воды консервируют добавлением 3 см^3 концентрированной азотной кислоты плотностью 1,40 г/см^3 (в расчете на 1000 см^3 пробы).

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

Флуориметр любой марки с первичным светофильтром, выделяющим линию спектра 366 нм (светофильтры СЭС-10, УФС-2 и др.) и вторичным светофильтром, обеспечивающим пропускание максимума флуоресценции при длине волны 520 нм (светофильтры ЖС-17 и др.)

Баня песчаная или электроплитка по ГОСТ 14919.

Баня водяная.

Бумага индикаторная универсальная.

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104** 2-го класса точности, наибольший предел взвешивания 20 и 200 г.

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 51593—2000.

** С 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ 24104—2001.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

gost.e-ecolog.ru

Воронки делительные по ГОСТ 25336 вместимостью 100 см^3.

Воронки лабораторные по ГОСТ 25336.

Колбы мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 100 и 1000 см^3 2-го класса точности.

Пипетки мерные с делениями по ГОСТ 29227 вместимостью 2 и 10 см^3 2-го класса точности, исполнений 1, 2, 8.

Стаканы лабораторные термостойкие по ГОСТ 25336 вместимостью 100—150 см^3.

Стекла часовые.

Цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 10 и 25 см^3.

Фильтры беззольные «белая лента».

Карандаш восковой.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 (плотность 1,40 г/см^3), ч. д. а.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 (плотность 1,19 г/см^3), ч. д. а.

Кислота серная по ГОСТ 4204 (плотность 1,83 г/см^3), ч. д. а.

Кислота хлорная по ТУ 6—09—2878, х. ч.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, ч. д. а.

Гексан по ТУ 6—09—3375, ч.

2,3 -диаминонафталин.

Селен металлический по ТУ 6—09—5358, ч.

Соль динатриевая этилендиамин-*N, N, N′, N′*-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, ч. д. а.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление раствора трилона Б с массовой долей 2 %

2 г трилона Б растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды и фильтруют через фильтр «белая лента».

3.2. Приготовление раствора аммиака с массовой долей 10 %

400 см^3 водного аммиака (с массовой долей 25 %) разбавляют водой до 1000 см^3.

3.3. Приготовление соляной кислоты молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм^3

Готовят из фиксанала или из концентрированной соляной кислоты (8,3 см^3 концентрированной соляной кислоты разбавляют до 1000 см^3 дистиллированной водой).

3.4. Приготовление 2,3-диаминонафталина с массовой долей 0,1 %

0,100 г 2,3-диаминонафталина растворяют в 100 см^3 соляной кислоты молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм^3. Раствор подвергают очистке. Для этого 100 см^3 раствора переносят в делительную воронку, приливают 15 см^3 гексана и экстрагируют примеси в течение 1—2 мин. После расслаивания жидкостей гексан отделяют, а солянокислый раствор 2,3-диаминонафталина фильтруют через фильтр «белая лента». Раствор можно использовать в течение двух-трех дней и хранить в холодильнике в склянке из темного стекла.

3.5. Приготовление градуировочных растворов селена

Навеску 0,100 г металлического селена, растертого в порошок, помещают в небольшой стаканчик, приливают 10 см^3 концентрированной азотной кислоты, накрывают стаканчик часовым стеклом и нагревают на водяной бане до

растворения. Затем смывают стекло и стенки стаканчика дистиллированной водой, раствор упаривают на водяной бане до влажных солей. Полученную селенистую кислоту растворяют в воде, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, прибавляют 10 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и раствор доводят до метки водой. Получают основной градуировочный раствор массовой концентрации селена 100 $мкг/дм^3$. Раствор хранится в склянке с пришлифованной пробкой. Срок хранения — до года.

Для построения градуировочного графика готовят рабочий градуировочный раствор массовой концентрации селена 0,10 $мкг/см^3$. С этой целью основной градуировочный раствор разбавляют в 1000 раз путем трехкратного ступенчатого разбавления каждый раз в 10 раз раствором соляной кислоты молярной концентрации эквивалента 0,1 $моль/дм^3$. Рабочий градуировочный раствор готовят в день проведения анализа.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

В стакан из термостойкого стекла вместимостью 100—150 $см^3$ отбирают 10—100 $см^3$ анализируемой воды, в зависимости от содержания селена прибавляют 2—3 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, 3 $см^3$ хлорной кислоты и выпаривают до начала выделения слабых белых паров хлорной кислоты. Раствор охлаждают, стенки стакана обмывают дистиллированной водой и вновь нагревают до слабых паров хлорной кислоты. Обработку пробы дистиллированной водой проводят для полного удаления азотной кислоты. К раствору приливают 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин. Затем приливают 20 $см^3$ дистиллированной воды, смывая ею стенки стакана.

