



НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

ЯКІСТЬ ВОДИ

**Визначення мікроелементів методом
атомно-абсорбційної спектроскопії
з графітовою пічкою
(ISO 15586:2003, IDT)**

ДСТУ ISO 15586:2012

Видання офіційне

БЗ № 1–2013/101

Київ
МІНЕКОНОМРОЗВИТКУ УКРАЇНИ
2013

ПЕРЕДМОВА

1 ВНЕСЕНО: Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України

ПЕРЕКЛАД І НАУКОВО-ТЕХНІЧНЕ РЕДАГУВАННЯ: **В. Демченко**, канд. хім. наук; **Г. Терлецька**, канд. хім. наук; **В. Гончарук**, д-р хім. наук (науковий керівник)

2 НАДАНО ЧИННОСТІ: наказ Мінекономрозвитку України від 28 листопада 2012 р. № 1358 з 2013–03–01

3 Національний стандарт відповідає ISO 15586:2003 Water quality — Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace (Якість води. Визначання мікроелементів методом атомно-абсорбційної спектроскопії з графітовою пічкою)

Ступінь відповідності — ідентичний (IDT)

Переклад з англійської (en)

4 УВЕДЕНО ВПЕРШЕ

Право власності на цей документ належить державі.
Відтворювати, тиражувати та розповсюджувати його повністю чи частково
на будь-яких носіях інформації без офіційного дозволу заборонено.
Стосовно врегулювання прав власності треба звертатися до Мінекономрозвитку України

Мінекономрозвитку України, 2013

ЗМІСТ

	с.
Національний вступ	IV
1 Сфера застосування	1
2 Нормативні посилання	1
3 Суть методу	3
4 Вплив сторонніх чинників	3
5 Реактиви	3
6 Апаратура	5
7 Відбирання проб та попереднє готування	7
8 Хімічна модифікація	8
9 Визначення	9
10 Калібрування	9
11 Розрахування	11
12 Точність	12
13 Протокол випробування	15
Додаток А Готування стандартних розчинів елементів, 1 000 мг/дм ³	16
Додаток В Розкладання зразків донних відкладів	17
Додаток С Приклади інструментальних параметрів	19
Бібліографія	19

НАЦІОНАЛЬНИЙ ВСТУП

Цей стандарт є тотожний переклад ISO 15586:2003 Water quality — Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace (Якість води. Визначення мікроелементів методом атомно-абсорбційної спектроскопії з графітовою пічкою).

Відповідальний за цей стандарт — Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України.

Стандарт містить вимоги, що відповідають чинному законодавству України.

Стандарт не скасовує і не замінює будь-яких державних стандартів.

До стандарту внесено такі редакційні зміни:

- вираз «цей міжнародний стандарт» замінено на «цей стандарт»;
- до розділу 2 «Нормативні посилання» подано «Національне пояснення» щодо перекладу назв стандартів українською мовою, які в тексті стандарту виділено рамкою;
- структурні елементи цього стандарту: «Титульний аркуш», «Передмову», «Зміст», «Національний вступ» — оформлено згідно з вимогами національної стандартизації України;
- позначки одиниць фізичних величин у цьому стандарті відповідають вимогам серії стандартів ДСТУ 3651–97 «Метрологія. Одиниці фізичних величин»: pg — пг ; g — г ; $\mu\text{g/l}$ — мкг/дм^3 ; mg/l — мг/дм^3 ; g/l — г/дм^3 ; kg/l — кг/дм^3 ; mol/l — моль/дм^3 ; ml — см^3 ; μl — мкл ; μm — мкм ; kPa — кПа , mg/kg — мг/кг .

Копії нормативних документів, на які є посилання у цьому стандарті, можна отримати в Головному фонді нормативних документів.

НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

ЯКІСТЬ ВОДИ

Визначення мікроелементів методом атомно-абсорбційної
спектрометрії з графітовою пічкою

КАЧЕСТВО ВОДЫ

Определение микроэлементов методом атомно-абсорбционной
спектрометрии с графитовой печкой

WATER QUALITY

Determination of trace elements using atomic
absorption spectrometry with graphite furnace

Чинний від 2013–03–01

ЗАСТОРОГА! Особи, що використовують цей стандарт, повинні бути знайомі зі звичайною лабораторною практикою. Цей стандарт не розглядає всіх питань та проблем техніки безпеки, що можуть виникати у зв'язку із застосуванням стандарту. Користувач відповідає за відповідне убезпечення та захист здоров'я згідно з чинними національними нормативними документами.

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Цей стандарт поширюється на принципи та процедури визначення мікрокількості таких елементів: Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V та Zn у поверхневих водах, ґрунтових водах, питній воді, стічних водах та донних відкладах методом атомно-абсорбційної спектрометрії з електротермічною атомізацією в графітових пічках. Цей метод застосовують для визначення низьких концентрацій елементів.

Національна примітка

В Україні разом з виразом «...графітова пічка» використовують вираз «...графітова кювета або електротермічний атомізатор».

Межа визначення за цим методом для кожного елемента залежить від матриці зразка, інструмента, типу розпилювача, а також від застосування хімічних модифікаторів. Для зразків води зі звичайною матрицею (наприклад, низька концентрація розчинних речовин та частинок) межа визначення за цим методом буде близькою до межі визначення приладу. Значення мінімальних меж чутливості для зразка об'ємом 20 мкл зазначено у таблиці 1.

2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У наведених нижче стандартах зазначено положення, які через посилання в цьому тексті становлять положення цього стандарту. У разі датованих посилань застосовують тільки наведені видання. У разі недатованих посилань треба користуватися останнім виданням нормативних документів (разом зі змінами).

ISO 3696:1987 Water for analytical laboratory use — Specification and test methods

ISO 5667-1 Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes

ISO 5667-2 Water quality — Sampling — Part 2: Guidance on sampling techniques

ISO 5667-3 Water quality — Sampling — Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples

ISO 5667-4 Water quality — Sampling — Part 4: Guidance on sampling from lakes, natural and man-made

ISO 5667-5 Water quality — Sampling — Part 5: Guidance on sampling of drinking water and water used for food and beverage processing

ISO 5667-6 Water quality — Sampling — Part 6: Guidance on sampling of rivers and streams

ISO 5667-10 Water quality — Sampling — Part 10: Guidance on sampling of waste waters

ISO 5667-11 Water quality — Sampling — Part 11: Guidance on sampling of groundwaters

ISO 5667-15 Water quality — Sampling — Part 15: Guidance on preservation and handling of sludge and sediment samples

ISO 15587-1 Water quality — Digestion for the determination of elements in water — Part 1: Aqua regia digestion

ISO 15587-2 Water quality — Digestion for the determination of elements in water — Part 2: Nitric acid digestion.

НАЦІОНАЛЬНЕ ПОЯСНЕННЯ

ISO 3696 Вода для застосування в лабораторіях. Вимоги та методи перевіряння

ISO 5667-1 Якість води. Відбирання проб. Частина 1. Настанови щодо основних положень програм відбирання проб

ISO 5667-2 Якість води. Відбирання проб. Частина 2. Настанови щодо методів відбирання проб

ISO 5667-3 Якість води. Відбирання проб. Частина 3. Настанови щодо зберігання проб та поводження з ними

ISO 5667-4 Якість води. Відбирання проб. Частина 4. Настанови щодо відбирання проб з природних та штучних озер

ISO 5667-5 Якість води. Відбирання проб. Частина 5. Настанови щодо відбирання проб питної води та води, яку використовують для харчових процесів та виготовлення напоїв

ISO 5667-6 Якість води. Відбирання проб. Частина 6. Настанови щодо відбирання проб води з річок та інших водотоків

ISO 5667-10 Якість води. Відбирання проб. Частина 10. Настанови щодо відбирання проб зі стічних вод

ISO 5667-11 Якість води. Відбирання проб. Частина 11. Настанови щодо відбирання проб з підземних вод

ISO 5667-15 Якість води. Відбирання проб. Частина 15. Настанови щодо відбирання і зберігання зразків донних відкладів

ISO 15587-1 Якість води. Розкладання для визначення елементів у воді. Частина 1. Розкладання царською водкою

ISO 15587-2 Якість води. Розкладання для визначення елементів у воді. Частина 2. Розкладання азотною кислотою.

