



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ВОДА ПИТЬЕВАЯ**МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СВИНЦА,
ЦИНКА, СЕРЕБРА**

ГОСТ 18293-72

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ВОДА ПИТЬЕВАЯ**Методы определения содержания свинца, цинка, серебра**

Drinking water.

Methods for determination of lead, zinc and silver content

**ГОСТ
18293-72****Взамен
ГОСТ 4614-49 и
ГОСТ 4387-48**

Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 25 декабря 1972 г. № 2320 срок действия установлен

с 01.01.74
до 01.01.79

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на питьевую воду и устанавливает методы определения содержания свинца, цинка и серебра.

1. МЕТОДЫ ОТБОРА ПРОБ

- 1.1. Пробы воды отбирают по ГОСТ 2874-73 и ГОСТ 4979-49.
- 1.2. Объем пробы воды для определения содержания свинца не должен быть менее 1 л. Пробы воды консервируют добавлением 3 мл концентрированной азотной кислоты (или 2 мл ледяной уксусной кислоты) на 1 л пробы.
- 1.3. Объем пробы воды для определения содержания цинка не должен быть менее 300 мл.



Пробы воды консервируют добавлением 3 мл очищенной соляной кислоты (1 : 1) на 1 л воды.

1.4. Объем пробы воды для определения содержания серебра не должен быть менее 500 мл. Ввиду возможности адсорбции серебра стенками бутылки, пробы рекомендуется отбирать в бутылки из пластика.

Пробы воды консервируют добавлением 5 мл азотной кислоты на 1 л пробы.

1.5. Объем пробы воды для определения содержания свинца и цинка из одной пробы полярографическим методом не должен быть менее 200 мл.

Пробы воды консервируют добавлением 5 мл соляной кислоты на 1 л пробы.

2. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПОДГОТОВКЕ ПОСУДЫ И РЕАКТИВОВ К КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА, ЦИНКА И СЕРЕБРА

2.1. Очистка посуды

В посуду, чисто вымытую хромовой смесью, содой, соляной кислотой и промытую дистиллированной водой, наливают 5 - 10 мл 0,001 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде, встряхивают в течение 1 мин, дают постоять и окрашенный розовый раствор выливают. Операцию повторяют до тех пор, пока цвет раствора дитизона не перестанет изменяться. После этого посуду промывают чистым четыреххлористым углеродом и очищенной дистиллированной водой.

2.2. Очистка дистиллированной воды

Дистиллированную воду очищают повторной перегонкой в стеклянном аппарате, в котором холодильник с колбой соединяются при помощи шлифа. При использовании нового аппарата первые 2 - 3 л бидистиллята отбрасывают.

Бидистиллят проверяют на чистоту и, если потребуется, дополнительно очищают дитизоном следующим образом: в делительную воронку вместимостью 500 мл наливают 200 - 300 мл перегнанной воды, приливают 10 - 20 мл 0,001 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и встряхивают в течение 2 мин. Экстракцию повторяют до тех пор, пока зеленый цвет дитизинового раствора не перестанет изменяться. Затем в очищенную воду приливают 10 мл четыреххлористого углерода и встряхивают для очистки от следов дитизона. Дистиллированную воду на чистоту проверяют проведением холостого опыта на тот ингредиент, для определения которого эта вода используется.

2.3. Очистка реактивов

Реактивы, используемые в анализе, должны быть квалификации ос.ч. При их отсутствии необходимо производить очистку реактивов.

2.3.1. Очистка кислот и аммиака

Соляная кислота. Соляную кислоту квалификации х.ч. или ч.д.а. (плотностью 1,19 г/см³) разбавляют очищенной дистиллированной водой (1 : 1) и перегоняют в стеклянном перегонном аппарате. Первые 100 - 200 мл отбрасывают. Получаемый дистиллят соляной кислоты имеет концентрацию примерно равную исходной (1 : 1).

Чистоту перегнанной соляной кислоты проверяют дитизоном. Для этого к 100 мл очищенной дистиллированной воды прибавляют 1 мл испытуемой соляной кислоты, нейтрализуют ее очищенным аммиаком по фенолфталеину, прибавляют 0,5 мл 0,001 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и встряхивают в течение 1 мин. Окраска дитизона не должна изменяться. При изменении цвета дитизона кислоту перегоняют еще раз и вновь проверяют на чистоту.

Серная кислота. Концентрированную серную кислоту квалификации х.ч. и ч.д.а. (плотностью 1,83 - 1,84 г/см³) перегоняют в круглодонной реторте, покрытой асбестом, на электроплитке при температуре кипения 336 °С. В реторту предварительно добавляют три-четыре капли 30 %-ного пергидроля. Первые 50 мл кислоты отбрасывают. Полученный дистиллят серной кислоты имеет плотность 1,83 г/см³.



Азотная кислота. Концентрированную азотную кислоту квалификации ч.д.а. (плотностью 1,40 г/см³) перегоняют в стеклянном аппарате. Перегонка происходит при 86 °С. Полученный дистиллят имеет плотность 1,38 г/см³.

Аммиак водный. Очищенную дистиллированную воду насыщают концентрированным аммиаком в плотно закрытом эксикаторе. Наливают 1 л 25 %-ного аммиака на дно эксикатора и на вкладыш эксикатора ставят выпарительную чашку с 500 мл очищенной воды. Эксикатор закрывают на двое суток, полученный в чашке очищенный аммиак будет иметь концентрацию около 17 %. Аммиак проверяют на чистоту дитизоном. Для этой цели берут 100 мл очищенной воды, в нее помещают 1 мл очищенного аммиака, добавляют 0,5 мл 0,001 %-ного дитизона в четыреххлористом углероде и экстрагируют. Дитизон должен иметь бледно-зеленый или желтый цвет, но не розовый.