Раствор охлаждают и устанавливают pH ~ 1 по индикаторной универсальной бумаге, прибавляя по каплям раствор аммиака с массовой долей 10 %.

К подготовленной пробе приливают 2,0 $см^3$ раствора трилона Б с массовой долей 2 %, оставляют раствор на 5 мин, затем добавляют 2,0 $см^3$ свежеприготовленного раствора 2,3-диаминонафталина с массовой долей 0,1 %. Раствор перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане в течение 5 мин. После охлаждения раствор переводят в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$, приливают 5 или 10 $см^3$ гексана (в зависимости от размера кювет прибора, измеряющего флуоресценцию). Комплекс селена экстрагируют в течение 1 мин и дают отстояться до разделения фаз. Водную фазу отбрасывают, а органическую фазу фильтруют через сухой фильтр «белая лента» диаметром 5—7 см в пробирку с притертой пробкой, в которой и хранят до перенесения в кюветы флуориметра. Флуориметрирование проводят не позже чем через 1—2 ч. Флуоресценция комплекса селена устойчива при хранении в холодильнике. Измерение флуоресценции возможно проводить на следующий день.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Для построения градуировочного графика в ряд стаканов вместимостью 100—150 $см^3$ отбирают 0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 $см^3$ рабочего градуировочного раствора, что соответствует 0,00; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50 мкг селена. В каждый стакан приливают 10—20 $см^3$ дистиллированной воды, 2—3 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, 3 $см^3$ хлорной кислоты и

далее обрабатывают пробы, как описано в разд. 4. Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс содержание селена в микрограммах, а по оси ординат — показания прибора. График должен иметь прямолинейный характер.

Следует иметь в виду, что «холостые пробы» могут обладать небольшой флуоресценцией, которая обусловлена степенью чистоты реактивов (гексан, трилон Б). Градуировочный график строят в день проведения анализа проб.

5.2. Массовую концентрацию селена (X), мкг/дм^3, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m}{V} \cdot 1000,$$

где m — масса селена в анализируемом объеме воды, найденная по градуировочному графику, мкг;

V — объем воды, используемый для анализа, см^3.

За окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 30 %.

5.3. Нормы погрешности измерений при соблюдении требований настоящего стандарта соответствуют требованиям ГОСТ 27384.

5.4. Значение систематической составляющей погрешности измерений должно быть не более $^1/_3$ нормы точности (см. п. 5.3).

5.5. Точность измерений контролируют путем анализа зашифрованных (в том числе стандартных) проб, включаемых в каждую партию. Контрольные пробы должны составлять не менее 30 % при количестве анализируемых рядовых проб более 15 и 100 % при меньшем количестве проб в партии. Стопроцентный контроль проводят также при оценке качества воды с целью установить возможность ее применения для питьевого водоснабжения при массовой концентрации селена на уровне ПДК = 1 мкг/дм^3 (ГОСТ 2874*).

5.6. Расхождение между основным и контрольным результатами одной пробы (Δ_r) в процентах вычисляют по формуле

$$\Delta_r = \frac{2\,(c_1 - c_2)}{c_1 + c_2} \cdot 100,$$

где c_1 — результат основного измерения;

c_2 — результат контрольного измерения.

Результат считают удовлетворительным, если фактическое значение не превышает норму точности (см. п. 5.3).

5.7. Систематическую погрешность (Δ_s) контролируют по стандартным образцам (не реже двух раз в год, а также при смене оборудования и стандартных растворов) и вычисляют по формуле

$$\Delta_s = \frac{c - c_0}{c_0} \cdot 100,$$

при числе параллельных определений не менее 15,

где c — среднее значение измерений;

c_0 — аттестованное значение содержания селена.

*На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 51232—98.

6. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

6.1. Во избежание взрыва попадание органических веществ, древесины и фильтра в раствор в момент выделения паров хлорной кислоты не допускается.

6.2. Все работы проводить в вытяжном шкафу.

6.3. Приборы должны быть заземлены.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством геологии СССР

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 14.03.89 № 468

3. ВЗАМЕН ГОСТ 19413-81

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 1770—74	2	ГОСТ 24104—88	2
ГОСТ 2874—82	5.5	ГОСТ 24481—80	1
ГОСТ 3118—77	2	ГОСТ 25336—82	2
ГОСТ 3760—79	2	ГОСТ 27384—87	5.3
ГОСТ 4204—77	2	ГОСТ 29227—91	2
ГОСТ 4461—77	2	ТУ 6—09—2878—73	2
ГОСТ 6709—72	2	ТУ 6—09—3375—78	2
ГОСТ 10652—73	2	ТУ 6—09—5358—87	2
ГОСТ 14919—83	2		

5. Ограничение срока действия снято по протоколу № 4—93 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 4—94)

6. ПЕРЕИЗДАНИЕ

gost.e-ecolog.ru