Таблиця 1 — Приблизні характеристичні маси, межі чутливості приладів та оптимальні робочі діапазони для зразків води об'ємом 20 мкл

Елемент	Характеристична маса m_0^a , г	Межа чутливості ^b , мкг/дм ³	Оптимальний робочий діапазон ^c , мкг/дм ³
Ag	1,5	0,2	1—10
Al	10	1	6—60
As	15	1	10—100
Cd	0,7	0,1	0,4—4
Co	10	1	6—60
Cr	3	0,5	2—20
Cu	5 ^d	0,5	3—30
Fe	5	1	3—30

Кінець таблиці 1

Елемент	Характеристична маса m_0^a , пг	Межа чутливості ^b , мкг/дм ³	Оптимальний робочий діапазон ^c , мкг/дм ³
Mn	2,5	0,5	1,5—15
Mo	10	1	6—60
Ni	13	1	7—70
Pb	15	1	10—100
Sb	20	1	10—100
Se	25	2	15—150
Tl	10 ^d	1	6—60
V	35	2	20—200
Zn	0,8	0,5	0,5—5

^a Характеристична маса (m_0) елемента — це маса в пікограмах, що відповідає значенню сигналу 0,0044 s, під час визначання інтегральної абсорбції (площа піка).

^b Межу детектування обчислено як потрійний (3 σ) стандартний відхил під час вимірювання холостого розчину.

^c Оптимальний робочий діапазон визначено як інтервал концентрацій, для яких значення інтегрального поглинання змінюється від 0,05 s до 0,5 s.

^d У разі використання ефекту Зеемана для корегування фону значення m_0 буде вище.

3 СУТЬ МЕТОДУ

Проби води консервують оброблянням кислотою або фільтруванням з подальшим додаванням кислоти, або мінералізацією.

Національна примітка

В Україні терміну «digested, en» відповідають терміни «мінералізований», «оброблений кислотою або сумішшю кислот».

Зразки донних відкладів розкладають. Малі аліквоти проби вводять у графітову пічку (атомізатор) атомно-абсорбційного спектрометра. Пічку нагрівають електрикою і під впливом поступового підвищення температури зразок висушується, піролізується та атомізується. Атомно-абсорбційна спектрометрія базується на можливості вільних атомів поглинати світло. Джерело світла випромінює світло, характерне для певного елемента (або елементів). Коли пучок променів проходить через атомну хмару в нагрітій графітовій кюветі, світло вибірково поглинають атоми вибраного елемента (елементів). Зниження інтенсивності світла вимірюють детектором за специфічної довжини хвилі. Концентрацію елемента в зразку визначають порівнянням абсорбції зразка з абсорбцією калібрувального розчину. За необхідності завадний вплив можна усунути додаванням модифікатора матриці в зразок до аналізування або калібрування методом стандартних добавок.

Результати подають як масу елемента (у мікрограмах, мкг, або у міліграмах, мг) на 1 л води або на 1 кг сухого матеріалу в донних відкладах.

4 ВПЛИВ СТОРОННІХ ЧИННИКІВ

Деякі зразки розчинів, особливо стічних вод та донних відкладів, можуть містити велику кількість речовин, що може вплинути на результат аналізу. Висока концентрація хлориду може спричинити занижені результати, оскільки летючість багатьох елементів підвищується, речовину, яку визначають, можна втратити на стадії піролізу. Матричний ефект можна повністю або частково подолати оптимізацією температурних програм, застосуванням пічок та платформ з піролітичним покриттям, застосуванням хімічних модифікаторів, методу стандартних добавок та корекції фону.

5 РЕАКТИВИ

Для попереднього оброблення зразків та готування розчину використовують хімічні реактиви та розчини лише найвищої якості, якщо не зазначено інше.

5.1 Вода, клас 1, як зазначено в ISO 3696:1987 ($\leq 0,01$ мС/м), або краща

Використовують цю воду для готування всіх розчинів. Треба перевіряти якість води перед застосуванням.

Національна примітка
В Україні чинний ДСТУ ISO 3696–2003.

5.2 Азотна кислота концентрована, $c(\text{HNO}_3) \approx 14,4$ моль/дм³, $\rho = 1,4$ кг/дм³ (65 %)

Якщо концентрована азотна кислота містить значну кількість металів, її потрібно очистити дистиляцією під час кип'ятіння в кварцовому апараті. Дистиляцію треба проводити у витяжній шафі.

Можна застосовувати також азотну кислоту з такими характеристиками: $\rho = 1,40$ кг/дм³ (65 %) та $\rho = 1,42$ кг/дм³ (69 %). Обидві концентрації підходять для використання в цьому методі, забезпечуючи мінімальний вміст металів.

5.3 Азотна кислота, $c(\text{HNO}_3) \approx 7$ моль/дм³

Помішуючи, додають один об'єм концентрованої азотної кислоти (5.2) в один об'єм води (5.1).

5.4 Азотна кислота, $c(\text{HNO}_3) \approx 1$ моль/дм³

До води (5.1), приблизно 500 см³, додають 70 см³ концентрованої азотної кислоти (5.2) і розводять водою (5.1) до 1 000 см³.

5.5 Азотна кислота, $c(\text{HNO}_3) \approx 0,1$ моль/дм³

До води (5.1), приблизно 500 см³, додають 7 см³ концентрованої азотної кислоти (5.2) і розводять водою (5.1) до 1 000 см³.

5.6 Соляна кислота, концентрована, $c(\text{HCl}) = 12,1$ моль/дм³, $\rho \approx 1,19$ кг/дм³ (37 %)

Якщо концентрована соляна кислота містить значну кількість елементів, які визначають, її потрібно очистити, наприклад, дистиляцією під час кип'ятіння в кварцовому апараті. Дистиляцію треба проводити у витяжній шафі.

5.7 Соляна кислота, $c(\text{HCl}) \approx 6$ моль/дм³

Помішуючи, додають один об'єм концентрованої соляної кислоти (5.6) в один об'єм води (5.1).

5.8 Соляна кислота, $c(\text{HCl}) \approx 1$ моль/дм³

До води (5.1), приблизно 500 см³, додають 83 см³ концентрованої хлористоводневої кислоти (5.6) і розводять водою (5.1) до 1 000 см³.

5.9 Стандартні розчини елементів, $c = 1\,000$ мг/дм³

Стандартні розчини (стандартні зразки складу водних розчинів елементів) можна придбати в комерційних установах.

Національна примітка
В Україні для калібрування атомно-абсорбційних спектрофотометрів виробляють стандартні зразки розчинів іонів індивідуальних металів та їх сумішей — міждержавні стандартні зразки згідно з чинним нормативним документом.

Процедури для готування стандартних розчинів з металів або солей металів описано в додатку А. Розчини не втрачають своїх характеристик протягом приблизно року або відповідно до рекомендацій виробника.

5.10 Стандартний розчин елементів, $c = 10$ мг/дм³

Піпеткою додають 1 000 мкл стандартного розчину (5.9) у колбу об'ємом 100 см³, додають 0,5 см³ концентрованої азотної кислоти (5.2), і доводять водою (5.1) до об'єму колби.

Зберігати цей розчин можна протягом 6 місяців.

5.11 Стандартний розчин, $c = 1$ мг/дм³

Піпеткою додають 100 мкл стандартного розчину (5.9) у колбу об'ємом 100 см³, доливають 0,5 см³ концентрованої азотної кислоти (5.2) і доводять водою (5.1) до об'єму колби.

Зберігати цей розчин можна протягом шести місяців.

5.12 Стандартний розчин, $\rho = 100$ мкг/дм³

Піпеткою додають 1 000 мкл стандартного розчину (5.10) у колбу об'ємом 100 см³, доливають 0,5 см³ концентрованої азотної кислоти (5.2) і доводять водою (5.1) до об'єму колби.

Зберігати цей розчин можна протягом одного місяця.

5.13 Калібрувальні розчини

Готують калібрувальні розчини зі стандартних розчинів (від 5.10 до 5.12).

Для прикладу можна застосувати наведену нижче процедуру.

Для готування серії калібрувальних розчинів, що містять 2 мкг/дм³; 4 мкг/дм³; 6 мкг/дм³; 8 мкг/дм³ та 10 мкг/дм³ елемента, який визначають, піпеткою відбирають по 200 мкл, 400 мкл, 600 мкл, 800 мкл та 1 000 мкл стандартних розчинів з концентрацією 1 мкг/дм³ (5.11) у мірні колби місткістю 100 см³. Додають таку саму кількість кислоти до калібрувальних розчинів, як і до зразків. Охолоджують за необхідності та доводять водою (5.1) до позначки на колбі.

