ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

КАЧЕСТВО ВОДЫ
Определение хрома. Спектрометрический метод с использованием 1,5-дифенилкарбазида

СТ РК 1511-2006
(ИСО 11083 «Качество воды. Определение содержания хрома (VI). Спектрометрический метод молекулярной абсорбции с применением 1,5-дифенилкарбазида», MOD)

Издание официальное

Комитет по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан (Госстандарт)

Астана

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Республиканским государственным предприятием Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан от 18 августа 2006 года № 357

3 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к ИСО 11083:1999 «Качество воды. Определение содержания хрома (VI). Спектрометрический метод молекулярной абсорбции с применением 1,5-дифенилкарбазида»

4 В настоящем стандарте реализованы нормы Законов Республики Казахстан «О техническом регулировании», «О качестве и безопасности пищевых продуктов», «О защите прав потребителей», «О языках в Республике Казахстан».

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ **2011 год**
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ **5 лет**

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть полностью и частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан

Содержание

1	Область применения	1
2	Нормативные ссылки	1
3	Принцип метода	2
4	Реактивы	2
5	Аппаратура	3
6	Подготовка к испытанию	4
7	Отбор проб и предварительная подготовка проб	6
8	Мешающие влияния	7
9	Ход определения	8
10	Расчет и выражение результатов	12
11	Требования техники безопасности	13
12	Требования к квалификации оператора	12
Приложение А	Точность и достоверность	14

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

КАЧЕСТВО ВОДЫ
Определение хрома. Спектрометрический метод с использованием 1,5-дифенилкарбазида

Дата введения 2007.07.01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает спектрометрический метод определения хрома (VI) в воде. Метод применим для определения растворенного в воде хрома (VI) в интервале концентраций от 0,05 мг/дм^3 до 3 мг/дм^3. Интервал применения метода можно расширить путем разбавления пробы.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

СТ РК ГОСТ Р 51592-2003 Вода. Общие требования к отбору проб.

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартной безопасности труда. Пожарная безопасность.

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартной безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 12.1.019-79 Система стандартной безопасности труда. Электробезо-пасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ 83-79 Реактивы. Натрий углекислый безводный. Технические условия.

ГОСТ 195-77 Натрий сернистокислый. Технические условия.

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия.

ГОСТ 2493-75 Реактивы. Калий фосфорнокислый двузамещенный 3-водный. Технические условия.

ГОСТ 3758-75 Реактивы. Алюминий сернокислый 18-водный. Технические условия.

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия.

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 4517-87 Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе.

Издание официальное

ГОСТ Р 4459-75 Реактивы. Калий хромово-кислый. Технические условия.

ГОСТ 5850-77 Реактивы. Фенолфталеин. Технические условия.

ГОСТ 6552-80 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.

ГОСТ 11078-78 Натр едкий очищенный. Технические условия.

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия.

ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия.

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

ГОСТ 25794.1-83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования.

ГОСТ 27025-86 Реактивы. Общие указания по проведению испытания.

ГОСТ 29224-91 Посуда лабораторная стеклянная. Термометры жидкостные стеклянные лабораторные. Принципы устройства, конструирования и применения.

ГОСТ 29228-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания.

ГОСТ Р 51652-2000 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия.

3 Принцип метода

После проведения предварительной обработки пробы (направленной на стабилизацию состояний валентности хрома (VI) и хрома (III), при наличии), хром (VI) вступает в реакцию с 1,5-дифенилкарбазидом и образует красно-фиолетовый хром-1,5-дифенилкарбазид комплекс. Абсорбция этого комплекса затем измеряется на длине волны в промежутке от 540 нм до 550 нм.

