
Качество воды. Определение селена.

Часть 2.

**Метод атомной абсорбционной
спектрометрии с образованием
гидридов (HG-AAS)**

iTeh STANDARD PREVIEW

Water quality – Determination of selenium –

*Part 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry
(HG-AAS).*

ISO/TS 17379-2:2013

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7d95af88-4911-4658-bdb9-7a26b08de55c/iso-ts-17379-2-2013>

Ответственность за подготовку русской версии несёт GOST R
(Российская Федерация) в соответствии со статьёй 18.1 Устава



Ссылочный номер
ISO/TS 17379-2:2013(R)

Отказ от ответственности при работе в PDF

Настоящий файл PDF может содержать интегрированные шрифты. В соответствии с условиями лицензирования, принятыми фирмой Adobe, этот файл можно распечатать или смотреть на экране, но его нельзя изменить, пока не будет получена лицензия на установку интегрированных шрифтов в компьютере, на котором ведется редактирование. В случае загрузки настоящего файла заинтересованные стороны принимают на себя ответственность за соблюдение лицензионных условий фирмы Adobe. Центральный секретариат ISO не несет никакой ответственности в этом отношении.

Adobe - торговый знак Adobe Systems Incorporated.

Подробности, относящиеся к программным продуктам, использованным для создания настоящего файла PDF, можно найти в рубрике General Info файла; параметры создания PDF оптимизированы для печати. Были приняты во внимание все меры предосторожности с тем, чтобы обеспечить пригодность настоящего файла для использования комитетами – членами ISO. В редких случаях возникновения проблемы, связанной со сказанным выше, просим информировать Центральный секретариат по адресу, приведенному ниже.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO/TS 17379-2:2013

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7d95af88-4911-4658-bdb9-7a26b08de55c/iso-ts-17379-2-2013>



ДОКУМЕНТ ЗАЩИЩЕН АВТОРСКИМ ПРАВОМ

© ISO 2013

Все права сохраняются. Если не задано иначе, никакую часть настоящей публикации нельзя копировать или использовать в какой-либо форме или каким-либо электронным или механическим способом, включая фотокопии и микрофильмы, без предварительного письменного согласия офиса ISO по адресу, указанному ниже, или членом ISO в стране регистрации пребывания.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Опубликовано в Швейцарии

Содержание

Страница

Предисловие	iv
Введение	v
1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Сущность метода	2
4 Помехи	2
5 Реактивы и стандарты	3
6 Аппаратура	5
7 Отбор и подготовка проб	6
7.1 Техника пробоотбора	6
7.2 Предварительное восстановление	7
8 Установка приборов	7
9 Проведение анализа	8
9.1 Общие требования	8
9.2 Анализ методом стандартной градуировки	8
9.3 Градуировка методом добавления стандарта	8
10 Градуировка и анализ данных	9
10.1 Общие требования	9
10.2 Вычисление по градуировочной кривой	9
10.3 Вычисление, используя метод добавления стандарта	10
11 Обработка результатов	10
12 Протокол испытания	10
Приложение А (нормативное) Дополнительная информация	11
Приложение В (информативное) Схема ответного сигнала	12
Приложение С (информативное) Пример техники обогащения	15
Приложение D (информативное) Показатели прецизионности	17
Библиография	18

Предисловие

Международная организация по стандартизации (ISO) всемирная федерация национальных органов по стандартизации (комитеты-члены ISO). Работа по подготовке международных стандартов обычно ведется через технические комитеты ISO. Каждый комитет-член ISO, проявляющий интерес к тематике, по которой учрежден технический комитет, имеет право быть представленным в этом комитете. Международные организации, государственные и негосударственные, имеющие связи с ISO, также принимают участие в работе. ISO тесно сотрудничает с Международной электротехнической комиссией (IEC) по всем вопросам стандартизации в области электротехники.

Процедуры, используемые для разработки данного документа, и процедуры, предусмотренные для его дальнейшего ведения, описаны в Директивах ISO/IEC Directives, Part 1. В частности, следует отметить различные критерии утверждения, требуемые для различных типов документов ISO. Проект данного документа был разработан в соответствии с редакционными правилами Директив ISO/IEC Directives, Part 2. www.iso.org/directives.