Калібрувальні розчини з концентрацією, меншою ніж 1 мкг/дм³, не можна використовувати довше, ніж один місяць, а розчини з концентрацією, меншою ніж 100 мкг/дм³, не можна використовувати довше, ніж один день.

5.14 Холоста проба

Готують холосту пробу так само, як звичайний калібрувальний розчин, але без додавання стандартних розчинів елементів. Використовують колбу місткістю 100 см³. Додають таку саму кількість кислоти до нульового розчину, як і до проби.

Охолоджують за необхідності та доводять водою (5.1) до об'єму колби.

5.15 Модифікатор нітрат паладію/нітрат магнію

Придбати розчин Pd(NO₃)₂ (10 г/дм³) можна в комерційних установах. Розчиняють 0,259 г Mg(NO₃)₂ · 6H₂O в 100 см³ води (5.1). Змішують розчин нітрату паладію з удвічі більшою кількістю розчину нітрату магнію. 10 мкл змішаного розчину дорівнює 15 мкг Pd та 10 мкг Mg(NO₃)₂. Придбати розчин також можна в комерційних установах.

Щомісяця готують новий розчин.

5.16 Модифікатор нітрат магнію

Розчиняють 0,865 г Mg(NO₃)₂ · 6H₂O в 100 см³ води (5.1). 10 мкл цього розчину дорівнює 50 мкг Mg(NO₃)₂.

5.17 Модифікатор дигідрофосфат амонію

Розчиняють 2,0 г NH₄H₂PO₄ в 100 см³ води (5.1). 10 мкл цього розчину дорівнює 200 мкг NH₄H₂PO₄.

5.18 Модифікатор дигідрофосфату амонію/нітрату магнію

Розчиняють 2,0 г NH₄H₂PO₄ та 0,173 г Mg(NO₃)₂ · 6H₂O в 100 см³ води (5.1). 10 мкл цього розчину дорівнює 200 мкг NH₄H₂PO₄ та 10 мкг Mg(NO₃)₂.

5.19 Модифікатор нікель

Розчиняють 0,200 г нікелевого порошку в 1 см³ концентрованої азотної кислоти (5.2) та розводять водою (5.1) до 100 см³. 10 мкл цього розчину дорівнює 20 мкг Ni. Розчини Ni(NO₃)₂ також можна придбати в комерційних структурах.

5.20 Газ-носій та захисний газ, аргон (Ar) (> 99,99 %).**6 АПАРАТУРА**

Наведена нижче процедура миття — це необхідний абсолютний мінімум для скляного та пластикового посуду, якщо не передбачено інше.

а) Перед застосуванням намочують обладнання щонайменше на один день в азотній кислоті, $c \approx 1$ моль/дм³ (5.4) або в хлористоводневій кислоті, $c \approx 1$ моль/дм³ (5.8).

б) Промивають водою (5.1) щонайменше тричі.

Виймають поліамідні частини обладнання (наприклад, болти та гайки в обладнанні для відбирання зразків) перед тим, як занурювати обладнання в кислоту.

Вживають необхідних запобіжних заходів, оскільки обладнання, що використовували один раз для зразків з високою концентрацією металів, не можна в майбутньому застосовувати для зразків, що містять мікрокількості елементів.

6.1 Місткості для зразків води — пляшки, виготовлені з поліпропілену, поліетилену або з фторопласту (ПТФЕ)

Матеріали, з яких виготовлено пляшки та кришки, не повинні містити або виділяти будь-яких елементів, які визначають, і бажано, щоб вони були виготовлені з безбарвних матеріалів.

Для визначення ультрамалих концентрацій ($< 0,1$ мкг/дм³) необхідно чітко дотримуватися ретельної процедури миття, як зазначено нижче:

а) Нові пляшки вимивають ацетоном для того, щоб змити можливі залишки жирів. Як альтернативу можна застосувати відповідний порошок.

б) Змивають водою (5.1).

с) Замочують у соляній кислоті, $c \approx 6$ моль/дм³ (5.7), протягом тижня або за температури від 45 °С до 50 °С протягом 24 год.

д) Змивають водою (5.1).

е) Замочують в азотній кислоті, $c \approx 7$ моль/дм³ (5.3), протягом тижня або за температури від 45 °С до 50 °С протягом 24 год.

ф) Змивають водою (5.1) та передають у чисту лабораторію.

г) Замочують в азотній кислоті, $c \approx 0,1$ моль/дм³ (5.5), протягом тижня, щоб пляшки відповідали матрицям, які використовують.

h) Змивають кілька разів водою (5.1).

і) За необхідності просушують під профільтованим повітрям (чистий стіл).

j) Зберігають чисті пляшки у закритих пластикових сумках.

Якщо немає необхідності застосовувати етап с) і етап е) разом, тоді одну із зазначених кислот можна вилучити. У цьому випадку соляна кислота є ефективнішою для поліетилену та поліпропілену, а для скла та ПТФЕ рекомендуємо азотну кислоту.

6.2 Місткості для донних відкладів — це пластмасові або скляні посудини з широким горлом

Для миття цих місткостей можливо не потрібно застосовувати кислоти, а достатньо вимити місткості порошком та змити його деіонізованою водою (5.1).

6.3 Обладнання для фільтрування, виготовлене зі скла або пластика без використання металевих деталей, має бути вимитим, як зазначено у загальних рекомендаціях з миття у розділі 6

6.4 Фільтри, мембранні або капілярні, з номінальною шириною пор 0,45 мкм та 0,4 мкм, відповідно

Матеріали не повинні адсорбувати або виділяти аналіти. Промивають фільтри в азотній кислоті, $c \approx 0,1$ моль/дм³ (5.5), після чого кілька разів обполіскують водою (5.1).

6.5 Агатова ступка, для подрібнення донних відкладів

6.6 Піпетки, об'ємом від 100 мкл до 1000 мкл

Бажано, щоб піпетки було зроблено з безбарвного пластику, який не містить та не випускає у розчин будь-яких елементів, які визначають. Важливо перевірити, чи піпетки не забруднюють зразків. Завжди безпосередньо перед використанням піпетки обов'язково обполіскують розчином, який будуть аналізувати.

Залежно від концентраційних рівнів, які будуть визначати, нові піпетки та піпетки, що вже використано, можна помити розведеною кислотою. Наприклад, їх можна мити азотною кислотою, $c \approx 1$ моль/дм³ (5.4), та обполіскуювати водою (5.1).

6.7 Атомно-абсорбційний спектрометр, обладнаний графітовою пічкою й системою корекції фону та необхідними лампами з порожнистими катодами

Як варіант можна застосовувати безелектродні газорозрядні лампи.

Необхідно, щоб над пічкою було встановлено витяжну вентиляційну систему, що буде усувати будь-які випаровування та дим, які можуть бути шкідливими.

6.8 Автосамплер, можна використовувати для того, щоб поліпшити точність визначення

Залежно від рівнів концентрацій, які будуть визначати, нові чашечки автосамплера можна помити розведеною кислотою. Чашечки, що вже використовували, завжди потрібно мити кислотою. Наприклад, посудину вимивають азотною кислотою, $c \approx 1$ моль/дм³ (5.4), та обполіскують водою (5.1). Якщо зазначену посудину будуть використовувати для визначення ультрамалих кількостей

(< 0,1 мкг/дм³), то будуть необхідні додаткові заходи щодо миття перед використанням. Для цього наповнюють посудину кислотою такої самої концентрації, як у зразках, які будуть аналізувати. Залишають їх не менше ніж на 2 год. Кілька разів промивають водою (5.1).

6.9 Графітові трубки з платформою та піролітичним покриттям переважно застосовують для легколетких та середньоюлетких елементів, тоді як нелеткі елементи атомізують зі стінок (без платформи)

Для досягнення задовільних результатів потрібно дотримуватися рекомендацій виробника щодо використання графітових трубок та платформ.

7 ВІДБИРАННЯ ПРОБ ТА ПОПЕРЕДНЄ ГОТУВАННЯ

7.1 Відбирання проб

Проби відбирають відповідно до положень ISO 5667-1, ISO 5667-2, ISO 5667-3, ISO 5667-4, ISO 5667-5, ISO 5667-6, ISO 5667-10, ISO 5667-11 та ISO 5667-15.

