

## М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

## 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 реагентом 2,3-диамино-нафтилном (ДАН) в кислой среде с образованием соединения 4,5-бензодиазо-селенола, экстрагируемого гексаном.

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

Гидроселенид-ион ( $HSe^-$ ) 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  $0,1 \text{ мкг/дм}^3$  при объеме пробы  $100 \text{ см}^3$ , диапазон измерений без разбавления пробы составляет  $0,1\text{--}5 \text{ мкг/дм}^3$ .

## 1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

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

## 2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

Флуориметр любой марки с первичным светофильтром, выделяющим линию спектра  $366 \text{ нм}$  (светофильтры СЭС-10, УФС-2 и др.) и вторичным светофильтром, обеспечивающим пропускание максимума флуоресценции при длине волны  $520 \text{ нм}$  (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  $200 \text{ г}$ .

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

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

Воронки делительные по ГОСТ 25336 вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Воронки лабораторные по ГОСТ 25336.

Колбы мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 100 и 1000 см<sup>3</sup> 2-го класса точности.

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

Стаканы лабораторные термостойкие по ГОСТ 25336 вместимостью 100—150 см<sup>3</sup>.

Стекла часовые.

Цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 10 и 25 см<sup>3</sup>.

Фильтры беззольные «белая лента».

Карандаш восковой.

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

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

Кислота серная по ГОСТ 4204 (плотность 1,83 г/см<sup>3</sup>), 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<sup>3</sup> дистиллированной воды и фильтруют через фильтр «белая лента».

#### 3.2. Приготовление раствора аммиака с массовой долей 10 %

400 см<sup>3</sup> водного аммиака (с массовой долей 25 %) разбавляют водой до 1000 см<sup>3</sup>.

3.3. Приготовление соляной кислоты молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм<sup>3</sup>

Готовят из фиксанала или из концентрированной соляной кислоты (8,3 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты разбавляют до 1000 см<sup>3</sup> дистиллированной водой).

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

0,100 г 2,3-диаминонафталина растворяют в 100 см<sup>3</sup> соляной кислоты молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. Раствор подвергают очистке. Для этого 100 см<sup>3</sup> раствора переносят в делительную воронку, приливают 15 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>, прибавляют 10 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты и раствор доводят до метки водой. Получают основной градуировочный раствор массовой концентрации селена 100 мкг/дм<sup>3</sup>. 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<sup>3</sup>. 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<sup>3</sup>. Рабочий градуировочный раствор готовят в день проведения анализа.

#### 4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

В стакан из термостойкого стекла вместимостью 100—150 см<sup>3</sup> отбирают 10—100 см<sup>3</sup> анализируемой воды, в зависимости от содержания селена прибавляют 2—3 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты, 3 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин. Затем приливают 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, смывая ее 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<sup>3</sup> раствора трилона Б с массовой долей 2 %, оставляют раствор на 5 мин, затем добавляют 2,0 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>, приливают 5 или 10 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> отбирают 0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> дистиллированной воды, 2—3 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты, 3 см<sup>3</sup> хлорной кислоты и

далее обрабатывают пробы, как описано в разд. 4. Странят 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 реагентов (гексан, трилон Б). Градуировочный график строят в день проведения анализа проб.

5.2. Массовую концентрацию селена ( $X$ ), мкг/дм<sup>3</sup>, 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<sup>3</sup>.

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. Степроцентный 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<sup>3</sup> (ГОСТ 2874\*).

5.6. Расхождение между основным и контрольным результатами одной пробы ( $\Delta_r$ ) 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 ( $\Delta_s$ ) 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 ИТД, на который дана ссылка	Номер пункта	Обозначение ИТД, 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