

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ОБЩЕГО ХРОМА И ХРОМА (VI) В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ИНВЕРСИОННЫМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дата введения 2010-02-01

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.И.Минина, канд. хим. наук, Т.С.Евдокимова

3 СОГЛАСОВАН с ГУ "НПО "Тайфун" 11.12.2009 и УМЗА Росгидромета 30.12.2009

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 30.12.2009

5 АТТЕСТОВАН ГУ ГХИ, свидетельство об аттестации N 88.24-2009 от 18.09.2009

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ "НПО "Тайфун" за номером РД 52.24.428-2009 от 18.01.2010

7 ВЗАМЕН РД 52.24.428-95 "Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации хрома в поверхностных водах суши инверсионным вольтамперометрическим методом"

Введение

В поверхностных водах содержание хрома, как правило, не превышает 10 мкг/дм^3 , однако в сильно загрязненных водных объектах его концентрация может достигать сотен микрограммов в 1 дм^3 . В водную среду хром попадает при выщелачивании из горных пород и минералов, из почв в районах рудных месторождений. Основным источником антропогенного поступления хрома в водные объекты являются сточные воды гальванических цехов, текстильных и кожевенных предприятий, а также химических производств.

Соединения хрома присутствуют в водах в растворенном и взвешенном состояниях, соотношения между которыми обусловлены химическим составом вод, температурой, pH, Eh и другими факторами. Во взвеси доминирующее положение занимает сорбированная форма. В растворе хром может присутствовать в двух степенях окисления: Cr (III) и Cr (VI).

Cr (III) устойчив в растворе и в реальных условиях существования водных объектов далее не окисляется. Cr (VI), существующий в виде хромат- или дихромат-ионов, относительно устойчив только в аэробных условиях, при дефиците кислорода и в присутствии восстановителей он быстро восстанавливается до Cr (III).

Соединения хрома, особенно Cr (VI), токсичны и обладают канцерогенным действием. ПДК хрома (VI) для рыбохозяйственных водоемов составляет 0,02 мг/дм³, для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования - 0,05 мг/дм³. ПДК хрома (III) соответственно составляет 0,005 мг/дм³ и 0,5 мг/дм³.

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее - методика) массовой концентрации растворенных форм хрома (VI) и хрома (III) в сумме (далее - общий хром) и отдельно хрома (VI) в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,5 до 10,0 мкг/дм³ инверсионным вольтамперометрическим методом.

При более высоких концентрациях хрома необходимо разбавление пробы тридистиллированной водой.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Примечание - Ссылки на остальные нормативные документы, приведены в разделе 4.

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации хрома X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
От 0,5 до 10,0 включ.	$0,07 + 0,09 \cdot X$	$0,1 + 0,14 \cdot X$	$0,25 \cdot X$	$0,46 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией хрома свыше 10,0 мкг/дм³ после соответствующего разбавления границы погрешности измерения массовой концентрации хрома в исходной пробе находят по формуле

$$\pm \Delta = (\pm \Delta_1) \cdot \eta, \quad (1)$$

где $\pm \Delta_1$ - показатель точности измерения массовой концентрации хрома в разбавленной пробе, рассчитанный по зависимости, приведенной в таблице 1;

η - степень разбавления исходной пробы.

Предел обнаружения хрома 0,3 мкг/дм³.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Полярограф ПУ-1, 5М2.840.016ТО, снабженный регистрирующим устройством, или другой полярограф.

4.1.2 Секундомер по ГОСТ 8.423-81.

4.1.3 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001*.

* На территории Российской Федерации документ не действует. Действует ГОСТ Р

53228-2008, здесь и далее по тексту. - Примечание изготовителя базы данных.

4.1.4 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

4.1.5 Государственный стандартный образец состава раствора ионов хрома ГСО 7257-96 (далее - ГСО) - 1 шт.

4.1.6 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ - 1 шт.; 100 см³ - 6 шт.; 200 см³ - 1 шт.; 1000 см³ - 1 шт.