Обладнання для відбирання зразків води має бути розроблено так, щоб зразки не взаємодіяли з частинами обладнання, виготовленими з металу. Обладнання має бути виготовлено з пластику, який не випускає жодних елементів, що їх визначають, у зразок води, а також має підходити для миття в розведеній хлористоводневій кислоті.

7.2 Попереднє готування проб води

7.2.1 Загальні положення

Готування та аналізування проб з особливо низькою концентрацією елементів мають проводити в умовах «чистої лабораторії». Технічні умови «чистої лабораторії» вимагають оснащення лабораторії фільтрованим повітрям, а проби мають бути весь час захищені від забруднень, що потрапляють з різних джерел. У деяких випадках як варіант можна застосовувати «чисті лабораторні столи» з ламінарним потоком під слабким тиском.

Мікроелементи в зразках води аналізують в одній або кількох з таких фракцій:

а) Консервування проб додаванням кислоти (нефільтрована проба). Консервують проби, додавши до них азотну кислоту. Частинки мають осісти до початку аналізування.

б) Фільтрування (розчинювання). Зразки фільтрують через мембранний або капілярний фільтр та консервують фільтрат, додавши до нього азотну кислоту.

с) Розкладання кислотою. Розкладають законсервовані зразки азотною кислотою або царською водкою.

Підготовані проби води зберігають у прохолодному приміщенні відповідно до ISO 5667-3 до аналізування (від 1 °C до 5 °C).

7.2.2 Фільтрування

Фільтрувати проби необхідно в тому разі, якщо аналізуватимуть розчинні форми мікроелементів. Зразки треба профільтрувати відразу після відбирання та безпосередньо перед консервуванням. Не можна використовувати обладнання, де зразки можуть взаємодіяти з металевими елементами. Для зменшення ризику забруднення зразків рекомендовано надавати перевагу фільтрації під тиском перед вакуумним фільтруванням.

Готують хоча б один тестовий холостий розчин фільтруванням (та консервуванням) води (5.1) у такий самий спосіб, як і проби, які аналізують.

7.2.3 Консервування

Консервують проби води згідно з ISO 5667-3. Для забезпечення у зразках pH < 2 додають 0,5 см³ концентрованої азотної кислоти (5.2) на 100 см³ зразка. Для консервування проб води з високою лужністю можливо потрібно додавати більше кислоти. Важливо додавати відповідну кислоту до зразка, щоб не втратити елементи через адсорбційний ефект. Фіксують кількість доданої кислоти.

Зразки бажано консервувати в чистій атмосфері для уникнення ризиків забруднення. Для холостих розчинів реагентів готують воду (5.1) так само, як і тестові проби.

7.2.4 Розкладання проб води

Методи розкладання води царською водкою (aqua regia, ep) та азотною кислотою зазначено в ISO 15587-1 та ISO 15587-2, відповідно. Оскільки хлорид може спричинити вплив сторонніх чинників під час аналізування в графітових кюветах, то рекомендовано проводити розкладання

азотною кислотою. Для деяких елементів (наприклад, Sb у цьому стандарті) азотна кислота не підходить, і для них потрібно використовувати царську водку.

Готують хоча б один холостий розчин обробленням води (5.1) так само, як і проби, які аналізують.

Перед аналізуванням оброблені проби доводять водою (5.1) до певного об'єму.

7.3 Попереднє готування проб донних відкладів

7.3.1 Зберігання проб донних відкладів

Після відбирання проби зберігають у контейнерах (6.2) у холодильнику або замороженими до наступного оброблення (ISO 5667-15).

Якщо аналізувати сухий зразок, то бажано провести сухе заморожування проби або як альтернативний варіант висушити пробу за температури 105 °C протягом 24 год. Розтирають суху пробу в агатовій ступці (6.5), доводять до однорідної консистенції та за необхідності просіюють.

Сухі донні відклади є гігроскопічними і абсорбуватимуть вологу під час зберігання. Зразки, охолоджені сухими, містять кілька відсотків вологи. Перед розчиненням та аналізуванням необхідно перевірити вміст води висушуванням допоміжного зразка за температури 105 °C.

7.3.2 Розкладання проб донних відкладів

Див. додаток В.

8 ХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ

Хімічні модифікатори використовують для пригнічення спектральних та/або неспектральних впливів сторонніх чинників у зразках (матричний ефект).

Вимірювання зразка з додаванням та без додавання елемента, який визначають, та порівняння відкриваності (recovery) елемента за калібрувальним стандартним розчином, часто дає змогу виявити неспектральний вплив сторонніх чинників. Щоб переконатися, що модифікація працює, аналогічну процедуру повторюють з додаванням вибраного хімічного модифікатора.

У цілому мета хімічної модифікації полягає в тому, щоб створити достатньо високу температуру піролізу для видалення основної частини супутніх речовин перед стадією атомізації. Комбінацію Pd та $Mg(NO_3)_2$ вважають «універсальним» модифікатором, який використовують для ряду елементів. Комбінацію Pd з відновлювальним агентом, наприклад, з аскорбіновою кислотою, іноді використовують замість Pd/ $Mg(NO_3)_2$. Фонова абсорбція має тенденцію до високих показників з $Mg(NO_3)_2$. Можуть застосовувати й інші модифікатори. Деякі з них (наприклад, ті, що містять Ni) можуть бути непридатними для використання, оскільки містять елементи, які часто визначають за допомогою того самого обладнання, а це може спричинити забруднення кювет. У таблиці 2 подано деякі рекомендації щодо хімічних модифікаторів для елементів з цього стандарту. Інші модифікатори можна застосовувати в тому разі, якщо вони дають відтворювані результати.

Якщо використовують хімічні модифікатори, їх додають як у випробувані зразки, так і в холості проби, розчини реагентів, і в нульові випробувані розчини, і в калібрувальні розчини, і в нульові калібрувальні розчини. Для отримання рекомендованих величин з таблиці 2, додають 10 мкл розчину модифікатора. Бажано вводити розчин модифікатора автосамплером безпосередньо в атомізатор після того, як введено зразок.

Таблиця 2 — Рекомендовані хімічні модифікатори

Елемент	Хімічні модифікатори (5.15—5.19)	Кількість, мкл*
Ag	Pd + $Mg(NO_3)_2$ або $NH_4H_2PO_4$	15 + 10 200
Al	Pd + $Mg(NO_3)_2$ або $Mg(NO_3)_2$	15 + 10 50
As	Pd + $Mg(NO_3)_2$ або Ni (як нітрат)	15 + 10 20
Cd	Pd + $Mg(NO_3)_2$ або $NH_4H_2PO_4$ + $Mg(NO_3)_2$	15 + 10 200 + 10

Кінець таблиці 2

Елемент	Хімічні модифікатори (5.15—5.19)	Кількість, мкг ^a
Co	Mg(NO ₃) ₂	50
Cr	Mg(NO ₃) ₂	50
Cu	Pd + Mg(NO ₃) ₂	15 + 10
Fe	Mg(NO ₃) ₂	50
Mn	Pd + Mg(NO ₃) ₂ або Mg(NO ₃) ₂	15 + 10 50
Mo	Не потребує модифікаторів	—
Ni	Mg(NO ₃) ₂	50
Pb	Pd + Mg(NO ₃) ₂ або NH ₄ H ₂ PO ₄ + Mg(NO ₃) ₂	15 + 10 200 + 10
Sb	Pd + Mg(NO ₃) ₂ або Ni (як нітрат)	15 + 10 20
Se	Pd + Mg(NO ₃) ₂ або Ni (як нітрат)	15 + 10 20
Tl	Pd + Mg(NO ₃) ₂	15 + 10
V	Не потребує модифікаторів	—
Zn	Pd + Mg(NO ₃) ₂ або Mg(NO ₃) ₂	15 + 10 6

^a Ці величини мають виключно рекомендаційний характер. Для деяких атомізаторів будуть потрібні значно менші кількості модифікатора. Див. також рекомендації виробників приладів.

9 ВИЗНАЧЕННЯ

Приклади програмування графітових кювет подано в додатку С.

Переважно температурна програма для графітових кювет охоплює чотири стадії: а) сушіння; б) піроліз; с) атомізація; d) миття.

Для початку бажано встановлювати температуру та час, зазначені виробником. На час атомізації треба припинити подавання аргону. Завжди потрібно використовувати корекцію фону.