2.3.2. *Очистка органических растворителей*

Все органические растворители перегоняют в вытяжном шкафу. Фракции четыреххлористого углерода и хлороформа, которые попадают в отходы, следует хранить под слоем воды.

Четыреххлористый углерод. Очищают обычной перегонкой в стеклянном аппарате с дефлегматором при 76 °С на водяной бане.

Хлороформ. Очищают обычной перегонкой в стеклянном аппарате с дефлегматором при 61,2 °С.

2.3.3. *Очистка дитизона*

1 г препарата, имеющегося в продаже, растворяют в 100 мл хлороформа, жидкость помещают в делительную воронку вместимостью 500 мл, добавляют 10 мл 3 %-ного раствора аскорбиновой кислоты и 100 мл разбавленного аммиака (1 : 100). Встряхивают смесь в воронке в течение 2 мин, затем оставляют воронку в вертикальном положении до полного разделения слоев. Нижний хлороформенный слой сливают в другую делительную воронку, следя за тем, чтобы в оранжевом водном аммиачном растворе не осталось капелек хлороформа. Извлечение дитизона свежими порциями аммиачного раствора с аскорбиновой кислотой повторяют до тех пор, пока новые порции водноаммиачного раствора не будут окрашены в желтый цвет (для этого обычно требуется 5 - 6 извлечений).

Аммиачные экстракты, содержащие дитизон, собирают вместе в делительную воронку вместимостью 1 л и, осторожно помешивая, нейтрализуют соляной кислотой (1 : 1), пока дитизон не выпадет в виде темных хлопьев, а цвет раствора из оранжевого не перейдет в бледно-зеленоватый. Полученный дитизон отфильтровывают через бумажный фильтр, 2 - 3 раза промывают 1 %-ным раствором аскорбиновой кислоты, собирая осадок струей из промывалки в нижнюю часть фильтра, и оставляют на воздухе до высушивания.

Сухой очищенный дитизон хранят в темной бюксе или пробирке с притертой пробкой. Все работы по очистке дитизона проводят в вытяжном шкафу.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВИНЦА ПЛЮМБОНОВЫМ МЕТОДОМ (КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД)

3.1. Сущность метода

Метод основан на образовании (при pH 7,0 - 7,3) соединения свинца с сульфарсазеном (плюмбонем), окрашенного в желто-оранжевый цвет. Свинец предварительно экстрагируется дитизоном в четыреххлористом углероде (при pH 9,2 - 9,6). Образовавшийся дитизонат свинца разрушается соляной кислотой. При этом ионы свинца переходят в водный раствор, в котором определяется свинец.

Чувствительность метода составляет (объем исследуемой воды 1000 мл) - 0,5 мкг.

3.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Фотоэлектроколориметр (ФЭК); кюветы с толщиной слоя 2 см.

Эксикатор по ГОСТ 6371-73.

Колба для перегонки по ГОСТ 10394-72.



Стеклоанный аппарат с дефлегматором для перегонки органических растворителей.

Баня водяная.

Фильтры беззольные (белая лента) диаметром 5; 7 см.

Посуда мерная стеклянная лабораторная по ГОСТ 1770-74 и ГОСТ 20292-74 вместимостью: колбы мерные 100, 500, 1000 мл; пипетки 1,5 мл с делениями 0,01 и 0,1 мл; цилиндры измерительные 10, 25, 100, 500 и 1000 мл с притертыми пробками.

Пробирки колориметрические вместимостью 15 мл по ГОСТ 10515-75.

Воронки делительные 50, 200 мл по ГОСТ 8613-75.

Капельница стеклянная лабораторная по ГОСТ 9876-73.

Воронки стеклянные по ГОСТ 8613-75.

Пробирки с притертыми пробками вместимостью 10 мл по ГОСТ 10515-75.

Пробирки с оттянутым концом.

Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 7148-70.

Аммиак водный по ГОСТ 3760-64, 25 %-ный раствор.

Бумага конго.

Гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456-65.

Дитизон (дифенилтиокарбазон) по ГОСТ 10165-62.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Натрия гидрат окиси (натр едкий) по ГОСТ 4328-66.

Натрий лимоннокислый по ГОСТ 5.1314-72.

Натрий углекислый кристаллический по ГОСТ 84-66.

Натрий тетраборнокислый (бура) по ГОСТ 4199-66.

Калий-натрий виннокислый по ГОСТ 5845-70.

Калий железистосинеродистый по ГОСТ 4207-75.

Кальций хлористый кристаллический по ГОСТ 4141-66.

Кислота азотная по ГОСТ 4461-67.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-67.

Кислота аскорбиновая по ГОСТ 4815-54.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74.

Феноловый красный (фенолсульффталеин) по ГОСТ 4599-73.

Хлороформ (трихлорметан).

Сульфурсазен (плюмбон).

Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236-67.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

3.3. Подготовка к анализу

3.3.1. Подготовка основного стандартного раствора азотнокислого свинца

0,160 г $Pb(NO_3)_2$ х.ч., высушенного до постоянной массы при 100 - 105 °С, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 л в небольшом количестве дистиллированной воды, подкисленной 0,5 мл азотной кислоты (1 : 5), и объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. 1 мл этого раствора содержит 100 мкг Pb^{2+} .

3.3.2. Приготовление рабочего стандартного раствора азотнокислого свинца

Раствор готовится в день определения разбавлением основного раствора 1 : 100.

В мерную колбу вместимостью 100 мл вносят 1 мл основного стандартного раствора $Pb(NO_3)_2$ и доводят до метки 0,05 н раствором соляной кислоты. 1 мл этого раствора содержит 1 мкг Pb^{2+} .