4 Реактивы

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83
Натрий сернистокислый по ГОСТ 195
Натр едкий очищенный по ГОСТ 11078
Калий фосфорнокислый двузамещенный 3-водный по ГОСТ 2493
Алюминий сернокислый 18-водный по ГОСТ 3758

Кислота серная по ГОСТ 4204
Натрий хлористый по ГОСТ 4233
Натрия гидроокись по ГОСТ 4328
Калий хромово-кислый по ГОСТ 4459
Фенолфталеин по ГОСТ 5850
Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709
Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300 или спирт этиловый ректификованный по ГОСТ Р 51652

5 Аппаратура

Фотометр или спектрофотометр, с кюветами от 10 мм до 50 мм, светофильтром с длиной волны 540 нм;
Устройство мембранного фильтрования, оснащенный мембранными фильтрами с размером пор от 0,4 мкм до 0,45 мкм;
pH-метр лабораторный универсальный;
Индикаторная бумага из сульфитной целлюлозы;
Шкаф лабораторный вытяжной;
Шкаф сушильный лабораторный, обеспечивающий температуру (250±4) ^{0}C;
Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104;
Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г по ГОСТ 24104;
Электроплитка бытовая с закрытой спиралью и регулятором нагревания по ГОСТ 14919;
Колбы К-1-250-29/32 ТХС, К-1-100-29/32 ТХС, К-1-500-29/32 ТХС или П-1-500-29/32 ТХС по ГОСТ 25336;
Холодильники ХПТ-1-300-14/23 ХС или ХПТ-1-400-14/23 ХС по ГОСТ 25336;
Пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3 по ГОСТ 29228;
Воронка ВФО-32-ПОР 100-14/23 ХС или ВФО-32-ПОР 160-14/23 ХС по ГОСТ 25336;
Цилиндры мерные 1-100, 1-250 или 3-100, 3-250 по ГОСТ 25336;
Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-14/8, или СВ-19/9, или СВ-24/10, или СВ-34/12 по ГОСТ 25336;
Склянки, стеклянные бутыли и бутыли из коричневого стекла по действующим нормативным документам;
Термометр с пределами измерения температуры (0 – 250) ^{0}C с ценой деления 1^{0}C по ГОСТ 29224;
Колбы мерные 2-100-2 по ГОСТ 25336;

Капилляры стеклянные, палочки стеклянные;
Обеззоленный фильтр;
Фарфоровая ступка, фарфоровый тигель по ГОСТ 9147;
Цилиндры Несслера;
Ячейки с оптической длиной пути 10 мм;
Часы по действующим нормативным документам.

Допускается применение других средств измерений с метрологическими характеристиками и оборудования с техническими характеристиками, а также реактивов и материалов по качеству не ниже указанных.

6 Подготовка к испытанию

6.1 Приготовление реактивов

6.1.1 Натрия гидроокись, I н раствор.

Растворяют 40 г NaOH (ч.д.а) в предварительно прокипяченной дистиллированной воде и доводят объем до 1 $дм^3$

6.1.2 Серная кислота, I н раствор .

Приливают 28 $см^3$ концентрированной H_2SO_4 (ч.д.а.) к 500 $см^3$ дистиллированной воды и доводят объем до 1 $дм^3$

6.1.3 Серная кислота (ч.д.а.) разбавленная (1:1).

Смешивают равные объемы серной кислоты и воды.

6.1.4 Ортофосфорная кислота (ч.д.а.), концентрированная.

6.1.5 Раствор 1,5-Дифенилкарбазида 1% -ный в этиловом спирте.

Растворяют 0,50 г 1,5-дифенилкарбазида (ч.д.а.) в 50 $см^3$ спирта.

Раствор хранят в коричневой склянке. Если раствор при стоянии окрасился, он непригоден для использования.

6.1.6 Персульфат аммония (ч.д.а.) 0,1% раствор, свежеприготовленный.

Растворяют 0,1 г персульфата аммония (ч.д.а.) в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

6.1.7 Трихлоруксусная кислота, I н раствор.

Растворяют 163,4 г трихлоруксусной кислоты в дистиллированной воде и доводят объем до 1 $дм^3$ этой же водой.

6.1.8 Бихромат калия, стандартные растворы.

6.1.8.1 Основной раствор.

Растворяют 2,8285 г $K_2Cr_2O_7$ ч.д.а., предварительно высушенного при температуре 105°С, в дистиллированной воде и доводят раствор при 20°С до 1 $дм^3$. 1 $см^3$ раствора содержит 1 мг хрома.

6.1.8.2 Рабочий раствор I.

Разбавляют 25,0 $см^3$ основного раствора дистиллированной водой и доводят объем до 500 $см^3$. 1 $см^3$ раствора содержит 0,050 мг хрома.