Можна використовувати альтернативну довжину хвиль (з іншою чутливістю).

Наприклад, для плумбуму можна використовувати довжину хвилі 217,0 нм, за цих умов чутливість удвічі вища, ніж за довжини хвилі 283,3 нм. Але також є вищим рівень шуму та більшим ризик впливу сторонніх чинників. За високих концентрацій можна використовувати довжину хвилі з меншою чутливістю, наприклад, 307,6 нм для Zn та 271,9 нм або 305,9 нм для Fe.

Для визначення рекомендовано інтегральну абсорбцію (площа піка).

10 КАЛІБРУВАННЯ

10.1 Стандартний спосіб калібрування

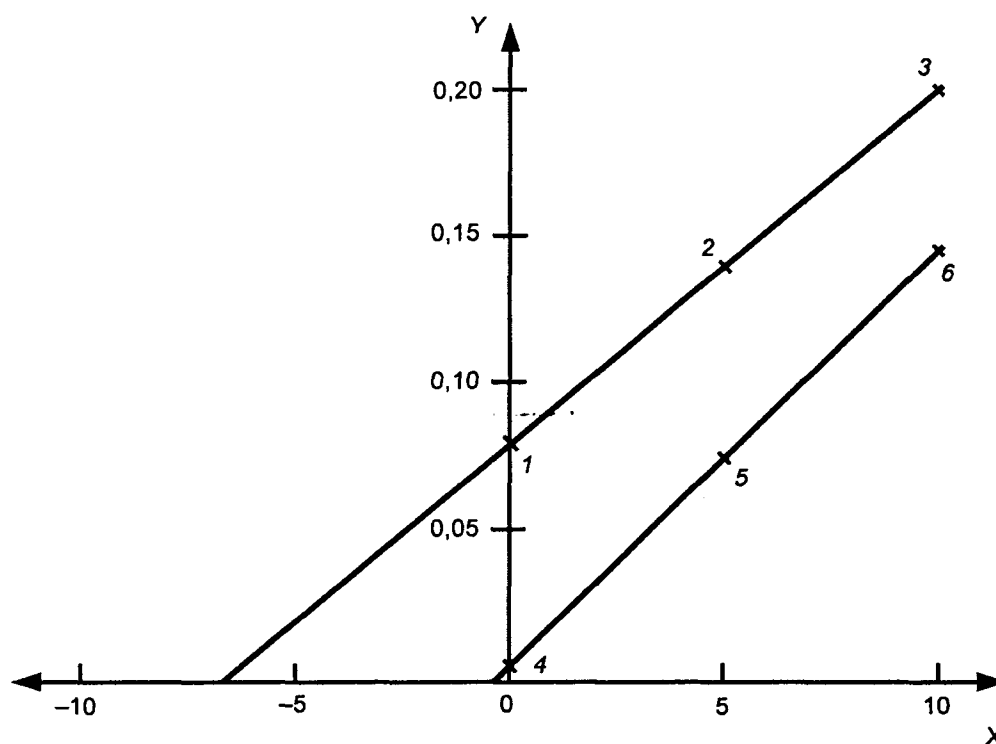
Виконують калібрування з холостим розчином (5.14) та трьома або п'ятьма калібрувальними розчинами (5.13), що їх розподілено рівномірно у відповідному діапазоні концентрацій. Треба наголосити, що лінійність калібрувальної характеристики часто обмежено.

Виправляють значення калібрувальних розчинів відніманням величини абсорбції холостого розчину. Для побудови графіка калібрувальної характеристики або для розрахування функції використовують результати визначення абсорбції та концентрації елементів у калібрувальних розчинах.

10.2 Метод стандартних добавок

Для зниження ефекту неспектральних впливів сторонніх чинників, у випадках, коли не використовують хімічні модифікатори або не ліквідовано матричний ефект, можна застосовувати метод стандартних добавок з використанням калібрувальної характеристики. Метод стандартних добавок не можна застосовувати для виправлення спектральних впливів сторонніх чинників, таких як нетипова фонові абсорбція, а також не можна застосовувати в тому разі, якщо впливи змінюють сигнал більше ніж в три рази.

Наливають однакову кількість проби, яку аналізують, у три місткості (наприклад, чашечки авто-смплера). Додають невелику кількість стандартного розчину до двох місткостей, щоб отримати відповідні величини абсорбції, що на 100 % та на 200 % вищі, ніж ті, які очікують у пробі. Додають таку саму кількість води (5.1) до третьої місткості. Добре перемішують розчини. Вимірюють величину абсорбції кожного розчину, після чого відкладають на графіку додані концентрації по абсцисі проти величини абсорбції по ординаті, як показано на рисунку 1. Так само визначають концентрацію елемента в холостому розчині реагенту або в холостому випробовуваному розчині. На рисунку 1 концентрація елемента у зразку, який аналізують, дорівнює $6,67 \text{ мкг/дм}^3$, а у холостому розчині — $0,36 \text{ мкг/дм}^3$.



Позначки:

X — добавка (мкг/дм^3);

Y — інтегральна абсорбція;

1 — розчин випробовуваної проби;

2 — розчин випробовуваної проби + 5 мкг/дм^3 ;

3 — розчин випробовуваної проби + 10 мкг/дм^3 ;

4 — розчин холостої проби;

5 — розчин холостої проби + 5 мкг/дм^3 ;

6 — розчин холостої проби + 10 мкг/дм^3 .

Рисунок 1 — Приклад калібрувальної функції, отриманий методом стандартних добавок

11 РОЗРАХУВАННЯ

11.1 Результати для води

Знімають з калібрувального графіка показники концентрацій аналіту (визначуваного елемента) у розчинах проб, холостих розчинах реагентів та нульових випробовуваних розчинах або розраховують їх за допомогою калібрувальної функції. Відкореговують концентрацію визначуваного елемента в розчинах проб відніманням від концентрації елемента значення холостого розчину для реагенту або холостого випробовуваного розчину.

За можливості перевіряють ступінь розведення водою.

Знімають покази результатів, визначені в мікрограмах на літр (мкг/дм³). Для зразків, де неможливо отримати сигнал, який можна виміряти, результати зазначатимуть так: менше за «межу виявлення».

11.2 Результати для донних відкладів

Знімають з калібрувального графіка покази концентрацій визначуваного елемента в розчинах випробовуваних зразків та холостих розчинах або розраховують їх за допомогою калібрувальної функції. Відкореговують концентрацію визначуваного елемента в розчинах проб відніманням від концентрації аналіту концентрації елемента в холостому розчині.

Розраховують вміст визначуваного елемента в пробах, при цьому визначати його потрібно на сухих матеріалах за таким рівнянням:

$$W_{s, dm} = \rho_{digs} \left(\frac{V_{digs}}{m_{drs}} \right),$$

якщо визначають у пробах на вологих матеріалах, використовують таку формулу:

$$W_{s, dm} = \rho_{digs} \left(\frac{V_{digs}}{m_{ws} W_{dm, ws}} \right) \cdot 100,$$

- де $W_{s, dm}$ — вміст визначуваного елемента, мг/кг сухого матеріалу;
 ρ_{digs} — концентрація визначуваного елемента, мкг/дм³ розкладеної проби, відкорегована з урахуванням значення холостого розчину;
 V_{digs} — об'єм, мл;
 m_{drs} — маса сухого зразка, мг;
 m_{ws} — маса вологого зразка, мг;
 $W_{dm, ws}$ — вміст сухого матеріалу у вологому зразку, %.

Результати вимірювання донних відкладів виражають у міліграмах на кілограм (мг/кг). Для зразків, де неможливо отримати сигнал, який можна визначити, результати подають так: менше за «межу виявлення».

12 ТОЧНІСТЬ

Міжлабораторні дослідження, проведені в 2002 р., охоплювали зразки синтетичної, природної, стічної вод, розкладених донних відкладів, а також висушених однорідних донних відкладів озер. Усі зразки аналізували двічі. Результати для Fe, Mn та Al не зазначали для зразків донних відкладів, оскільки концентраційні рівні були набагато вищими, ніж оптимальні робочі діапазони для методу, і лише незначна кількість лабораторій видала результати. Ферум Fe у стічних водах, стибій Sb у стічних водах та зразках донних відкладів, талій Tl у синтетичних зразках за нижчих концентрацій, у стічних водах та у донних відкладах визначали менше ніж три лабораторії. Тому надати повну статистичну оцінку неможливо (див. таблицю 3).