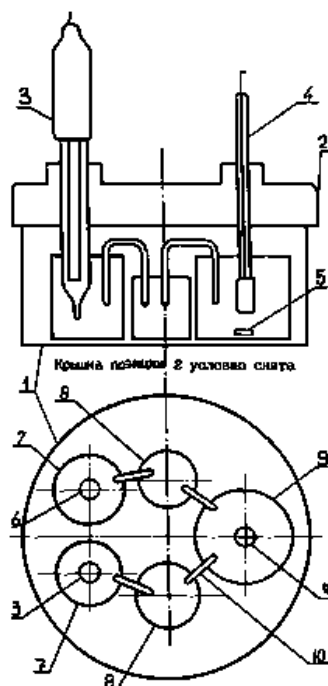
4.1.7 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ - 7 шт.; 2 см³ - 1 шт.; 5 см³ - 2 шт.; 10 см³ - 5 шт.

4.1.8 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 10 см³ - 4 шт.

4.1.9 Дозатор пипеточный ДПОФц по ТУ 9452-002-33189998-2002 с объёмом дозирования 200 мм³ - 1 шт., 100 мм³ - 1 шт.

4.1.10 Цилиндр мерный исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 см³.

4.1.11 Электрохимическая ячейка закрытого типа, включающая четыре вспомогательных стаканчика, электролитические мостики и кварцевый электролизер вместимостью 20 см³ (рисунок 1).



1 - корпус ячейки; 2 - крышка ячейки; 3 - электрод сравнения ЭВЛ-1МЗ; 4 - электрод рабочий; 5 - перемешивающий элемент; 6 - электрод вспомогательный; 7, 8 - вспомогательные стаканчики; 9 - кварцевый электролизер; 10 - электролитические мостики

Рисунок 1 - Электрохимическая ячейка

4.1.12 Насыщенный хлорсеребряный электрод (электрод сравнения) типа ЭВЛ-1МЗ - 2 шт.

4.1.13 Электрод платиновый проволочный (диаметр 0,3 мм, длина 5 мм), впаянный в стеклянную трубку - 1 шт.

4.1.14 Электрод графитовый (рабочий электрод) ТГЭ, производства ООО НПВП "Ива" - 1 шт.

4.1.15 Стаканы В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-83 вместимостью: 100 см³ - 2 шт.; 250 см³ - 1 шт.; 600 см³ - 2 шт.

4.1.16 Колбы конические Кн или плоскодонные П, исполнения 1 или 2, ХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 см³ - 6 шт.

4.1.17 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 - 3 шт.

4.1.18 Установка из стекла группы ТС для перегонки воды (круглодонная колба тип К исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 2000 см³, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 29/32-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 исполнения 1 длиной не менее 400 мм, аллонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82 - 2 шт.

4.1.19 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

4.1.20 Мешалка магнитная любого типа с перемешивающими элементами длиной 5-7 мм, диаметром 2 мм в тефлоновой оболочке.

4.1.21 Скальпель по ГОСТ 21240-89.

4.1.22 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.23 Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

4.1.24 Посуда стеклянная и полиэтиленовая для хранения проб и растворов вместимостью 100 см³.

Примечание - Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Калий двуххромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч. (при отсутствии ГСО)

4.2.2 Кислота серная по ГОСТ 14262-78, ос.ч. или по ГОСТ 4204-77, х.ч.

4.2.3 Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552-80, х.ч.

4.2.4 1,5-дифенилкарбазид по ТУ 6-09-07-1672-89, ч.д.а.

4.2.5 Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

4.2.6 Аммоний надсерноокислый (персульфат аммония) по ГОСТ 20478-75, ч.д.а.

4.2.7 Калий марганцовокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, ч.д.а.

4.2.8 Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234-77, х.ч.

4.2.9 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

4.2.10 Фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

4.2.11 Фильтры мембранные "Владипор МФАС-ОС-2", 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

4.2.12 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Примечание - Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Определение основано на электрохимическом концентрировании комплекса хрома с дифенилкарбазидом из анализируемого раствора на поверхности графитового электрода (при потенциале 0,35 В) с последующей регистрацией величины максимального катодного тока при электрорастворении осадка. Величина аналитического сигнала, регистрируемого в катодной стадии, функционально зависит от концентрации ионов хрома в анализируемом растворе.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации хрома в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2 и 3 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Вредно действующие вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами.