3.3.3. Приготовление 3 %-ного раствора аскорбиновой кислоты

3 г аскорбиновой кислоты растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 100 мл. Необходимо применять свежеприготовленный раствор.

3.3.4. Приготовление 20 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина

20 г солянокислого гидроксиламина растворяют в 50 мл дистиллированной воды. Прибавляют 3 - 4 капли 0,1 %-ного раствора фенолового красного и очищенного аммиака до



появления розовой окраски. Очищают от свинца взбалтыванием раствора в делительной воронке с порциями по 10 мл 0,01 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока зеленая окраска не перестанет изменяться. Избыток дитизона удаляют встряхиванием раствора с чистым четыреххлористым углеродом (порциями по 10 мл) до тех пор, пока четыреххлористый углерод не будет бесцветным. После этого к раствору гидроксилamina прибавляют очищенную соляную кислоту (1 : 1) до появления желтой окраски и доводят объем раствора очищенной дистиллированной водой до 100 мл.

3.3.5. *Приготовление 0,01 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде*

Навеску 0,050 г очищенного дитизона растворяют в очищенном четыреххлористом углероде в мерной колбе вместимостью 500 мл. После растворения дитизона раствор в колбе доводят четыреххлористым углеродом до метки.

3.3.6. *Приготовление 10 и 1 %-ного раствора железистосинеродистого калия*

10 г $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ растворяют в 90 мл очищенной дистиллированной воды. 1 %-ный раствор готовят разведением 10 %-ного раствора в 10 раз. Необходимо применять свежеприготовленные растворы.

3.3.7. *Приготовление 1 н раствора хлористого кальция*

110 г $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ х.ч. или ч.д.а. растворяют в очищенной дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 л и доводят объем водой до метки.

3.3.8. *Приготовление 25 %-ного раствора едкого натра*

25 г NaOH растворяют в 75 мл очищенной дистиллированной воды.

3.3.9. *Приготовление 1 н раствора углекислого натрия*

53 г Na_2CO_3 или 143 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ х.ч. растворяют в очищенной дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 л и доводят объем до метки.

3.3.10. *Приготовление 0,05 М раствора тетраборнокислого натрия (бура)*

19,07 г перекристаллизованной буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ растворяют в мерной колбе вместимостью 1 л в небольшом количестве очищенной дистиллированной воды и доводят объем до метки.

3.3.11. *Приготовление 33 %-ного раствора виннокислого калия-натрия*

50 г виннокислого калия-натрия растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Для удаления свинца раствор взбалтывают в делительной воронке, с порциями по 10 мл 0,01 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока зеленая окраска дитизона не перестанет изменяться. Избыток дитизона удаляют встряхиванием раствора с чистым четыреххлористым углеродом (порциями по 10 мл) до тех пор, пока четыреххлористый углерод не станет бесцветным.

3.3.12. *Приготовление 0,05 %-ного раствора сульфарсазена (плюмбон)*

0,05 г сульфарсазена растворяют в 20 мл 0,05 М раствора тетраборнокислого натрия (буры) в колбе вместимостью 100 мл и доводят тем же раствором до метки.

3.3.13. *Приготовление 0,05 н раствора соляной кислоты*

Готовят из фиксаля на очищенной дистиллированной воде.

3.3.14. *Приготовление 2 н раствора соляной кислоты*

Раствор готовят из очищенной соляной кислоты (1 : 1) на очищенной дистиллированной воде или из фиксаля. Отсутствие свинца в соляной кислоте проверяют с дитизоном по п. 2.3.1.

3.3.15. *Приготовление 33 %-ного раствора лимоннокислого натрия*

50 г лимоннокислого натрия растворяют в 100 мл дистиллированной воды, добавляют 3 - 4 капли 0,1 %-ного раствора фенолового красного и по каплям очищенный аммиак до появления розовой окраски. Полученный раствор очищают от свинца взбалтыванием в делительной воронке с 0,01 %-ным раствором дитизона в четыреххлористом углероде, порциями по 10 мл, пока цвет дитизона не перестанет изменяться. Избыток дитизона



удаляют встряхиванием раствора с чистым четыреххлористым углеродом порциями по 10 мл, до тех пор, пока четыреххлористый углерод не станет бесцветным.

3.3.16. *Приготовление 0,1 %-ного раствора фенолового красного*

0,1 г реактива растворяют в 100 мл 20 %-ного раствора спирта.

3.4. Проведение анализа

Определению свинца мешают: марганец, цинк, никель, железо, медь, кадмий, кобальт и молибден. Для устранения влияния мешающих элементов (Mn^{4+} , Fe^{3+} , Mo) введена предварительная экстракция свинца дитизоном в присутствии солянокислого гидроксилamina. Реэкстракция свинца 0,05 н раствором HCl устраняет влияние меди, кадмия, кобальта и никеля. Влияние цинка устраняется комплексованием его железосинеродистым калием. Для предупреждения выпадения гидратов окисей металлов прибавляют виннокислый калий-натрий.