6.1.8.3 Рабочий раствор II.

Разбавляют 20,0 $см^3$ рабочего раствора 1 дистиллированной водой до 500 $см^3$.

1 $см^3$ раствора содержит 0,002 мг хрома. Применяют только свежеприготовленный раствор.

6.1.8.4 Буферный раствор фосфата, pH=9.0±0.2

Растворить 456 г бихромата калия в 1 000 $м^3$ воды. Проверить pH и отрегулировать при необходимости.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ – хромат калия может быть канцерогенным.

6.1.9 Раствор ортофосфорной кислоты А.

Разбавить 10 $см^3$ ортофосфорной кислоты (H_3PO_4, ρ 1,71 г/ $см^3$) до 100 $см^3$ водой.

6.1.10 Раствор ортофосфорной кислоты Б

Разбавить 700 $см^3$ ортофосфорной кислоты (H_3PO_4, ρ 1,71 г/ $см^3$) до 1 000 $см^3$ водой.

6.1.11 Раствор сульфата алюминия

Растворить 247 г сульфата алюминия [$AI_2(SO_4)_3$*$18H_2O$] в 1 000 $см^3$ воды.

6.1.12 Раствор сульфита натрия

Растворить 11,8 г сульфита натрия (Na_2SO_3) в воде и разбавить до 100 $см^3$.

Раствор остается стабильным в течении недели.

6.1.13 Раствор гипохлорита натрия

Разбавить 70 $см^3$ раствора гипохлорита натрия (NaOCI, примерно 150 г свободного CI_2 на литр) водой до 1 000 $см^3$.

При хранении в бутылях из коричневого стекла в холодильнике при температуре 4˚С раствор остается стабильным в течение одной недели.

6.1.14 Раствор йодида калия 1%-ный

Растворяют 1,0 г йодида калия (ч.д.а.) в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

6.1.15 Крахмальная индикаторная бумага по действующей нормативной документации.

6.1.16 Хлорид натрия (ч.д.а.)

6.1.17 Окись магния

Окись магния тонко растереть в фарфоровой ступке.

6.1.18 Содово-магнезиальная смесь

Смешивают одну часть безводного карбоната натрия с двумя частями окиси магния и смесь хорошо растирают в фарфоровой ступке.

6.1.19 Персульфат аммония, свежеприготовленный 0,2%-ный раствор

Растворяют 0,2 г персульфата аммония (ч.д.а.) в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

6.1.20 Сернистая кислота, насыщенный раствор.

Готовят раствор, насыщая дистиллированную воду сернистым газом, который получают действием серной кислоты на сульфит натрия или на медные стружки (100 г серной кислоты (ρ 1,84) на 100 г меди).

Для приготовления всех реактивов рекомендуется использовать дистиллированную и бидистиллированную воду, полученную в стеклянном приборе.

Все реактивы и растворы должны соответствовать требованиям ГОСТ 27025, ГОСТ 25794.1, ГОСТ 4517.

7 Отбор проб и предварительная подготовка проб

Предварительную подготовку проводить непосредственно после сбора проб по вариантам, описанным ниже. Анализировать пробы сразу же после подготовки проб.

Примечание – Если есть сомнения относительно того, какую процедуру использовать, возьмите две пробы и обработайте их согласно 7.1 и 9.2 или 7.2 и 9.3. Если результаты значительно не отличаются, можно не использовать процедуры, описанные в 7.1 и 9.2.

7.1 Отбор пробы при отсутствии окисляющих или восстанавливающих веществ

7.1.1 Собрать 1 000 $см^3$ пробы в стеклянную бутыль, добавить 10 $см^3$ буферного раствора (пункт 6.1.8.4) и смешать.

7.1.1.1 Измерить уровень pH, он должен находиться в пределах от 7,8 до 8,0. Использовать оборудование согласно раздела 5.

7.1.1.2 Если уровень pH выходит за пределы интервала, отрегулировать его с помощью раствора гидроокиси натрия в соответствии с 6.1.1, либо раствором серной кислоты в соответствии с 6.1.2.

7.1.2 Добавить 1 $см^3$ раствора персульфата аммония (пункт 6.1.6) и перемешать. Уровень pH должен быть в пределах от 7,0 до 7,2.