6.5 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее года, освоившие методику.

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха $(22 \pm 5) ^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт.ст.);
- влажность воздуха не более 80% при $25 ^\circ\text{C}$;
- напряжение в сети $(220 \pm 10) \text{ В}$;
- частота переменного тока в сети питания $(50 \pm 1) \text{ Гц}$.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы. Пробы фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1%-ном растворе соляной кислоты и двукратным кипячением в бидистиллированной воде. Допустимо использование бумажных фильтров "синяя лента". При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата отбрасывают. Фильтрат подкисляют концентрированной соляной кислотой из расчета 5 см^3 на 1 дм^3 воды и хранят до анализа в полиэтиленовой посуде.

Хром (VI) является неустойчивым компонентом, поэтому определение его следует проводить как можно быстрее после отбора пробы. Хранят пробу в стеклянной посуде в темноте при комнатной температуре не более 2 ч с момента отбора, в холодильнике - не более 8 ч.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор серной кислоты, 3 моль/дм³

К 50 см^3 тридистиллированной воды добавляют при перемешивании $16,7 \text{ см}^3$ концентрированной серной кислоты. После охлаждения содержимое стакана количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в склянке с притертой пробкой.

10.1.2 Раствор серной кислоты, 0,5 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят небольшое количество тридистиллированной воды, добавляют 2,8 см³ концентрированной серной кислоты и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в склянке с притертой пробкой.

10.1.3 Раствор серной кислоты, 0,3 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят небольшое количество тридистиллированной воды, добавляют 1,7 см³ концентрированной серной кислоты и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в склянке с притертой пробкой.

10.1.4 Раствор серной кислоты, 0,02 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят небольшое количество тридистиллированной воды, добавляют 0,7 см³ раствора серной кислоты концентрацией 3 моль/дм³ и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в склянке с притертой пробкой.

10.1.5 Раствор дифенилкарбазида, 0,0025%-ный

Переносят 0,00125 г дифенилкарбазида в сухую мерную колбу со шлифом вместимостью 50 см³, приливают 0,5 см³ ацетона и растворяют. Доводят объем раствора до метки на колбе раствором серной кислоты концентрацией 0,02 моль/дм³. Хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой не более 7 дн.

10.1.6 Раствор персульфата аммония, 0,3%-ный

Растворяют 0,3 г персульфата аммония в 100 см³ тридистиллированной воды. Используют в день приготовления.

10.1.7 Раствор гидроксида натрия, 4%-ный

В 200 см³ дистиллированной воды растворяют 8 г гидроксида натрия. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

10.1.8 Раствор перманганата калия, 10%-ный

В 90 см³ 4%-ного раствора гидроксида натрия растворяют 10 г перманганата калия. Хранят в склянке из темного стекла не более 1 мес.

10.1.9 Бидистиллированная вода

В стеклянную колбу аппарата для получения бидистиллированной воды наливают дистиллированную воду, добавляют 2-3 см³ щелочного раствора перманганата калия и осуществляют перегонку. Хранят не более 10 дн в полиэтиленовой посуде.

10.1.10 Тридистиллированная вода

Бидистиллированную воду помещают в перегонную колбу аппарата для получения бидистиллированной воды и перегоняют. Хранят не более 5 дней в полиэтиленовой посуде.

10.1.11 Насыщенный раствор хлорида калия

В 140 см³ тридистиллированной воды, нагретой до 50-60 °С, растворяют 60 г хлорида калия. Раствор охлаждают и отделяют от осадка декантацией.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией хрома (VI) 1,00 мг/см³.

10.2.2 При использовании ГСО содержимое ампулы переносят в сухую чистую пробирку, отбирают 1,0 см³ образца с помощью градуированной пипетки вместимостью 1 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³. Доводят объем раствора до метки тридистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома 5,0 мг/дм³.