При содержании в воде цинка менее 0,5 мг/л 100 мл исследуемой воды помещают в делительную воронку вместимостью 150 - 200 мл, прибавляют 1 мл 20 %-ного раствора солянокислого гидроксилamina, 1 мл 33 %-ного раствора виннокислого калия-натрия (при больших содержаниях кальция и магния количество виннокислого калия-натрия увеличивают до 5 мл) и 5 мл 33 %-ного раствора лимоннокислого натрия. Содержимое воронки перемешивают, прибавляют 2 - 3 капли 0,1 %-ного раствора фенолового красного и по каплям очищенный концентрированный аммиак до перехода окраски раствора из желтой в розовую, затем добавляют еще две капли избытка аммиака. Из бюретки прибавляют 1 - 2 мл 0,01 %-ного раствора дитизона в очищенном четыреххлористом углероде. Энергично встряхивают содержимое воронки 2 мин. Окраска раствора при этом изменяется от зеленой до красной. После разделения жидкостей нижний окрашенный слой, содержащий дитизонаты свинца и других металлов (вместе со свинцом могут экстрагироваться медь, марганец, никель, остатки цинка и другие), сливают в пробирку с притертой пробкой, а к водному раствору, оставшемуся в делительной воронке, приливают еще 1 - 2 мл раствора дитизона, снова встряхивают 2 мин и после разделения жидкостей сливают экстракт дитизоната в ту же пробирку. Эту операцию повторяют до тех пор, пока окраска раствора дитизона не перестанет изменяться. Необходимо следить, чтобы вместе с экстрактом дитизоната свинца не был спущен водный раствор. Если все же немного водного раствора попадет в пробирку, то его надо осторожно удалить фильтровальной бумагой, не затрагивая слоя органического растворителя. Экстракт дитизоната свинца переносят из пробирки в делительную воронку вместимостью 50 мл. Прибавляют 3 мл 0,05 н раствора соляной кислоты и энергично встряхивают 2 мин. При этом свинец переходит в водную фазу. После разделения жидкостей нижний слой сливают из делительной воронки в ту же пробирку, а солянокислый раствор свинца сливают в другую пробирку с оттянутым дном для удаления мелких капелек раствора дитизона в очищенном четыреххлористом углероде. Органическую фазу, содержащую дитизонат свинца, вновь помещают в делительную воронку и прибавляют 3 мл 0,05 н раствора соляной кислоты. Энергично встряхивают 2 мин. После разделения жидкостей нижний слой сливают в склянку для сбора отходов, а солянокислый раствор свинца присоединяют к первой порции в ту же пробирку. Объединенному раствору в пробирке дают постоять 5 - 10 мин, время от времени встряхивая для быстрого оседания капелек очищенного четыреххлористого углерода на дно пробирки. Затем отбирают пипеткой с резиновой грушей 5 мл раствора свинца и помещают в пробирку вместимостью 15 мл для колориметрирования, вводят 0,2 мл свежеприготовленного раствора железистосинеродистого калия, 4,5 мл 0,05 н раствора тетраборнокислого натрия и перемешивают. Затем добавляют 0,5 мл 0,05 %-ного раствора плюмбона и вновь тщательно перемешивают содержимое пробирки. Полученный раствор оставляют на 30 мин для развития окраски. Интенсивность окраски измеряют визуально или фотометрически, пользуясь шкалой стандартных растворов, приготовленной в тех же условиях, что и исследуемая проба воды.



Измерение оптической плотности проводят зеленым светофильтром ($\lambda = 515$ нм), используя кювету с толщиной рабочего слоя 2 см. Из найденных величин оптической плотности каждого раствора вычитают оптическую плотность холостого определения.

При визуальном определении интенсивность окраски рассматривают сверху вниз на белом фоне.

Стандартную шкалу готовят из серии образцовых стандартных растворов с содержанием свинца 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мкг. В делительные воронки наливают по 50 мл очищенной дистиллированной воды, добавляют стандартные растворы, соответственно содержанию свинца в образцах стандартных растворов, подкисляют одной каплей HCl (1 : 1), добавляют те же реактивы, что и к исследуемой воде (гидроксиламин и др.), проводят экстракцию дитизоном и реэкстракцию свинца раствором HCl. Переносят солянокислый раствор свинца в пробирки и прибавляют реактивы для колориметрирования. Стандартная шкала сохраняется в течение суток.

При содержании цинка более 0,5 мг/л в исследуемой воде свинец определяют с предварительным выделением свинца из исследуемого раствора путем осаждения его с карбонатом кальция.

Для этого 1000 мл подкисленной исследуемой воды помещают в мерную колбу вместимостью 1 л. Вводят 3 мл 10 %-ного раствора железистосинеродистого калия, дают 10 мин постоять, нейтрализуют 25 %-ным раствором едкого натрия по бумаге конго до перехода фиолетового цвета в красный и хорошо перемешивают воду после каждого добавления щелочи.

В нейтрализованную воду добавляют при помощи измерительного цилиндра 10 мл 1 н раствора углекислого натрия и перемешивают, добавляют 10 мл 1 н раствора хлористого кальция, еще раз перемешивают и оставляют стоять в течение 12 - 18 ч. Иногда осадок углекислого кальция выпадает не сразу. Если осадок не выпадает в течение 30 мин, следует добавить еще 10 мл раствора углекислого натрия, перемешать и оставить стоять 12 - 18 ч. После отстаивания осадок карбоната обычно плотно пристает ко дну и стенкам колбы. На следующий день после осаждения раствор сливают при помощи сифона, следя за тем, чтобы не взмутить осадок. Если осадок не плотно пристал к стенкам и раствор не удается целиком отсифонировать, остаток раствора отфильтровывают через фильтр (белая лента диаметром 5,7 см). Фильтры готовят заранее. Для этого обрабатывают пачку фильтров 2 н раствором соляной кислоты, затем тщательно промывают дистиллированной водой и сушат. Осадок карбонатов на фильтре и в колбе растворяют в 10 мл 2 н раствора соляной кислоты. На этом этапе вода частично освобождается от цинка. Кислый раствор из колбы переносят в делительную воронку, тщательно смывая очищенной дистиллированной водой содержимое колбы и фильтр. К раствору в делительной воронке добавляют 1 мл раствора солянокислого гидроксиламина (для восстановления Mn^{4+} и Fe^{3+}), 1 мл раствора виннокислого калия-натрия и 5 мл 33 %-ного раствора лимоннокислого натрия. Раствор доводят до 100 мл дистиллированной водой. Содержимое воронки перемешивают, прибавляют 2 - 3 капли 0,1 %-ного раствора фенолового красного и по каплям очищенный концентрированный аммиак и продолжают анализ, как описано выше.