7.1.2.1 Если уровень pH выходит за пределы этого интервала, отрегулировать его в соответствии с 6.1.1.

7.1.3 Дать осадку отстояться как минимум в течении 2 часов. Слить надосадочную жидкость и профильтровать 200 $см^3$ через мембранный фильтр (см. раздел 5), слив первые 50 $см^3$ фильтрата.

7.2 Отбор пробы в присутствии окисляющих или восстанавливающих веществ

7.2.1 Собрать 1 000 $см^3$ пробы в стеклянную бутыль, добавить 10 $см^3$ буферного раствора в соответствии с 6.1.8.4 и смешать. Измерить уровень pH с помощью pH-метра (см. раздел 5), он должен находиться в пределах от 7,5 до 8, 0.

7.2.2 Если уровень pH выходит за пределы интервала, отрегулировать его с помощью раствора гидроокиси натрия либо раствора серной кислоты в соответствии с 6.1.1, 6.1.3.

7.2.3 Добавить 1 $см^3$ раствора сульфита натрия в соответствии с 6.1.12, проверив излишки сульфита с помощью индикаторной бумаги из сульфитной целлюлозы. Если нет излишков сульфита, добавьте еще больше раствора сульфита до тех пор, пока не появится излишек.

7.2.4 После добавления реактивов дать осадку отстояться как минимум в течении 2 часов. Слить надосадочную жидкость и профильтровать 200 $см^3$ через мембранный фильтр (см. раздел 5), слив первые 50 $см^3$ фильтрата.

8 Мешающие влияния

8.1 В присутствии ионов свинца, бария и серебра (солей) могут образовываться хроматы низкой растворимости, и хром (VI), содержащийся в них, не будет определяться.

8.2 Соли шестивалентного молибдена и ртути образуют с реагентами желтый и голубой цвета, но их интенсивность намного ниже, чем у хрома (VI).

8.3 Железо (III) образует желто-бурый цвет при концентрациях выше 1 $мг/дм^3$, а формы ванадия образуют желтый цвет, который постепенно блекнет. Это влияние можно частично устранить добавлением ортофосфорной кислоты, что предусматривается в ходе определения.

8.4 Хром (III) и другие мешающие металлы выпадают в осадок в забуференном фосфатом растворе с помощью сульфата алюминия в качестве вспомогательного для образования осадка и удаляются с помощью фильтрования.

8.5 Присутствие окисляющих веществ можно снизить путем добавления сульфита натрия в нейтрализованную пробу; хром (VI) не будет давать реакции при этих условиях.

Излишки сульфита и других восстанавливающих веществ затем окисляются с помощью гипохлорита в соответствии с 6.1.13. Излишки гипохлорита и любые образуемые хлорамины разрушаются в растворе кислоты путем добавления хлорида натрия, а хлор, образующийся хлор удаляется с помощью воздуха.

8.6 Несмотря на такую предварительную подготовку пробы, в некоторых пробах воды может происходить медленное восстановление хрома (VI). Продукт выщелачивания с мусорных свалок, сырые бытовые сточные воды и определенные сточные воды с химических заводов будут показывать потери по хрому (VI) по прошествии нескольких часов. Поэтому важно проводить анализ этих проб сразу же после сбора.

8.7 Аммонийный азот не интерферирует в концентрациях ниже 500 $мг/дм^3$, но соединения аминов могут быть трансформированы гипохлоритом в хлорамины, которые не всегда разлагаются путем добавления хлорида. Эта

интерференция определяется появлением желтого или коричневого цвета при добавлении 1,5-дифенидкарбазида.

8.8 Нитритный азот взаимодействует с образованием красно-фиолетового комплекса хром (VI)-1,5дифенилкарбазона в концентрации превышающий 20 мг/см^3.

8.9 Ванадий при излишке 4 мг/см^3, а также молибден и ртуть, каждый при излишке 200 мг/см^3 могут оказывать мешающие влияния, которые с дифенилкарбазидом вступают в реакцию и окрашивают раствор.