Раствор хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла в холодильнике 1 мес.

10.2.3 Для приготовления градуировочного раствора N 1 пипеткой с одной отметкой вместимостью 10 см³ отбирают 10,0 см³ градуировочного раствора с массовой концентрацией 5,0 мг/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки тридистиллированной водой. Массовая концентрация хрома в градуировочном растворе N 1 составит 0,50 мг/дм³. Раствор готовят в день использования.

10.2.4 Для приготовления градуировочного раствора N 2 градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 1,0 см³ раствора с массовой концентрацией 5,0 мг/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки тридистиллированной водой. Массовая концентрация хрома в градуировочном растворе N 2 составит 0,05 мг/дм³. Раствор готовят в день использования.

10.2.5 При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор, приготовленный из дихромата калия. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении А.

10.3 Требования к проведению измерений

10.3.1 Измерения проводят для двух частей пробы.

В процессе анализа одной части пробы после каждого измерения аналитического сигнала производят электрохимическую регенерацию электрода тремя циклами развертки потенциала при перемешивании раствора для отвода продуктов восстановления от поверхности электрода, устанавливая на полярографе время задержки потенциала 0,1 с. Конечный потенциал от минус 0,45 до минус 0,50 В.

При переходе к анализу новой пробы необходимо торец электрода механически зачистить скальпелем и обмыть тридистиллированной водой. Непосредственно перед измерением аналитического сигнала необходима выдержка электролита без перемешивания в течение 30 с.

10.3.2 Чистоту применяемой посуды и реактивов контролируют проведением измерения аналитического сигнала фоновых электролитов (холостой опыт). Оптимальными являются такое качество реактивов и чистота посуды, когда обеспечивается аналитический сигнал фоновых электролитов, равный или близкий к нулю*. В противном случае устанавливают причину загрязнения и устраняют ее.

* Текст документа соответствует оригиналу. - Примечание изготовителя базы данных.

10.3.3 Все измерения для одной части пробы проводят при одинаковой чувствительности потенциометра.

10.3.4 Для получения достоверного результата одной части пробы регистрируют не менее 3-х измерений аналитического сигнала электрохимического восстановления Cr(VI) , и для одной точки графика берут среднее значение аналитического сигнала.

10.4 Мешающие влияния и их устранение

Органические вещества в концентрациях, соответствующих их содержанию в поверхностных водах, не оказывают мешающего влияния на результаты определения хрома, и оно возможно без предварительной подготовки пробы.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы.

11 Выполнение измерений

11.1 Измерение аналитического сигнала в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 0,5 см³ раствора серной кислоты концентрацией 3 моль/дм³, 0,1 см³ концентрированной ортофосфорной кислоты и приливают 9 см³ тридистиллированной воды. Раствор перемешивают в течение 10 мин, добавляют 0,5 см³ раствора дифенилкарбазида и продолжают перемешивать для образования комплекса в течение 15 мин.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики заполняют раствором серной кислоты концентрацией 0,3 моль/дм³. Электролизер и вспомогательные емкости соединяют электролитическими мостиками. Графитовый электрод, механически очищенный скальпелем, опускают в электролизер. Платиновый и насыщенный хлорсеребряный электроды, служащие вспомогательным и электродом сравнения, помещают во вспомогательные емкости. На полярографе ПУ-1 устанавливают диапазон тока 10х1, дифференцирование +10, вид полярографии - постоянно-токовая, амплитуда развертки 0,73 В, скорость развертки потенциала 50 мВ/с.

Включают магнитную мешалку и проводят электролиз при перемешивании раствора и потенциале 0,35 В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода в течение 2-3 мин. Затем отключают магнитную мешалку и через 30 с регистрируют аналитический сигнал фоновых электролитов в стадии электровосстановления хрома. Аналитический сигнал фоновых электролитов $h_{\text{ф}}$ регистрируют 3 раза. Для расчетов используют среднее значение трех измерений. Далее включают магнитную мешалку и проводят электрохимическую регенерацию поверхности рабочего электрода.