Таблиця 3 — Робочі характеристики методу за результатами міжнародного міжлабораторного порівняння, березень 2002 р.

Визначуваний елемент	Проба	n	o	x_g , мкг/дм ³	X , мкг/дм ³	Відкри- ваність, %	Збіжність CV, %	Відтворюваність CV, %
Ag	SL	9		0,8	1,00	126	8,2	53,1
	SH	9		7,2	8,13	113	3,6	22,9
	FWL	5	1		0,774		8,2	56,9
	FWH	9			5,92		5,0	33,0
	WW	7	1		3,43		8,8	32,0
	Dig	9			1,00		14,0	69,0
	Sed	4	1		0,172 ^a		6,5	27,1
Al	SL	6	2	5	5,85	117	14,2	44,3
	SH	10	2	45	38,6	86	2,4	16,4
	FWL	11			170		6,6	46,2
	FWH	11			193		5,4	44,0
	WW	4	2		147		3,9	40,3
As	SL	17	2	9	9,00	100	2,8	14,1
	SH	19	2	81	77,5	96	2,7	10,5
	FWL	19			8,74		7,4	25,2
	FWH	21			68,6		3,6	17,8
	WW	14	1		11,6		4,0	35,9
	Dig	18	1		74,4		4,2	26,9
	Sed	17	1		16,3 ^a		3,8	26,2
Cd	SL	33	1	0,3	0,303	101	3,5	17,0
	SH	34	2	2,7	2,81	104	1,9	10,7
	FWL	31	2		0,572		2,9	14,9
	FWH	31	3		3,07		2,1	10,4
	WW	27	2		1,00		3,1	27,5
	Dig	29	2		48,7		2,2	14,8
	Sed	27	3		9,53 ^a		3,5	17,0
Co	SL	13		5,5	5,71	104	3,1	8,5
	SH	12	2	49,5	50,6	102	1,0	7,9
	FWL	13			4,23		9,0	14,8
	FWH	13	1		40,5		2,6	10,6
	WW	10			11,6		7,0	32,9
	Dig	11			337		1,6	12,2
	Sed	10			68,0 ^a		1,8	15,4

Продовження таблиці 3

Визначуваний елемент	Проба	<i>n</i>	<i>o</i>	x_g , мкг/дм ³	$\bar{x}$, мкг/дм ³	Відкри- ваність, %	Збіжність CV, %	Відтворюваність CV, %
Cr	SL	21	3	1,9	1,91	101	7,5	12,4
	SH	24	1	17,1	17,5	102	2,0	7,9
	FWL	23	1		1,95		7,7	24,7
	FWH	23	2		14,0		2,0	7,3
	WW	17	4		3,91		4,2	40,5
	Dig	19			246		3,7	8,7
	Sed	18	3		51,3 ^a		1,3	21,7
Cu	SL	18	1	2,5	2,60	104	8,1	13,2
	SH	19	1	22,5	23,0	102	3,8	5,6
	FWL	19			2,37		6,4	15,4
	FWH	20	1		29,8		2,3	7,2
	WW	11	1		5,08		10,0	30,3
	Dig	10	2		216		2,1	9,0
	Sed	12	1		43,9 ^a		4,0	18,1
Fe	SL	5		3	4,43	148	9,0	33,0
	SH	7		27	27,0	100	3,4	13,8
	FWL	7			98,3		2,4	9,9
	FWH	6			116		1,6	11,2
Mn	SL	8		1,5	1,71	114	4,4	30,0
	SH	10		13,5	14,5	108	2,0	15,3
	FWL	8	1		5,47		2,7	22,5
	FWH	10			17,7		3,2	14,6
	WW	5			100		4,3	13,8
Mo	SL	6		4,5	5,69	126	4,6	23,8
	SH	7		40,5	44,3	109	2,8	14,0
	FWL	4			5,76		11,5	13,7
	FWH	6			29,4		3,9	12,7
	WW	5			10,8		5,6	60,2
	Dig	6			12,0		9,5	88,4
	Sed	4			2,84 ^a		2,6	73,7

Продовження таблиці 3

Визначуваний елемент	Проба	n	o	X_g , мкг/дм ³	X , мкг/дм ³	Відкри- ваність, %	Збіжність CV, %	Відтворюваність CV, %
Ni	SL	20		6	5,92	99	3,5	15,0
	SH	20		54	53,6	99	2,0	8,8
	FWL	17	1		3,11		11,7	24,0
	FWH	19			33,2		2,5	9,1
	WW	15	1		11,4		4,1	27,5
	Dig	14	2		294		2,4	6,8
	Sed	12	3		58,9 ^a		1,6	7,6
Pb	SL	30	2	5	5,07	101	3,1	12,8
	SH	34	3	45	46,5	103	1,8	8,8
	FWL	32			7,76		8,5	17,2
	FWH	33	1		68,2		2,8	15,0
	WW	25	2		14,6		5,5	36,9
	Dig	29			541		3,1	14,7
	Sed	29	1		104 ^a		3,4	14,5
Sb	SL	5		8	7,39	92	3,3	17,9
	SH	7		72	66,9	93	3,4	13,8
	FWL	5			5,78		4,9	21,2
	FWH	7			52,7		3,1	6,6
Se	SL	10		12	11,9	99	5,7	23,0
	SH	11		108	109	101	3,7	21,9
	FWL	10	1		10,2		5,9	13,4
	FWH	11			85,2		2,9	20,8
	WW	8			16,0		9,8	25,6
	Dig	4	1		4,94		7,7	39,5
	Sed	3	1		0,887 ^a		0,7	21,7
Tl	SH	5	—	36	37,0	103	6,6	19,9
	FWL	3			4,20		3,4	40,6
	FWH	5			27,7		3,0	40,7
	Sed	3			0,928 ^a		6,3	34,2

Кінець таблиці 3

Визначуваний елемент	Проба	<i>n</i>	<i>o</i>	x_g , мкг/дм ³	$\bar{X}$, мкг/дм ³	Відкри- ваність, %	Збіжність CV, %	Відтворюваність CV, %
V	SL	5		15	15,1	101	1,2	15,9
	SH	5		135	138	102	1,4	12,4
	FWL	3			12,3		8,4	11,1
	FWH	5			83,8		2,3	13,1
	WW	3			50,0		1,1	56,4
	Dig	5			330		1,6	17,3
	Sed	4			63,0 ^a		6,0	19,2
Zn	SL	5	1	0,5	0,579	116	10,8	47,6
	SH	5	1	4,5	3,71	82	2,1	35,9
	FWL	6	1		1,17		8,8	40,3
	FWH	7			5,99		6,5	30,4
	WW	4			120		2,0	7,0
	Dig	3			1373		3,0	25,0
	Sed	4			233 ^a		1,6	23,4
<i>n</i> — кількість аналітичних результатів, що не містять грубих помилок; <i>o</i> — кількість грубих помилок; x_g — дійсне значення; $\bar{X}$ — загальне середнє значення; CV — коефіцієнт варіації; SL — синтетичний розчин з меншою концентрацією; SH — синтетичний розчин з більшою концентрацією; FWL — прісна вода з меншою концентрацією; FWH — прісна вода з більшою концентрацією; WW — стічна вода, оброблена учасниками (порівняння); Dig — донні відклади, оброблені HNO₃; Sed — донні відклади, розкладені учасниками (порівняння). ^a Результати для сухих проб донних відкладів, мкг/г.								

13 ПРОТОКОЛ ВИПРОБУВАННЯ

Протокол випробування має містити таку інформацію:

- а) посилання на міжнародний стандарт (ISO 15586:2003);
- б) повну ідентифікацію проби;
- в) інформацію про готування проб, наприклад, проба, законсервована додаванням кислоти (нефільтрована), відфільтрована (розчинена) або оброблена (розкладена) кислотою;
- г) кількість доданої кислоти, якщо цей показник більше ніж 0,5 см³ на 100 см³ проби;
- д) інформацію про метод, який використано для розкладання проби;
- е) результати вимірювання проб води та донних відкладів;
- ж) дату відбирання проб та вимірювання;
- з) інформацію про інші чинники, які можуть вплинути на результати.