3.5. Обработка результатов

Содержание свинца (X), мг/л, определяют по формуле

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

где a - содержание свинца, найденное по шкале стандартных растворов или калибровочному графику, мкг;

V - объем исследуемой воды, взятый на определение, мл.



Допустимое расхождение между повторными определениями - 0,0025 мг/л, если содержание свинца в воде не превышает 0,01 мг/л, при более высокой концентрации свинца в воде - 25 отн. %.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦИНКА ДИТИЗОНЫМ МЕТОДОМ (КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД)

4.1. Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенного в красный цвет соединения цинка с дитизоном с дальнейшим извлечением дитизоната цинка в слой четыреххлористого углерода (при pH 4,5 - 4,8).

Чувствительность метода составляет (объем исследуемой воды 100 мл) - 5 мкг/л.

4.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Посуда мерная стеклянная лабораторная по ГОСТ 1770-74 и ГОСТ 20292-74 вместимостью: пипетки 10 и 100 мл без делений; пипетки 5 и 2 мл с делениями 0,01 и 0,1 мл; бюретки 25 мл; воронка делительная 150 - 200 мл по ГОСТ 8613-75.

Пробирки колориметрические с притертыми пробками по ГОСТ 10515-75.

Цинк металлический по ГОСТ 989-75.

Аммиак водный по ГОСТ 3760-64, 25 %-ный раствор.

Дитизон (дифенилтиокарбазон) по ГОСТ 10165-62.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199-68.

Натрий серноватистоокислый (тиосульфат натрия) по ГОСТ 4215-66.

Кислота уксусная по ГОСТ 61-75.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-67.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.3. Подготовка к анализу

4.3.1. Приготовление основного стандартного раствора цинка

0,100 г чистого металлического цинка растворяют в пробирке 2 мл соляной кислоты (1 : 1), раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят дистиллированной водой до метки. 1 мл раствора содержит 100 мкг Zn^{2+} .

4.3.2. Приготовление рабочего стандартного раствора цинка

Основной раствор разбавляют 1 : 100. 1 мл раствора содержит 1 мкг Zn^{2+} . Необходимо применять свежеприготовленный раствор.

4.3.3. Приготовление 2 н раствора уксуснокислого натрия

68 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 250 мл дистиллированной водой.

4.3.4. Приготовление 2 н раствора уксусной кислоты

30 мл ледяной уксусной кислоты растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 250 мл.

4.3.5. Приготовление буферного раствора (ацетатного)

Смешивают равные объемы 2 н раствора уксуснокислого натрия ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$) и 2 н раствора уксусной кислоты (CH_3COOH) и очищают так же, как и 20 %-ный раствор серноватистоокислого натрия (см. ниже).

4.3.6. Приготовление 0,01 и 0,002 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде CCl_4 .

0,05 г очищенного дитизона помещают в мерную колбу вместимостью 500 мл, растворяют в небольшом количестве CCl_4 . Затем доводят до метки четыреххлористым углеродом и получают 0,01 %-ный раствор. Из 0,01 %-ного раствора готовят 0,002 и 0,001 %-ные растворы. Для этого берут соответственно 20 и 10 мл раствора дитизона и доводят до метки четыреххлористым углеродом в мерной колбе вместимостью 100 мл.

4.3.7. Приготовление 20 %-ного раствора серноватистоокислого натрия



20 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 80 мл дистиллированной воды и очищают взбалтыванием в делительной воронке с 0,01 %-ным раствором дитизона порциями по 5 - 10 мл до тех пор, пока цвет дитизона не перестанет изменяться. Избыток дитизона удаляют встряхиванием раствора с чистым четыреххлористым углеродом порциями по 10 мл до тех пор, пока четыреххлористый углерод не станет бесцветным.

4.4. Проведение анализа

В условиях прописи метода можно определить цинк в количестве от 5 до 50 мкг/л. Если потребуется определить количество цинка, выходящее за указанные пределы, отбирают на определение соответственно большее или меньшее количество воды.

Определению цинка мешает содержание меди более 0,001 мг в исследуемой воде. При содержании меди более 0,001 мг ее связывают в комплекс добавлением серноватистокислового натрия из расчета на каждые 10 мкг меди в исследуемой воде 5 мл 20 %-ного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. При содержании окисного железа более 0,05 мг и закисного 0,03 мг в пробе исследуемой воды необходимо воду предварительно разбавить очищенной дистиллированной водой и затем профильтровать через плотный фильтр, промытый горячей дистиллированной водой.

100 мл исследуемой воды, подкисленной при отборе (если исследуемая вода не была подкислена, ее подкисляют 2 - 3 каплями очищенной HCl (1 : 1)), помещают в делительную воронку вместимостью 150 - 200 мл. Добавляют 5 мл буферного раствора, перемешивают, приливают 1 мл 20 %-ного раствора серноватистокислового натрия и снова перемешивают. Добавляют из бюретки 4 мл 0,002 %-ного рабочего раствора дитизона в четыреххлористом углероде и энергично встряхивают в течение 2 мин. Окраска раствора дитизона в зависимости от содержания цинка изменяется от зеленой до красной. Ставят воронку вертикально в штатив и ожидают расслоения жидкостей. Экстракт дитизоната сливают в колориметрическую пробирку с притертой пробкой. К водному раствору в делительной воронке приливают вновь 2 мл раствора дитизона. Энергично встряхивают в течение 2 мин и после разделения жидкостей сливают слой дитизоната цинка в ту же пробирку.