11.2 Измерение аналитического сигнала в фоновом электролите с добавками

В режиме регенерации электрода в электролизер последовательно вводят две добавки по 0,3 см³ градуировочного раствора N 2, перемешивая каждый раствор для образования комплекса в течение 15 мин. После введения каждой добавки проводят электролиз полученных растворов с концентрациями добавок $C_{\text{ф1}}=1,5$ мкг/дм³ и $C_{\text{ф2}}=3,0$ мкг/дм³ и регистрируют трижды величины аналитических сигналов $h_{\text{ф1}}$ и $h_{\text{ф2}}$ в условиях, аналогичных 11.1.

Выполнение процедур, описанных в 11.1 и 11.2, осуществляют при замене раствора одного или более реактивов, используемых в определении.

11.3 Выполнение измерений массовой концентрации хрома (VI)

В электролизер электрохимической ячейки помещают 0,5 см³ раствора серной кислоты концентрацией 3 моль/дм³, 0,1 см³ концентрированной ортофосфорной кислоты, приливают 9 см³ анализируемой пробы воды и выполняют измерение аналитического сигнала пробы $h_{\text{о}}$ согласно 11.1.

11.4 Измерение аналитического сигнала в пробе с добавками

В соответствии с рекомендациями таблицы 2 в электролизер с пробой последовательно вводят две добавки C_1 и C_2 градуировочного раствора хрома и выполняют измерение аналитических сигналов в пробе с добавками h_1 и h_2 согласно 11.1.

Таблица 2 - Объемы и концентрации добавок градуировочных растворов

Диапазон измеряемых концентраций хрома, мкг/дм ³	Объем добавок градуировочного раствора, см ³		Концентрация градуировочного раствора мкг/дм ³	Концентрация хрома в анализируемом растворе, мкг/дм ³	
	V_1	V_2		C_1	C_2
0,5-3,0	0,3	0,3	50	1,5	3,0
2,5 -10,0	0,1	0,1	500	5,0	10,0

11.5 Выполнение измерений массовой концентрации общего хрома

100 см³ анализируемой пробы воды вносят в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 0,3 см³ раствора серной кислоты с концентрацией 0,5 моль/дм³, 7 см³ 0,3%-ного раствора персульфата аммония и кипятят полученную смесь в течение 30 мин для окисления хрома (III) до хрома (VI). Раствор охлаждают, количественно переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем до метки на колбе тридистиллированной водой. Анализируют 9 см³ пробы в соответствии с 11.3 и 11.4.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Массовую концентрацию хрома (VI) (при выполнении измерений согласно 11.3) и хрома общего (при выполнении измерений согласно 11.5) в анализируемой пробе X , мкг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = (C_2 - C_1) \cdot \frac{h_0}{h_2 - h_1} - (C_{\phi 2} - C_{\phi 1}) \cdot \frac{h_{\phi}}{h_{\phi 2} - h_{\phi 1}}. \quad (2)$$

Если $h_{\phi} = 0$, то массовую концентрацию хрома (VI) и хрома общего в анализируемой пробе X , мкг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = (C_2 - C_1) \cdot \frac{h_0}{h_2 - h_1}. \quad (3)$$

12.2 Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (4)$$

где $\bar{X}$ - среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости $r(2,77 \cdot \sigma_r)$; при превышении предела повторяемости поступают в соответствии с 13.2;

$\pm \Delta$ - границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации хрома, мкг/дм³ (см. таблицу 1).

Численные значения результата измерений должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности; последние не должны содержать более двух значащих цифр.

12.3 Допустимо представлять результат в виде

$$\bar{X} \pm \Delta_{\text{п}} \quad (P = 0,95) \text{ при условии } \Delta_{\text{п}} < \Delta, \quad (5)$$

где $\pm \Delta_{\text{п}}$ - границы характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мкг/дм³.

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_{\text{п}} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{с}}$

последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12.4 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13.1.2 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют анализ в соответствии с разделом 11.

13.2.2 Результат контрольной процедуры r_k , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$r_k = |X_1 - X_2|, \quad (6)$$

где X_1 , X_2 - результаты параллельных измерений массовой концентрации хрома, мг/дм³.