Необходимо обратить внимание на возможность того, что ряд элементов данного документа могут быть предметом патентных прав. Международная организация ISO не должна нести ответственность за идентификацию таких прав, частично или полностью. Сведения о патентных правах, идентифицированных при разработке документа, будут указаны во Введении и/или в перечне полученных ISO объявлениях о патентном праве. www.iso.org/patents.

Любое торговое название, использованное в данном документе, является информацией, предоставляемой для удобства пользователей, а не свидетельством в пользу того или иного товара или той или иной компании.

Технический комитет, несущий ответственность за данный документ ISO/TC 147, *Качество воды*, Подкомитет SC 2, *Физические, химические и биохимические методы*.

ISO/TS 17379 состоит из следующих частей под общим названием *Качество воды. Определение селена*:

- *Часть 1. Метод атомной флуоресцентной спектрометрии с образованием гидридов (HG–AFS)*
- *Часть 2. Метод атомной абсорбционной спектрометрии с образованием гидридов (HG–AAS)*

Введение

Данная часть ISO/TS 17379 предназначена для применения аналитиками, имеющими опыт работы с микропримесями в очень низких концентрациях.

Неорганический селен обычно встречается в форме двух окислов: Se(VI) и Se(IV). Важно преобразовать все формы селена в Se(IV) перед образованием гидридов. Селен (VI) гидрида не дает.

В природных источниках воды соединения селена обычно встречаются в очень малых количествах, менее 1 мкг/л. Можно обнаружить более высокие концентрации, например, в промышленных сточных водах. Селен встречается в природе в органических соединениях и может иметь валентность –II, 0, IV, и VI.

Чтобы полностью разложить все соединения селена, необходима процедура вываривания. Вываривание можно опустить только в том случае, если определено, что селен в пробе может образовывать ковалентный гидрид без необходимости предварительного окисления на стадии вываривания.

Пользователю следует знать, что определенные проблемы могут потребовать задания дополнительных граничных условий.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO/TS 17379-2:2013](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7d95af88-4911-4658-bdb9-7a26b08de55c/iso-ts-17379-2-2013)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7d95af88-4911-4658-bdb9-7a26b08de55c/iso-ts-17379-2-2013>

Качество воды. Определение селена.

Часть 2

Метод атомной абсорбционной спектроскопии с образованием гидридов (HG-AAS)

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Лицам, использующим настоящий международный стандарт, следует хорошо знать обычную лабораторную практику. Данный стандарт не ставит целью рассмотрение всех проблем безопасности, связанных с его применением, если таковые возникают. Пользователь сам берет на себя ответственность за установление соответствующих правил безопасности и гигиены труда, чтобы обеспечить соблюдение условий национальных регламентов.

ВНИМАНИЕ! — Очень важно, чтобы испытания, проводимые в соответствии с данным международным стандартом, осуществлял соответствующим образом подготовленный персонал.

1 Область применения

Настоящая часть ISO/TS 17379 устанавливает метод определения селена. Этот метод применим к питьевой воде, поверхностным, грунтовым и дождевым водам. Динамический диапазон применения данной части ISO/TS 17379 составляет от 0,5 мкг/л до 20 мкг/л. Пробы, содержащие селен в более высокой концентрации, чем применяемый диапазон, можно анализировать при соответствующем разбавлении. Маловероятно обнаружить этим методом органоселеновые соединения.

Чувствительность данного метода зависит от выбранных рабочих условий.

Важно использовать реактивы высокой чистоты во всех случаях минимальной концентрации селена.

2 Нормативные ссылки

Нижеследующие документы являются обязательными для применения данного документа. Для датированных ссылок действительно только указанное издание. В случае недатированных ссылок используется последняя редакция документа, на который дается ссылка (включая все изменения).

