

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

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 $1,40 \text{ г}/\text{см}^3$ (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.

Воронки делительные по ГОСТ 25336 вместимостью 100 см³.

Воронки лабораторные по ГОСТ 25336.

Колбы мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 100 и 1000 см³ 2-го класса точности.

Пипетки мерные с делениями по ГОСТ 29227 вместимостью 2 и 10 см³ 2-го класса точности, исполнений 1, 2, 8.

Стаканы лабораторные термостойкие по ГОСТ 25336 вместимостью 100—150 см³.

Стекла часовые.

Цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 10 и 25 см³.

Фильтры беззольные «белая лента».

Карандаш восковой.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 (плотность 1,40 г/см³), ч. д. а.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 (плотность 1,19 г/см³), ч. д. а.

Кислота серная по ГОСТ 4204 (плотность 1,83 г/см³), 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 см³ дистиллированной воды и фильтруют через фильтр «белая лента».

3.2. Приготовление раствора аммиака с массовой долей 10 %

400 см³ водного аммиака (с массовой долей 25 %) разбавляют водой до 1000 см³.

3.3. Приготовление соляной кислоты молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³

Готовят из фиксанала или из концентрированной соляной кислоты (8,3 см³ концентрированной соляной кислоты разбавляют до 1000 см³ дистиллированной водой).

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

0,100 г 2,3-диаминонафталина растворяют в 100 см³ соляной кислоты молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³. Раствор подвергают очистке. Для этого 100 см³ раствора переносят в делительную воронку, приливают 15 см³ 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 см³ концентрированной азотной кислоты, накрывают стаканчик часовым стеклом и нагревают на водяной бане до

растворения. Затем смывают стекло и стенки стаканчика дистиллиированной водой, раствор упаривают на водяной бане до влажных солей. Полученную селенистую кислоту растворяют в воде, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, прибавляют 10 см³ концентрированной соляной кислоты и раствор доводят до метки водой. Получают основной градуировочный раствор массовой концентрации селена 100 мкг/дм³. 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/см³. 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/дм³. Рабочий градуировочный раствор готовят в день проведения анализа.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

В стакан из термостойкого стекла вместимостью 100—150 см³ отбирают 10—100 см³ анализируемой воды, в зависимости от содержания селена прибавляют 2—3 см³ концентрированной азотной кислоты, 3 см³ хлорной кислоты и выпаривают до начала выделения слабых белых паров хлорной кислоты. Раствор охлаждают, стенки стакана обмывают дистиллиированной водой и вновь нагревают до слабых паров хлорной кислоты. Обработку пробы дистиллиированной водой проводят для полного удаления азотной кислоты. К раствору приливают 1 см³ концентрированной соляной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин. Затем приливают 20 см³ дистиллиированной 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 см³ раствора трилона Б с массовой долей 2 %, оставляют раствор на 5 мин, затем добавляют 2,0 см³ свежеприготовленного раствора 2,3-диаминонафтилина 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 см³, приливают 5 или 10 см³ 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 см³ отбирают 0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ 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 см³ дистиллиированной воды, 2—3 см³ концентрированной азотной кислоты, 3 см³ хлорной кислоты и

далее обрабатывают пробы, как описано в разд. 4. Струят 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/дм³, 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, см³.

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/дм³ (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