

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 01.01.83до 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/см³ (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.);

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 шлифованной 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.;
метилоранжевый по ГОСТ 10816—64;
натрия гидроксид 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/см³) 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 см³ 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 FeCl₃·6H₂O 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 CaCl₂·6H₂O растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л.

3.11. Приготовление 4н. раствора уксуснокислого натрия

545 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Мутный раствор фильтруют.

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

Смешивают 50 мл 4 н. раствора уксуснокислого натрия и 60 см³ 0,1 н. раствора соляной кислоты.

3.13. Приготовление боратного буферного раствора (рН=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 (рН ~ 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 ($\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 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 рН 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 рН 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 ($t \sim 60^\circ \text{C}$), 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 см³) 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 см³ 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/дм³ 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/дм³ и одной значащей цифры при концентрации менее 0,0001 мг/дм³.

Сходимость результата анализа (A) в процентах вычисляют по формуле

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

где P_1 — больший результат из двух параллельных определений;
 P_2 — меньший результат из двух параллельных определений.