ISO 3696, *Вода для лабораторного анализа. Технические условия и методы испытаний*

ISO 5667-1, *Качество воды. Отбор проб. Часть 1. Руководство по проектированию программ выборочного контроля и технике пробоотбора*

ISO 5667-3, *Качество воды. Отбор проб. Часть 3. Консервирование и обращение с пробами воды*

ISO 5667-5, *Качество воды. Отбор проб. Часть 5. Руководство по отбору проб питьевой воды из водоочистных установок и распределительных трубопроводов*

ISO 5667-6, *Качество воды. Отбор проб. Часть 6. Руководство по отбору проб из рек и потоков*

ISO 5667-8, *Качество воды. Отбор проб. Часть 8. Руководство по отбору проб из мокрых осадений*

ISO 5667-11, *Качество воды. Отбор проб. Часть 11. Руководство по отбору проб грунтовых вод*

ISO 8466-1, *Качество воды. Градуировка и оценка аналитических методов и расчет рабочих характеристик. Часть 1. Статистическая оценка линейной градуировочной функции*

ISO 8466-2, *Качество воды. Градуировка и оценка аналитических методов и расчет рабочих характеристик. Часть 2. Стратегия градуировки для нелинейных градуировочных функций второго порядка*

ISO 15587-1, *Качество воды. Гидролитическое разложение для определения некоторых элементов в воде. Часть 1. Гидролитическое разложение в царской водке*

3 Сущность метода

Аликвотное количество пробы обрабатывают концентрированной соляной кислотой (5.2). Se(VI) предварительно восстанавливают до Se(IV) осторожным кипячением с обратным холодильником в растворе HCl концентрацией 6 моль/л в течение 1 ч. Необходимо следить за тем, чтобы не потерять летучие соединения селена. Подходящее оборудование показано на Рисунке В.3. Растворы пробы затем обрабатывают тетрагидроборатом натрия для получения ковалентного газообразного гидрида (SeH₂). Этот гидрид и избыток водорода удаляют из емкости, где генерируются гидриды, в периодическом режиме, а из сепаратора газ/жидкость – в непрерывном режиме и подают в нагретую кварцевую ячейку. После атомизации определяют оптическую плотность селена при длине волны, $\lambda = 196,0$ нм. Эта процедура автоматизирована с помощью автодозатора и управляющей компьютерной программы.

Можно использовать другие способы измерения, при условии возможности продемонстрировать критерии эффективности, которые равноценны или выше критериев эффективности лаборатории пользователя (см. Приложение С).

4 Помехи

Техника получения гидридов подвержена помехам со стороны переходных и легко восстанавливаемых металлов. Для большинства проб природной воды такой тип помех не должен быть значительным. Пользователю следует осуществить определение степени извлечения на типичных водах, а также определить максимальные концентрации потенциально мешающих элементов, пользуясь подходящими методами. Если есть признаки таких помех, то следует оценить их уровень, измерив степень извлечения.

Условия реакции, установленные в данной части ISO/TS 17379, подобраны таким образом, чтобы сократить до минимума любые помехи.

См. Ссылки [1] [2] по дополнительной информации, касающейся помех и данной техники.

Следующие элементы не вызывают помех, при условии, что не превышаются концентрации, установленные в Таблице 1.

Таблица 1 — Максимальные массовые концентрации гибридообразующим или летучим элементам, не представляющим помех

Элемент				
As	Sb	Sn	Te	Hg
Массовая концентрация мешающих элементов в испытательном растворе мг/л				
1	1	0,1	1	0,1

Если концентрации, указанные в Таблице 1 превышены, то может потребоваться применение метода добавления стандарта (9.3). Предположив, что содержание селена достаточно велико, предпочтительно разбавить пробу для анализа.

Металлы, которые легко восстанавливаются тетрагидроборатом натрия могут также вызвать помехи. В частности, сюда входят хром, железо, медь, никель и свинец. Если концентрации этих элементов, указанные в Таблице 2, превышены, то может возникнуть значительное снижение абсорбции.

Таблица 2 — Максимальные массовые концентрации в испытательном растворе мешающих тяжелых металлов (действительно для поточных систем)

Мешающий элемент				
Cr	Fe	Cu	Ni	Pb
Массовая концентрация в испытательном растворе мг/л				
500	500	500	250	100

ПРИМЕЧАНИЕ Если используются системы периодического действия, то массовые концентрации, которые значительно ниже установленных в Таблице 1 и Таблице 2, могут тоже вызвать помехи.