Перемешивают и сравнивают со стандартной шкалой, приготовленной в тех же условиях.

Для приготовления стандартной шкалы отбирают 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл рабочего стандартного раствора Zn (1 мл раствора содержит 1 мкг Zn^{2+}), доводят объем дистиллированной водой до 100 мл и обрабатывают так же, как исследуемую воду. Образцы шкалы соответственно будут содержать 0,0 - 0,5 - 1,0 - 2,0 - 3,0 - 4,0 - 5,0 мкг Zn^{2+} .

Шкала устойчива в течение трех суток при хранении в темном месте.

Если концентрация цинка в исследуемой воде не превышает 50 мкг/л, весь цинк из исследуемой воды обычно переходит в дитизонат при первом встряхивании. Цвет раствора дитизона при повторном экстрагировании остается зеленым. Если цвет раствора дитизона будет иметь иную окраску, то это значит, что в воде содержится цинка более 50 мкг/л. В этом случае определение повторяют, отбирая для анализа 50 - 25 мл исследуемой воды. При этом количество прибавляемого буферного раствора и серноватистокислового натрия остается прежним. Если необходимо брать еще меньшее количество исследуемой воды, ее нужно разбавлять очищенной дистиллированной водой до объема 25 мл. При малых концентрациях цинка в исследуемой воде (0,5 - 1,0 мкг в исследуемой воде) экстракцию следует производить более разбавленным раствором дитизона (0,001 %). При первой экстракции добавляют 3 мл 0,001 %-ного раствора дитизона, второй раз 1 мл.

Полученные экстракты сливают вместе в пробирку с притертой пробкой и колориметрируют. Стандартную шкалу (0,5 - 1,0 мкг Zn^{2+}) готовят в тех же условиях.

4.5. Обработка результатов

Содержание цинка (X), мг/л, определяют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V \cdot 1000}$$



где a - содержание цинка, найденное по шкале стандартных растворов, мкг;

V - объем исследуемой воды, взятый на определение, мл.

Допустимое расхождение между повторными определениями - 5 мкг/л, если содержание цинка не превышает 20 мкг/л; при более высоких концентрациях - 25 отн. %.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЕБРА ДИТИЗОНЫМ МЕТОДОМ (КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД)

5.1. Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенного в желтый цвет соединения серебра с дитизоном и дальнейшем извлечении дитизоната серебра в слой четыреххлористого углерода при pH 1,5 - 2,0. Колориметрирование производится по способу стандартных серий по смешанной окраске.

Чувствительность метода составляет (объем исследуемой воды 200 мл) 1 мкг/л.

5.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Посуда мерная стеклянная лабораторная по ГОСТ 1770-74 и ГОСТ 20292-74 вместимостью: цилиндры измерительные 10 и 250 мл; пипетки мерные 1 и 5 мл с делениями на 0,01 и 0,1 мл; бюретка 25 мл с притертым краном.

Пробирки колориметрические с притертыми пробками по ГОСТ 10515-75.

Воронки делительные вместимостью 250 - 300 мл по ГОСТ 8613-75.

Капельница по ГОСТ 9876-73.

Аммоний надсернистый (персульфат).

Аммиак водный по ГОСТ 3760-64, 25 %-ный раствор.

Дитизон (дифенилтиокарбазон) по ГОСТ 10165-62.

Кислота азотная по ГОСТ 4461-67.

Кислота аскорбиновая по ГОСТ 4815-54.

Кислота серная по ГОСТ 4204-66.

Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027-67.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277-75.

Трилон Б по ГОСТ 10652-73.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74.

Диэтилдитиокарбамат натрия.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

5.3. Подготовка к анализу

5.3.1. Приготовление основного стандартного раствора азотнокислого серебра

0,157 г AgNO_3 х.ч. растворяют в мерной колбе вместимостью 1 л в небольшом количестве дистиллированной воды, подкисляют 2 - 3 каплями концентрированной азотной кислоты и объем раствора доводят водой до 1 л. 1 мл раствора содержит 100 мкг Ag^+ .

5.3.2. Приготовление рабочего стандартного раствора азотнокислого серебра

Раствор получают путем разбавления основного раствора 1 : 100, последовательно разбавляя в 10 и 100 раз. 1 мл раствора содержит 0,1 мкг Ag^+ .

5.3.3. Приготовление 20 %-ного раствора аскорбиновой кислоты

20 г аскорбиновой кислоты растворяют в 80 мл дистиллированной воды.

5.3.4. Приготовление 0,01 %-ного раствора дитизона

0,05 г очищенного дитизона помещают в мерную колбу вместимостью 500 мл растворяют в небольшом количестве четыреххлористого углерода и после растворения доводят до метки четыреххлористым углеродом.

5.3.5. Приготовление 0,0005 %-ного раствора дитизона

Раствор готовят разбавлением 0,01 %-ного раствора дитизона очищенным четыреххлористым углеродом.

5.3.6. Приготовление 0,2 н раствора трилона Б



36 г двузамещенной натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 л в мерной литровой колбе.

5.3.7. Приготовление 25 %-ного раствора надсернистого аммония

100 г персульфата аммония растворяют в 300 мл дистиллированной воды и очищают. Для этого раствор фильтруют в делительную воронку, в которую предварительно добавлено несколько миллилитров диэтилдитиокарбамата свинца (ДДК), растворенного в четыреххлористом углероде, и энергично встряхивают в течение 1 - 2 мин. Экстрагирование ДДК свинцом повторяют до тех пор, пока органический слой не станет бесцветным.