8.10 В водах с высоким содержанием растворенных веществ могут оказывать мешающее влияние повышенные концентрации кальция, которые при пользовании серной кислоты в ходе определения дают помутнение, вызванное выделением сульфатов. В таких случаях рекомендуется применять вариант Б, при котором вместо серной кислоты применяют трихлоруксусную кислоту.

8.11 В водах, окрашенных органическими веществами, фотометрически определить хром (VI) трудно даже тогда, когда эти воды имеют кислую реакцию, и поэтому определяют только общее содержание хрома.

9 Ход определения

9.1 Подготовка калибровочной кривой

9.1.1 В ряд мерных колб вместимостью 100 см^3 отмеривают 0,0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 см^3 рабочего стандартного раствора бихромата калия II, 2 см^3 раствора Б ортофосфорной кислоты в соответствии с 6.1.10 и 2 см^3 раствора 1,5-дифенилкарбазида в соответствии с 6.1.5.

9.1.2 После доведения объемов до 100 см^3 получают серию стандартов с концентрациями хрома 0,00; 0,02; 0,04; ...; 1,0 мг в I дм^3.

9.1.3 Измерить значение оптической плотности на длине волны 540-550 нм, используя кювету 40-50 мм, соответственно. Используемая длина волны и кювета должна быть одинаковой для калибровки и измерения. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

9.1.4 Из полученных значений оптической плотности вычитают величину оптической плотности холостого определения и по полученным величинам строят график в координатах оптическая плотность - концентрация хрома.

9.1.5 При визуальном определении в цилиндры Несслера помещают 0,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; ... 20,0 см^3 рабочего стандартного раствора, получая после разбавления водой до объема 100 см^3 серию стандартов с концентрациями 0,0; 0,04; 0,8; 0,12; ... 0,4 мг хрома в I дм^3.

9.1.6 Периодичность проверки графика – один раз в три месяца и при смене реактивов.

9.1.7 Для интервала высоких концентраций используют ячейки с оптической длиной пути 10 мм.

9.1.8 Необходимо строить отдельные калибровочные кривые при использовании различных кювет.

9.2 Определение хрома при отсутствии окисляющих или восстанавливающих веществ

9.2.1 Отмерить 50 $см^3$ (объем V) фильтрата в соответствии с 7.1.1 в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Добавить 2 $см^3$ раствора ортофосфорной кислоты Б в соответствии с 6.1.10 и 2 $см^3$ раствора дифенилкарбазида в соответствии с 6.1.5. Довести раствор в колбе до метки дистиллированной водой.

9.2.2 Измерить значение оптической плотности на длине волны 540-550 нм, используя кюветы 40-50 мм для концентраций ниже 0,5 $мг/дм^3$ и 10 мм – для концентраций в пределах от 0,5 $мг/дм^3$ до 3 $мг/дм^3$. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

9.2.3 Если концентрация выше 3 $мг/дм^3$, повторить определение, используя меньшую аликвотную часть фильтрата (объем V).

9.2.4 Для контрольных значений провести контрольный тест, параллельно с определением, используя дистиллированную воду вместо пробы (абсорбция A_b).

Примечание - В этом контрольном тесте не принимается во внимание содержание хрома в реагентах осадка, который был определен как незначительный.

9.2.5 Если при контрольном измерении выявляются значительные расхождения контрольной пробы с калибровочной кривой, как указано в 9.1, необходимо проверить последнюю.

9.2.6 Если фильтрат окрашен или мутный, взять другую аликвотную часть и обработать ее, как описано в этом пункте, пропуская использование раствора 1,5-дифенилкарбазида. Использовать показатели преломления, измеряемые по корректировке цвета (Абсорбция A_t).

9.3 Определение хрома в присутствии окисляющих или восстанавливающих веществ

9.3.1 Отмерить 50 $см^3$ (объем V) фильтрата в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Добавить 1 $см^3$ раствора гипохлорита натрия, согласно 6.1.13, выдержать раствор в течение 1 минуты и проверить излишек хлора, используя йодид калия в соответствии с 6.1.14 или крахмальную индикаторную бумагу, согласно 6.1.15.

Если излишка хлора не наблюдается, добавлять раствор гипохлорита натрия в соответствии с 4.13 до тех пор, пока не появится излишек.