5 Реактивы и стандарты

В ходе анализа, если нет иных указаний, пользуются только реактивами признанной аналитической кислоты.

Реактивы могут содержать селен в качестве примеси. Все реактивы должны иметь концентрацию содержащегося в них селена ниже той, которая дает значение холостого опыта для метода, будучи выше наиболее низкой представляющей интерес концентрации.

Реактивы необходимо готовить по инструкциям изготовителя, пользуясь в качестве примера следующими реактивами.

5.1 Вода, соответствующая классу 1 по ISO 3696, для приготовления и разбавления проб.

5.2 Соляная кислота, $\rho(\text{HCl}) = 1,16$ г/мл.

5.3 Соляная кислота, $c(\text{HCl}) = 1$ моль/л.

5.4 Гидроксид натрия, NaOH.

5.5 Раствор тетрагидробората натрия, $\rho(\text{NaBH}_4) = 13$ г/л.

Растворяют подходящий объем тетрагидробората натрия (13 г считается достаточным для системы, показанной в Приложении В) в 500 мл воды (5.1) и добавляют $(4,0 \pm 0,1)$ г гидроксида натрия (5.4). Доводят до 1000 мл водой (5.1). Готовят раствор в день использования и емкость с раствором не закупоривают ввиду создания избыточного давления за счет выделения водорода.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Концентрация NaBH_4 зависит от коллектора генератора гидридов и скорости потока. См. рекомендации изготовителя.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 При правильном хранении таблетки тетрагидробората натрия имеют срок службы 6 месяцев.

5.6 Азотная кислота, $\rho(\text{HNO}_3) = 1,40$ г/мл.

ПРИМЕЧАНИЕ Азотная кислота имеется при $\rho(\text{HNO}_3) = 1,40$ г/мл [$w(\text{HNO}_3) = 650$ г/кг] и при $\rho(\text{HNO}_3) = 1,42$ г/мл [$w(\text{HNO}_3) = 690$ г/кг].

Готовят промывочную смесь азотной кислоты разбавлением азотной кислоты [$\rho(\text{HNO}_3) = 1,40$ г/мл] равным объемом воды (5.1), осторожно добавляя кислоту в воду.

5.7 Холостой раствор

Для каждых 1 000 мл готовят раствор, содержащий (300 ± 3) мл соляной кислоты (5.2). Доводят до объема водой (5.1).

При поточной системе холостой раствор проходит как фон. Поскольку холостой раствор может содержать обнаружимые уровни примесей селена, важно пользоваться одними и теми же реактивами для приготовления пробы и стандарта, а также для приготовления холостого раствора. Сигнал от аналита накладывается на этот сигнал, как только пробу вводят в цикл измерения. Концентрация селена в холостом растворе должна быть меньше нижней границы рассматриваемого диапазона концентраций.

5.8 Стандартные растворы селена.

5.8.1 Исходный раствор А селена, $\rho[\text{Se(IV)}] = 1\ 000$ мг/л.

Используют количественный исходный раствор с содержанием Se(IV) в размере $(1\ 000 \pm 2)$ мг/л.

Этот раствор считается устойчивым в течение не менее одного года.

ПРИМЕЧАНИЕ Можно использовать другие исходные растворы, при условии, что неопределенность измерения не будет высокой.

Альтернативно, используют исходный раствор, приготовленный из химических веществ высокой чистоты.

Помещают 1,094 г селенита натрия (Na_2SeO_3), просушенного в течение 2 ч при температуре (105 ± 3) °C в мерной колбе вместимостью 500 мл.

Добавляют 200 мл воды (5.1) и 200 мл соляной кислоты (5.3) и полностью растворяют селенит натрия при помешивании.

Доводят до 500 мл водой (5.1) и тщательно перемешивают.

5.8.2 Стандартный раствор селена В, $\rho[\text{Se(IV)}] = 10$ мг/л.

Пипеткой переносят $(1 \pm 0,01)$ мл исходного раствора селена А (5.8.1) в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют $(30 \pm 0,5)$ мл соляной кислоты (5.2) и наполняют до метки водой (5.1).