13.2.3 Предел повторяемости r_n , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$r_n = 2,77 \sigma_r, \quad (7)$$

где σ_r - показатель повторяемости методики, мг/дм³ (см. таблицу 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_k \leq r_n. \quad (8)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (8) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным $3,6 \cdot \sigma_r$. В случае повторного превышения предела повторяемости поступают в соответствии с разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

13.2.6 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2,77 \sigma_R. \quad (9)$$

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6 или МИ 2881.

14.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Приложение А (рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов хрома AP1-Cr, AP2-Cr, AP3-Cr, AP4-Cr

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов хрома, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля погрешности результатов измерений массовой концентрации хрома в пробах поверхностных и очищенных сточных вод инверсионным вольтамперометрическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 - Метрологические характеристики аттестованных растворов хрома

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованных растворов			
	AP1-Cr	AP2-Cr	AP3-Cr	AP4-Cr
Аттестованное значение массовой концентрации хрома, мг/дм ³	1000,0	5,00	0,50	0,05
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации хрома, мг/дм ³ , (Р = 0,95)	±1,3	±0,05	±0,01	±0,001

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

А.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

А.3.2 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 1000 см³ - 1 шт., 200 см³ - 1 шт., 100 см³ - 2 шт.

А.3.3 Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 10 см³ - 1 шт.

А.3.4 Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 1 см³ - 2 шт.

А.3.5 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

А.3.6 Воронка лабораторная диаметром 56 мм по ГОСТ 25336-82.

А.3.7 Шпатель по ГОСТ 9147-80.

А.3.8 Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 100 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

А.3.9 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

А.3.10 Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч. (для эксикатора).

А.3.11 Слянка из темного стекла с пробкой.

А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

А.4.1 Калий двуххромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч. с содержанием основного вещества $K_2Cr_2O_7$ не менее 99,9%.

А.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

А.4.3 Вода бидистиллированная.

А.4.4 Вода тридистиллированная.

А.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

А.5.1 Для приготовления аттестованного раствора AP1-Cr взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 2,8300 г дихромата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 105-110 °С в течение 1 ч и охлажденного до комнатной температуры в эксикаторе над хлоридом кальция. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 1000 см³, растворяют в тридистиллированной воде, доводят объём раствора до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома 1000,0 мг/дм³.

А.5.2 Для приготовления аттестованного раствора AP2-Cr градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 1,0 см³ раствора AP1-Cr, помещают его в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят до метки тридистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома 5,00 мг/дм³.

А.5.3 Для приготовления аттестованного раствора AP3-Cr пипеткой с одной отметкой вместимостью 10 см³ отбирают 10,0 см³ раствора AP2-Cr, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки тридистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома 0,50 мг/дм³.

А.5.4 Для приготовления аттестованного раствора AP4-Cr градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 1,0 см³ раствора AP2-Cr, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки тридистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома 0,05 мг/дм³.

А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

А.6.1 Аттестованное значение массовой концентрации хрома в растворе AP1-Cr C_1 мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m \cdot 1000 \cdot 2 \cdot 52,00}{V \cdot 294,17}, \quad (A.1)$$

где m - масса навески дихромата калия, г;

52,00 - молярная масса хрома, г/моль;

V - вместимость мерной колбы, см³;

294,17 - молярная масса дихромата калия, г/моль.

А.6.2 Аттестованное значение массовой концентрации хрома в растворе AP2-Cr C_2 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}, \quad (A.2)$$

где V_1 - объем раствора AP1-Cr, отбираемый пипеткой, см³;

V_2 - вместимость мерной колбы, см³.

А.6.3 Аттестованное значение массовой концентрации хрома в растворе AP3-Cr C_3 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_2 \cdot V_3}{V_4}, \quad (A.3)$$

где V_3 - объем раствора AP2-Cr, отбираемый пипеткой, см³;

V_4 - вместимость мерной колбы, см³.