5.3.8. Приготовление раствора диэтилдитиокарбамата свинца

В 50 - 100 мл дистиллированной воды растворяют 0,10 г $Pb(CH_3COO)_2$, добавляют 0,10 г растворенного в воде диэтилдитиокарбамата натрия. При этом образуется белый осадок ДДК свинца. Раствор с осадком переносят в делительную воронку, прибавляют 250 мл CCl_4 и взбалтывают. Осадок растворяют в CCl_4 . Водный слой отбрасывают, а слой CCl_4 отфильтровывают через сухой фильтр в мерную колбу вместимостью 500 мл. Доводят до метки CCl_4 . Раствор устойчив в течение трех месяцев.

5.4. Проведение анализа

Определению мешают: медь и ртуть. Хлориды в концентрации по 300 мг/л не мешают определению. Влияние меди устраняется связыванием в комплекс с трилоном Б, а ртути (Hg^{2+}) - восстановлением до ртути (Hg^+). В качестве восстановителя используется аскорбиновая кислота. Восстановление протекает в азотнокислой среде. Реакция восстановления (Hg^{2+} в Hg^+) аскорбиновой кислотой протекает во времени. В качестве катализатора применяют серебро (для исследуемой воды используют 0,5 мкг стандартного раствора серебра). Одновалентная ртуть не мешает определению серебра.

В коническую колбу вместимостью 300 мл помещают 200 мл предварительно профильтрованной воды, 10 мл очищенной серной кислоты (1 : 1) и 1 мл 25 %-ного раствора персульфата аммония. Пробу кипятят 10 мин (считая с момента закипания), охлаждают водой и доводят объем пробы в измерительном цилиндре дважды перегнанной дистиллированной водой до объема 200 мл. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 250 - 300 мл, добавляют 5 мл 0,2 н раствора трилона Б, перемешивают и добавляют из бюретки 2 мл 0,0005 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде, энергично встряхивают 1 мин. Окраска дитизона в присутствии серебра изменяется от зеленой до желтой. После отстаивания нижний окрашенный слой дитизоната серебра сливают в колориметрическую пробирку с притертой пробкой, перемешивают и сравнивают интенсивность окраски со шкалой образцов.

Для приготовления шкалы стандартных растворов в измерительные цилиндры вместимостью 250 мл вносят: 0,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10 мл рабочего стандартного раствора азотнокислого серебра и доводят до 200 мл дистиллированной водой. Получают шкалу образцовых растворов с содержанием 0,0 - 0,2 - 0,3 - 0,5 - 0,7 - 1,0 мкг Ag^+ в 200 мл раствора. Растворы переносят в колбы вместимостью по 300 мл. В каждую колбу добавляют по 10 мл серной кислоты (1 : 1) и 1 мл 25 %-ного раствора персульфата аммония. Далее анализ продолжают, как описано выше. Шкала устойчива в течение суток при условии хранения ее в темном месте.

Если исследуемая вода содержит ртуть, то необходимо устранить ее влияние. Для этого в исследуемую воду, перенесенную в делительную воронку после разрушения органических веществ персульфатом аммония, прибавляют 2 капли очищенной азотной кислоты (1 : 1), 0,5 мл азотнокислого серебра, содержащего 1 мкг/мл Ag^+ (катализатор), и 5 мл свежеприготовленного 20 %-ного раствора аскорбиновой кислоты. Раствор перемешивают и оставляют стоять на 20 - 30 мин. Далее анализ продолжают, как описано выше.

При определении результатов введенные в пробу 0,5 мкг серебра вычитают.

5.5. Обработка результатов

Содержание серебра (X), в мг/л определяют по формуле

Документ скачан с портала нормативных документов www.OpenGost.ru



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

где a - содержание серебра, найденное по шкале стандартных растворов, мкг;

V - объем исследуемой воды, взятый для определения, мл.

Допустимое расхождение между повторными определениями - 25 отн. %.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВИНЦА И ЦИНКА В ОДНОЙ ПРОБЕ (ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД)

6.1. Сущность метода

Метод основан на восстановлении ионов свинца и цинка на ртутно-капельном электроде до соответствующего металла. В среде 1 М раствора фосфорной кислоты потенциал полуволны свинца 0,53 В и цинка 1,13 В по отношению к насыщенному каломельному электроду.

Чувствительность метода составляет (объем исследуемой воды 100 мл) - 0,01 мг/л свинца и 0,1 мг/л цинка.

6.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Полярोगраф переменного тока ППТ 1 или вектор-полярोगраф Ц.Л.А.

Баня водяная.

Баня песчаная.

Центрифуга Ц.Л.Н.2 или другого аналогичного типа, обеспечивающая скорость вращения до 5000 об/мин.

Посуда мерная стеклянная лабораторная по ГОСТ 1770-74 и ГОСТ 20292-74 вместимостью: колбы мерные 1000, 500 и 100 мл; пипетки 10, 5, 2 и 1 мл с делениями 0,1; 0,05 и 0,01 мл; цилиндры измерительные 100, 25 и 10 мл.

Пробирки центрифужные вместимостью 10 мл.

Воронки стеклянные по ГОСТ 8613-75.

Пробирки с притертыми пробками по ГОСТ 10515-75.

Стаканы стеклянные лабораторные вместимостью 100 мл по ГОСТ 10394-72.

Капельница стеклянная лабораторная по ГОСТ 9876-73.

Палочки стеклянные.

Кислота азотная по ГОСТ 4461-67.

Кислота серная по ГОСТ 4204-66.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-67.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552-58.

Цинк металлический по ГОСТ 989-75.

Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236-67.

Водорода перекись (пергидроль) по ГОСТ 10929-76.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Все реактивы должны быть квалификации х.ч.