ДОДАТОК А
(довідковий)

**ГОТУВАННЯ СТАНДАРТНИХ РОЗЧИНІВ
ЕЛЕМЕНТІВ, 1 000 мг/дм³**

А.1 Загальні положення

Процедури готування стандартних розчинів наведено відповідно до [1] та [2].

Всі солі потрібно висушувати протягом 1 год за температури 105 °С, якщо не зазначено інше.

Кількість металів та солей металів, які використовують для готування стандартних розчинів, наведено в таблиці А.1.

Таблиця А.1 — Кількість металів та солей металів для готування стандартних розчинів

Елемент	Сполука	Формула	Кількість, г
Ag	Метал	Ag	1,000
Al	Метал	Al	1,000
As	Триоксид арсену	As ₂ O ₃	1,320
Cd	Метал ^а	Cd	1,000
Co	Метал ^б	Co	1,000
Cr	Триоксид хрому	CrO ₃	1,923
Cu	Метал ^б	Cu	1,000
Fe	Метал ^б	Fe	1,000
Mn	Метал	Mn	1,000
Mo	Триоксид молібдену	MoO ₃	1,500
Ni	Метал	Ni	1,000
Pb	Нітрат плюмбуму	Pb(NO ₃) ₂	1,599
Sb	Порошок металу	Sb	1,000
Se	Диоксид селену	SeO ₂	1,405
Tl	Нітрат талію	TlNO ₃	1,303
V	Метал ^а	V	1,000
Zn	Метал ^а	Zn	1,000
^а Очищений кислотою (1+9) HNO ₃ . ^б Очищений кислотою (1+1) HCl.			

А.2 Стандартні розчини**А.2.1 Ag, стандартний розчин**

Розчиняють метал у 80 см³ (1 + 1) азотної кислоти HNO₃ під час нагрівання. Охолоджують та доводять водою до об'єму 1 000 см³ у мірній колбі. Зберігають розчин у склянці з жовтого скла або обгортають склянку фольгою з алюмінію для захисту від світла.

А.2.2 Al, стандартний розчин

Розчиняють метал у 4 см³ (1 + 1) соляної кислоти HCl та в 1 см³ концентрованої азотної кислоти HNO₃ в хімічному стакані. Нагрівають стакан для прискорення розчинення. Переносять розчин кількісно у мірну колбу місткістю 1 000 см³. Додають 10 см³ (1 + 1) соляної кислоти HCl та доводять об'єм розчину до позначки на колбі водою.

А.2.3 As і Mo, стандартні розчини

Розчиняють сполуки металів у 100 см³ води та 10 см³ концентрованого гідроксиду амонію NH₄OH під час нагрівання для прискорення розчинення. Підкислюють стандартний розчин As 20 см³

концентрованої азотної кислоти HNO_3 . Охолоджують та доводять водою до об'єму в мірній колбі місткістю 1000 см^3 .

A.2.4 Cd, Co, Cu, Mn, V і Zn, стандартні розчини

Розчиняють метал у 50 см^3 (1 + 1) азотної кислоти HNO_3 під час нагрівання, якщо необхідно прискорити розчинення. Охолоджують та доводять водою до об'єму в мірній колбі місткістю 1000 см^3 .

A.2.5 Cr, стандартний розчин

Розчиняють метал у 120 см^3 (1 + 5) азотної кислоти HNO_3 . Доводять водою до об'єму в мірній колбі місткістю 1000 см^3 .

A.2.6 Fe, стандартний розчин

Розчиняють метал у 100 см^3 (1 + 1) соляної кислоти HCl під час нагрівання. Охолоджують та доводять водою до об'єму в мірній колбі місткістю 1000 см^3 .

A.2.7 Ni, стандартний розчин

Розчиняють метал у 20 см^3 гарячої концентрованої азотної кислоти HNO_3 . Охолоджують та доводять водою до об'єму в мірній колбі місткістю 1000 см^3 .

A.2.8 Pb, стандартний розчин

Розчиняють сполуку в мінімальній кількості (1 + 1) азотної кислоти HNO_3 . Додають 20 см^3 (1 + 1) азотної кислоти HNO_3 та доводять водою до об'єму в мірній колбі місткістю 1000 см^3 .

A.2.9 Sb, стандартний розчин

Розчиняють порошок металу в 20 см^3 (1 + 1) азотної кислоти HNO_3 та у 10 см^3 концентрованої соляної кислоти HCl . Додають 100 см^3 води та $1,50 \text{ г}$ щавлевої кислоти. Нагрівають розчин до повного розчинення. Охолоджують та доводять водою до об'єму в мірній колбі місткістю 1000 см^3 .

A.2.10 Se, стандартний розчин

Розчиняють сполуку в 200 см^3 води та доводять водою до об'єму в мірній колбі місткістю 1000 см^3 .

A.2.11 Ti, стандартний розчин

Розчиняють сполуку металу у воді. Додають 10 см^3 концентрованої азотної кислоти HNO_3 . Доводять водою до об'єму в мірній колбі місткістю 1000 см^3 .

Стандартні розчини необхідно готувати та зберігати окремо. Взагалі стандартні розчини можна зберігати близько одного року.

ДОДАТОК В (обов'язковий)

РОЗКЛАДАННЯ ЗРАЗКІВ ДОННИХ ВІДКЛАДІВ

В.1 Реагенти

В.1.1 Вода, клас 1, як зазначено в ISO 3696:1987 ($\leq 0,01 \text{ мС/м}$), або краща.

Потрібно перевірити якість води перед застосуванням.

Національна примітка

В Україні чинний стандарт ДСТУ ISO 3696:2003, ідентичний ISO 3696:1987.

В.1.2 Азотна кислота, концентрована, $c(\text{HNO}_3) = 14,4 \text{ моль/дм}^3$, $\rho \approx 1,4 \text{ кг/дм}^3$ (65 %)

Якщо концентрована азотна кислота містить значну кількість домішок металів, її треба очистити дистиляцією під час кип'ятіння в кварцовому апараті. Дистиляцію потрібно проводити під витяжкою.

В.1.3 Азотна кислота, $c(\text{HNO}_3) \approx 7 \text{ моль/дм}^3$

Помішуючи, додають один об'єм концентрованої азотної кислоти (В.1.2) в один об'єм води (В.1.1).

В.1.4 Соляна кислота, концентрована, $c(\text{HCl}) = 12,1 \text{ моль/дм}^3$, $\rho \approx 1,19 \text{ кг/дм}^3$ (37 %)

Якщо концентрована соляна кислота містить значну кількість домішок металів, її треба очистити, наприклад дистиляцією під час кип'ятіння в кварцовому апараті. Дистиляцію потрібно проводити під витяжкою.

В.1.5 Соляна кислота, $c(\text{HCl}) \approx 6$ моль/дм³

Помішуючи, додають один об'єм концентрованої соляної кислоти (В.1.4) в один об'єм води (В.1.1).

В.2 Обладнання

В.2.1 Посудини для розчинення — прозорі пляшки, виготовлені з боросилікатного скла або скла аналогічної якості, місткістю приблизно 100 см³, з кришками, що їх закрючують.

Пляшки та кришки мають витримувати тиск 200 кПа (120 °С).

В.2.2 Автоклав, має працювати за тиску 200 кПа (120 °С).

В.3 Розчинення

В.3.1 Загальні положення

Зважують певну кількість сухих або вологих донних відкладів. Додають азотну кислоту або суміш азотної та соляної кислот (царська водка) та розчиняють зразки у закритій посудині під тиском (за температури 120 °С). Проводять кінцеві визначення у фазі кислотного екстракту.

Оскільки хлориди можуть спричинити проблеми впливу сторонніх чинників під час застосування графітових пічок, рекомендовано використовувати азотну кислоту. Для деяких елементів (наприклад, сурми Sb у цих стандартах) азотна кислота не прийнятна і для них потрібно застосовувати царську водку.

В.3.2 Розчинення азотною кислотою

Переносять точно зважену кількість проби (не менше ніж 1 г сухого матеріалу або його відповідник у вологому вигляді) у посудину (В.2.1). Додають 20 см³ азотної кислоти, $c \approx 7$ моль/дм³ (В.1.3). Щільно закривають та нагрівають до 120 °С (200 кПа) протягом 1 год, дотримуючись рекомендацій виробника автоклаву. Охолоджують до кімнатної температури. Кожну посудину відкривають під витяжкою. Переносять кількісно розчин у мірну колбу місткістю 100 см³ та доводять об'єм водою (В.1.1) до позначки на колбі. Коли всі нерозчинені частинки осядуть, визначають мікроелементи у фазі прозорого розчину. Іноді розчин необхідно профільтрувати або обробити в центрифугі.