А.6.4 Аттестованное значение массовой концентрации хрома в растворе AP4-Cr C_4 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_4 = \frac{C_3 \cdot V_5}{V_4}, \quad (A.4)$$

где V_5 - объем раствора А2-Сг, отбираемый пипеткой, см³.

А.6.5 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-Сг Δ_1 с массовой концентрацией хрома 1000,0 мг/дм³ выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{A.5})$$

где Δ_μ - предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ ;

μ - массовая доля основного вещества (дихромата калия) в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч.;

Δ_m - предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-Сг

$$\Delta_1 = 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,1}{99,9}\right)^2 + \left(\frac{0,0004}{2,8300}\right)^2 + \left(\frac{0,8}{1000}\right)^2} = 1,27 \text{ мг/дм}^3.$$

А.6.6 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-Сг Δ_2 с массовой концентрацией хрома 5,00 мг/дм³ выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2}, \quad (\text{A.6})$$

где Δ_{V_1} - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Δ_{V_2} - предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-Сг

$$\Delta_2 = 5,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,27}{1000,0}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{200}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1,0}\right)^2} = 0,051 \text{ мг/дм}^3.$$

А.6.7 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления

аттестованных растворов AP3-Cr (Δ_3) и AP4-Cr (Δ_4) с массовой концентрацией хрома (VI) 0,50 и 0,05 мг/дм³, соответственно, выполняют по формуле

$$\Delta_i = C_i \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_i}{C_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_4}}{V_4}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_i}}{V_i}\right)^2}, \quad (A.7)$$

где C_i - приписанное растворам AP3-Cr, AP4-Cr i -ое ($i=3, 4$) значение массовой концентрации хрома, мг/дм³;

V_4 - вместимость мерной колбы, см³;

Δ_{V_4} - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

V_i - i -ое значение номинального объема раствора, отбираемого пипеткой, см³;

Δ_{V_i} - предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP3-Cr

$$\Delta_3 = 0,500 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,051}{5,00}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2} = 0,0056 \text{ мг/дм}^3.$$

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP4-Cr

$$\Delta_4 = 0,050 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,051}{5,0}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1}\right)^2} = 0,0007 \text{ мг/дм}^3.$$

A.7 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

A.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованный раствор может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 мес.

A.9 Требования к маркировке

На склянку с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения раствора, величины массовой концентрации хрома, погрешности ее установления и даты приготовления раствора.

А.10 Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-Сг следует хранить в холодильнике в плотно закрытой склянке из темного стекла не более 1 мес.

Аттестованные растворы АР2-Сг, АР3-Сг и АР4-Сг хранению не подлежат.

**Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

344090, г.Ростов-на-Дону
пр.Стачки, 198

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 222-66-68
E-mail: ghi@aanet.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики расчета N 88.24-2009

Методика выполнения измерений массовой концентрации общего хрома и хрома (VI) в поверхностных водах инверсионным вольтамперометрическим методом

разработанная Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

и регламентированная РД 52.24.428-2009 Массовая концентрация общего хрома и хрома (VI) в водах. Методика выполнения измерений инверсионным вольтамперометрическим методом,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика выполнения измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения характеристик погрешности измерений и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовых концентраций хрома, X , мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_x , мг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 0,5 до 10,0 включ.	$0,07 + 0,09 \cdot X$	$0,1 + 0,14 \cdot X$	$0,25 \cdot X$	$0,46 \cdot X$

Таблица 2 - Диапазон измерений, значение пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности $p = 0,95$

Диапазон измеряемых массовых концентраций хрома X , мкг/дм ³	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мкг/дм ³	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R , мкг/дм ³
От 0,5 до 10,0 включ.	$0,19 + 0,25 \cdot X$	$0,28 + 0,39 \cdot X$

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости).

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Дата выдачи свидетельства 18.09.2009 г.

Директор

А.М.Никаноров

Главный метролог

А.А.Назарова

Электронный текст документа подготовлен ЗАО "Кодекс" и сверен по:
/ Росгидромет. Гидрохимический институт. - Ростов-на-Дону, 2009