6.3. Подготовка к анализу

6.3.1. Приготовление основного стандартного раствора азотнокислого свинца

1,600 г $Pb(NO_3)_2$ растворяют в дистиллированной воде, содержащей 1 мл концентрированной HNO_3 , и доводят объем дистиллированной водой до 1 л. 1 мл этого раствора содержит 1 мг Pb^{2+} .

6.3.2. Приготовление рабочего стандартного раствора азотнокислого свинца

Раствор готовят в день построения градуировочного графика разбавлением основного стандартного раствора 1 : 1000. В мерную колбу вместимостью 100 мл вносят 10 мл основного стандартного раствора свинца и доводят объем до метки 0,001 н раствором HNO_3 . 1 мл раствора содержит 100 мкг Pb^{2+} . Затем 10 мл рабочего раствора вносят в мерную колбу



вместимостью 1 л и доводят объем 0,001 н раствором HNO_3 до метки. 1 мл раствора содержит 1 мкг Pb^{2+} .

6.3.3. Приготовление основного стандартного раствора цинка

1,000 г металлического цинка растворяют в 7 мл HCl (1 : 1), раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят дистиллированной водой до метки. 1 мл раствора содержит 1 мг Zn^{2+} .

6.3.4. Приготовление рабочего стандартного раствора цинка

Основной раствор разбавляют 1 : 100 в день построения градуировочного графика. В мерную колбу вместимостью 1 л вносят 10 мл основного раствора и доводят до метки 0,001 н раствором HCl , 1 мл раствора содержит 10 мкг Zn^{2+} .

6.3.5. Приготовление 0,001 н раствора азотной кислоты

Раствор готовят из фиксаналя соответствующим разбавлением дистиллированной водой.

6.3.6. Приготовление 0,001 н раствора соляной кислоты

Раствор готовят из фиксаналя соответствующим разбавлением дистиллированной водой.

6.3.7. Приготовление 1 М раствора ортофосфорной кислоты.

65,4 мл 87 %-ной ортофосфорной кислоты (плотностью 1,72 г/см³) вносят в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют объем дистиллированной водой до метки.

6.4. Проведение анализа

В среде 1 М раствора ортофосфорной кислоты потенциал полувольты свинца 0,53 В и цинка 1,13 В по отношению к насыщенному каломельному электроду.

Определению свинца мешает олово (Sn^{2+}) в концентрации, превышающей в 1000 раз содержание свинца в исследуемой воде. Определению цинка мешает никель в концентрации, превышающей в 10 раз содержание цинка в пробе. Обычно эти концентрации олова и никеля в питьевой воде не встречаются.

Для определения отбирают 100 мл исследуемой воды, подкисленной при отборе воды (если исследуемая вода не была подкислена, ее подкисляют 0,5 мл концентрированной HCl), помещают в химический стакан и выпаривают на водяной бане. Сухой остаток минерализуют на песчаной бане. Для этого к сухому остатку добавляют 0,5 мл концентрированной серной кислоты и по каплям 2 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают досуха. Затем добавляют 0,5 мл перекиси водорода и 1 мл концентрированной соляной кислоты и вновь выпаривают на водяной бане. Для удаления остаточного количества кислоты сухой остаток дважды обрабатывают дистиллированной водой (порциями примерно 10 мл) с последующим выпариванием до сухого остатка.

После такой обработки сухой остаток количественно растворяют в 10 мл 1 М раствора ортофосфорной кислоты (фона) и переносят в центрифужную пробирку. Раствор центрифугируют 2 - 3 мин, при скорости вращения 3000 об/мин, удаляют кислород продуванием азотом и полярографируют при выбранных условиях, найденных при построении градуировочного графика. По полученной высоте полярографической волны, в миллиметрах, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию свинца и цинка, в микрограммах, в пробе.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 мл наливают рабочий стандартный раствор свинца с содержанием в 1 мл раствора 1 мкг свинца и цинка с содержанием в 1 мл раствора 10 мкг цинка в следующих количествах: 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10 мл. Затем все колбы доливают до метки дистиллированной водой. Получают стандартную шкалу с содержанием 0,0 - 1,0 - 2,0 - 4,0 - 6,0 - 8,0 - 10 мкг Pb^{2+} и 0,0 - 10 - 20 - 40 - 60 - 80 - 100 мкг Zn^{2+} . Обрабатывают образцовые растворы так же, как исследуемую воду. По полученным данным высот полярографических волн строят градуировочный график зависимости высоты полярографической волны от концентрации в мкг Pb^{2+} и Zn^{2+} .

Выявление условий полярографирования.



В зависимости от периода капания ртути и количества электронов, восстанавливающихся на ртутно-капельном электроде, выбирают условия полярографирования: чувствительность, амплитуду, скорость изменения напряжения и период задержки.

Начальное напряжение для свинца - 0,4 В, для цинка - 0,9 В.

При построении градуировочного графика и исследовании проб воды необходимо контролировать период капания ртути и соблюдать одинаковые условия полярографирования.

6.5. Обработка результатов

Содержание свинца (X) мг/л и цинка (X_1) мг/л определяют по формуле

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

$$X_1 = \frac{a \cdot 1000}{V \cdot 1000},$$

где a - содержание свинца или цинка, найденное по градуировочному графику, мкг;

V - объем исследуемой воды, взятой для определения, мл.

Допустимое расхождение между повторными определениями - 10 отн. %.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Методы отбора проб
2. Общие требования к подготовке посуды и реактивов к колориметрическим методам определения свинца, цинка и серебра
3. Определение содержания свинца плюмбоновым методом (колориметрический метод)
4. Определение содержания цинка дитизоновым методом (колориметрический метод)
5. Определение содержания серебра дитизоновым методом (колориметрический метод)
6. Определение содержания свинца и цинка в одной пробе (полярографический метод) 12