Этот раствор стабилен в течение одного месяца.

5.8.3 Стандартный раствор селена С, $\rho[\text{Se(IV)}] = 100$ мкг/л.

Пипеткой переносят $(1 \pm 0,01)$ мл стандартного раствора селена В (5.8.2) в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют $(30 \pm 0,5)$ мл соляной кислоты (5.2) и наполняют до метки водой (5.1).

Этот раствор стабилен в течение одной недели.

5.8.4 Стандартный раствор селена D, $\rho[\text{Se(IV)}] = 10$ мкг/л.

Пипеткой переносят $(10 \pm 0,1)$ мл стандартного раствора селена С (5.8.3) в мерную колбу из боросиликатного стекла вместимостью 100 мл. Наполняют до метки холостым раствором (5.7).

Этот раствор необходимо готовить в день использования.

5.8.5 Исходный раствор селена Е, $\rho[\text{Se(VI)}] = 1\ 000$ мг/л.

Растворяют $(2,392 \pm 0,002)$ г селената натрия (Na_2SeO_4) после сушки при температуре (105 ± 3) °C в течение 2 ч в 500 мл воды (5.1), затем переносят раствор количественно в мерную колбу вместимостью 1 000 мл и доводят до метки водой (5.1).

Этот стандарт используют для приготовления подходящего стандарта селена (VI) для проверки количественного извлечения Se(VI).

Этот раствор стабилен не менее шести месяцев.

5.8.6 Градуировочные растворы селена.

Необходимо использовать не менее пяти независимых градуировочных растворов. Выполняют градуировку в соответствии с ISO 8466-1.

Готовят не менее пяти градуировочных растворов из стандартного раствора селена С (5.8.3), покрывающих весь рабочий диапазон ожидаемых концентраций селена.

Например, для диапазона концентраций от 1 мкг/л до 5 мкг/л, поступают следующим образом.

Пипеткой переносят в пять мерных колб вместимостью 100 мл объемы $(1 \pm 0,01)$ мл, $(2 \pm 0,02)$ мл, $(3 \pm 0,03)$ мл, $(4 \pm 0,04)$ мл и $(5 \pm 0,05)$ мл, соответственно, стандартного раствора селена С (5.8.3).

Добавляют 30 мл соляной кислоты (5.2).

Доводят до 100 мл водой (5.1) и тщательно перемешивают.

Эти градуировочные растворы будут содержать 1 мкг/л, 2 мкг/л, 3 мкг/л, 4 мкг/л, и 5 мкг/л селена соответственно.

Их необходимо готовить в день использования.

Допускается применением пипеток с поршнем, что облегчает приготовление малых объемов градуировочных растворов. Также допускается применение разбавителей.

После построения градуировочной кривой количество стандартов, используемых повседневно, можно уменьшить. Любое подобное изменение не должно сказываться на результате, полученном в испытаниях, или на порядке следования с другими пробами.

6 Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование и, в частности, следующее.

Оборудование перечисляется для руководства. В общем, необходимо следовать инструкциям изготовителя.

6.1 Атомно-абсорбционный спектрометр.

6.1.1 Общие положения. Рекомендуется использовать атомно-абсорбционный спектрометр, оснащенный системой образования гидридов атомайзером с нагретой осушающей трубкой (предпочтительно оснащенный системой коррекции фона). Автоматические поточные системы [анализ с вводом пробы в поток (FIA) или непрерывный анализ потока (CFA)] для образования гидридов удобны и чаще используются, хотя системы периодического действия также пригодны. Следующий пример показывает режим непрерывного потока.

6.1.2 Источник излучения для определения селена. Используют источник излучения, который излучает при длине волны $\lambda = 196,0$ нм для селена с соответствующим спектральным излучением.

6.2 Подача газа. Используют аргон степени чистоты, установленной изготовителем.

Подачу газа следует оснастить двухступенчатым регулятором, а аргон подавать под давлением, рекомендованным изготовителем.

Рекомендуется применять газоочиститель, состоящий из активированного угля.