Зразок також можна розчиняти у закритих посудинах у мікрохвильовій печі під тиском, якщо час та тиск, що його застосовують, дають змогу отримати такі самі результати, що й методи, описані вище.

Готують хоча б один холостий розчин реагенту у такий самий спосіб, як і проби, доводячи його до такого самого кінцевого об'єму, але при цьому не змішуючи з пробою.

В.3.3 Розчинення царською водкою (aqua regia)

Переносять точно зважену кількість проби (не менше ніж 1 г сухого матеріалу або його відповідник у вологому вигляді) у посудину (В.2.1). Додають 15 см³ соляної кислоти HCl, $c \approx 6$ моль/дм³ (В.1.5), після цього 5 см³ азотної кислоти HNO₃, $c \approx 7$ моль/дм³ (В.1.3). Дають зразку постояти, поки не завершиться візуально помітна реакція. Щільно закривають та нагрівають до 120 °С (200 кПа) протягом 1 год, дотримуючись рекомендацій виробника автоклаву. Охолоджують до кімнатної температури. Кожну колбу відкривають під витяжкою. Переносять розчин у колбу об'ємом 100 см³ та доводять об'єм водою (В.1.1) до позначки на колбі. Коли всі нерозчинені частинки осядуть, проводять вимірювання мікроелементів у фазі прозорого розчину. Іноді розчин необхідно профільтрувати або піддати оброблянню в центрифугі.

Пробу також можна розчиняти у закритих посудинах у мікрохвильовій печі під тиском, якщо час та тиск, що його застосовують, дають змогу отримати такі самі результати, що й методи, описані вище.

Готують хоча б один холостий розчин реагенту у такий самий спосіб, як і пробу, доводячи його до такого самого кінцевого об'єму, але при цьому не змішуючи з пробою.

ДОДАТОК С
(довідковий)

ПРИКЛАДИ ІНСТРУМЕНТАЛЬНИХ ПАРАМЕТРІВ

С.1 Загальні положення

Може існувати велика різниця між приладами від різних виробників, а також між їхніми старими та новими моделями. Рекомендовано починати роботу з температурних умов, запропонованих виробником.

Таблиця С.1 — Установлені інструментальні параметри

Елемент	Довжина хвилі, нм	Ширина щілини, нм	Температура піролізу, °C		Температура атомізації, °C	
			без модифікатора	з модифікатором ^a	без модифікатора	з модифікатором ^a
Ag	328,1	0,7	650	1 000/650	650	2 200/2 200
Al	309,3	0,7	1 400	1 700/1 700	2 500	2 350/2 400
As	193,7	0,7	300	1 400/1 300	1 900	2 200/2 500
Cd	228,8	0,7	300	900/900	1 250	1 100/1 800
Co	240,7	0,2	1 100	1 400	2 200	2 400
Cr	357,9	0,7	1 050	1 650	2 300	2 600
Cu	324,7	0,7	1 100	1 100	2 300	2 600
Fe	248,3	0,2	1 000	1 400	1 900	2 400
Mn	279,5	0,2	1 100	1 400/1 400	2 100	2 300/2 200
Mo	313,3	0,7	1 800	—	2 700	—
Ni	232,0	0,2	1 100	1 400	2 400	2 400
Pb	283,3	0,7	600	1 200/600	1 500	2 000/1 900
Sb	217,6	0,7	900	1 200/1 100	1 900	1 900/2 400
Se	196,0	2,0	200	1 000/900	2 100	2 100/2 000
Tl	276,8	0,7	600	1 000	1 350	1 650
V	318,4	0,7	1 400	—	2 650	—
Zn	213,9	0,7	600	1 000/600	1 300	2 000

^a Інші значення температур можуть бути для випадків, коли рекомендовано два різні модифікатори.

БІБЛІОГРАФІЯ

- 1 U.S. EPA Method 200.9 Determination of trace elements by stabilized temperature graphite furnace atomic absorption, Rev. 2.2, 1994
- 2 U.S. EPA Method 200.7 Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Rev. 4.4, 1994 (Mo, V and Zn)
- 3 Matousek, J. P Interference in electrothermal atomic absorption spectrometry. Their elimination and control. Prog. Analyt. Atom. Spectrosc. 4, 1981, pp. 247—310
- 4 Moody J. R. and Lindstrom R. M. Selection and cleaning of plastic containers for storage of trace element samples. Anal. Chem. 49, 1977, pp. 2264—2267
- 5 Laxen D. P. H. and Harrison R. M. Cleaning methods for polythene containers prior to the determination of trace metals in freshwater samples. Anal. Chem. 53, 1981, pp. 345—350

- 6 Welz B. and Sperling M. Atomic absorption spectrometry, 3rd edn., Wiley-VCH, 1998
- 7 Welz B., Schlemmer G. and Mudakavi J. R. Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. Performance for the determination of 21 elements. J. Anal. At. Spectrom. 7, 1992, pp. 1257—1271
- 8 Slavin W. Graphite furnace — A source book. The Perkin-Elmer Corporation, 1984
- 9 XiAO-QUAN S. and Bei W. Is palladium or palladium-ascorbic acid or palladium-magnesium nitrate a more universal chemical modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. J. Anal. At. Spectrom., 10, 1995, pp. 791—798
- 10 Holm K. and Borg H. Interlaboratory trial for validation of ISO/DIS 15586. ITM, Report 106, ISRN SU-1TM-R-106-SE

НАЦІОНАЛЬНЕ ПОЯСНЕННЯ

- 1 U.S. EPA Method 200.9 Визначення слідів елементів методом атомної абсорбції з графітовою пічкою за постійної температури
- 2 U.S. EPA Method 200.7 Визначення металів та слідів елементів у воді та стічних водах методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (Mo, V and Zn)
- 3 Matousek J. P. Впливи сторонніх чинників в електротермічній атомно-абсорбційній спектроскопії. Prog. Analyt. Atom. Spectrosc. 4, 1981, pp. 247—310
- 4 Moody J. R. and Lindstrom R. M. Вибір та очищення пластикових контейнерів для зберігання проб, відібраних для визначення мікрокількостей елементів. Anal. Chem. 49, 1977, pp. 2264—2267
- 5 Laxen D. P. H. and Harrison R. M. Методи очищення поліетиленових контейнерів перед визначенням слідів елементів у зразках прісної води. Anal. Chem. 53, 1981, pp. 345—350
- 6 Welz B. and Sperling M. Атомно-абсорбційна спектроскопія. 3rd edn., Wiley-VCH, 1998
- 7 Welz B., Schlemmer G. and Mudakavi J. R. Паладій нітрат/магній нітрат-модифікатори для атомно-абсорбційної спектроскопії з електротермічною атомізацією. Частина 5. Використання для визначення 21 елемента. J. Anal. At. Spectrom. 7, 1992, pp. 1257—1271
- 8 Slavin W. Графітова пічка. — Основи застосування. The Perkin-Elmer Corporation, 1984.
- 9 XiAO-QUAN S. and Bei W. Чи є паладій або паладій-аскорбінова кислота, або паладій-нітрат магнію найбільш універсальним модифікатором для атомно-абсорбційної спектроскопії з електротермічним збудженням. J. Anal. At. Spectrom., 10, 1995, pp. 791—798
- 10 Holm K. and Borg H. Міжлабораторні випробування для валідації ISO/DIS 15586, Звіт 106, ISRN SU-1TM-R-106-SE.

Код УКНД 13.060.50

Ключові слова: якість води, графітова пічка, мікроелементи, спектроскопія, абсорбція.

Редактор Н. Жердецька
Технічний редактор О. Марченко
Коректор Л. Позняк
Верстальник І. Барков

Підписано до друку 17.09.2013. Формат 60 × 84 1/8.
Ум. друк. арк. 2,79. Зам. 1548 Ціна договірна.

Виконавець
Державне підприємство «Український науково-дослідний і навчальний центр
проблем стандартизації, сертифікації та якості» (ДП «УкрНДНЦ»)
вул. Святошинська, 2, м. Київ, 03115

Свідоцтво про внесення видавця видавничої продукції до Державного реєстру видавців,
виготовників і розповсюджувачів видавничої продукції від 14.01.2006, серія ДК, № 1647