9.3.2 Добавить 2 $см^3$ раствора ортофосфорной кислоты В в соответствии с 6.1.10., растворить 10 г хлорида натрия (6.1.16) в пробе и подать воздух через пробу при интенсивности потока примерно 40 л/ч в течение 40 мин. Проводить эту процедуру в лабораторном вытяжном шкафу.

9.3.3 Добавить 2 $см^3$ раствора 1,5-дифенилкарбазида в соответствии с 6.1.5 и разбавить до 100 $см^3$ дистиллированной водой.

9.3.4 Измерить значение оптической плотности в соответствии с 9.2.2.

9.3.5 Если концентрация выше 3 $мг/дм^3$, повторить определение, используя меньшую аликвотную часть фильтрата (объем V).

Для контрольных значений провести контрольный тест, параллельно с определением, используя дистиллированную воду вместо пробы (абсорбция A_b).

Примечание: В этом контрольном тесте не принимается во внимание содержание хрома в реагентах осадка, который был определен как незначительный.

9.3.6 Если при контрольном измерении выявляются значительные расхождения контрольной пробы с калибровочной кривой в соответствии с 9.1, необходимо проверить последнюю.

9.3.7 Если фильтрат окрашен или мутный, взять другую аликвотную часть и обработать ее, как описано в этом пункте, пропуская использование раствора 1,5-дифенилкарбазида. Использовать показатели преломления, измеряемые по корректировке цвета.

9.4 Раздельное определение трех- и шестивалентного хрома в сточных водах

9.4.1 Сточные воды, содержащие хром, часто бывают мутными. В этих случаях хром может содержаться и в растворе и в осадке. Рекомендуется определять его в той и другой фазе в отдельности. Для этого отмеряют определенный объем сточной воды, дают ей отстояться в течение, по крайней мере, суток. Затем воду фильтруют, отбрасывая первые 50 $см^3$ фильтрата.

9.4.2 В нейтральных и щелочных водах раздельное определение шестивалентного и трехвалентного хрома затруднено тем, что при подкислении таких вод, если они (как это обычно бывает) содержат восстановители: соли двухвалентного железа, сульфиты, многие органические вещества, происходит восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного.

9.4.3 В водах, окрашенных органическими веществами, нельзя непосредственно колориметрически определять шестивалентный хром и в тех случаях, когда эти воды имеют кислую реакцию.

9.5 Анализ вод, содержащих большие количества органических веществ, хлоридов или имеющих щелочную реакцию

9.5.1 Предлагаемый метод определения пригоден для анализа наиболее сложных по составу сточных вод. Сущность метода сводится к следующему, в одной порции пробы определяют содержание хрома (Ш), для этого его осаждают окисью магния (pH осаждения равен 10—II).

9.5.2 Осадок гидроокиси хрома сорбируется на поверхности окиси магния, последнюю отфильтровывают и затем растворяют в серной кислоте и окисляют хром (Ш) до хрома (VI) персульфатом аммония, или прокаливает со смесью карбоната натрия и окиси магния.

В результате происходит также окисление хрома до шестивалентного.

9.5.3 Заканчивают анализ колориметрическим определением с добавлением 2 $см^3$ раствора 1,5-дифенилкарбазида в соответствии с 6.1.5.

9.5.4 В другой порции испытуемой воды определяют суммарное содержание трехвалентного и шестивалентного хрома, для чего сначала восстанавливают хром (П) до хрома (Ш) сернистой кислотой, затем осаждают трехвалентный хром окисью магния и определяют его, как в первой порции.

9.6 Определение шестивалентного хрома в воде

9.6.1 В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ или в цилиндр Несслера помещают такой объем прозрачной пробы, чтобы в нем содержалось от 0,005 до 0,1 $см^3$ хрома.

9.6.2 Пробу нейтрализуют I н раствором едкого натра или I н раствором серной кислоты.

Необходимое количество щелочи или кислоты устанавливают титрованием отдельной порции пробы.

9.6.3 Приливают 1 $см^3$ серной кислоты (1:1), 0,3 $см^3$ раствора ортофосфорной кислоты А, доводят объем дистиллированной водой до 100 $см^3$ и перемешивают. Затем добавляют 2 $см^3$ раствора дифенилкарбазида и снова перемешивают.

9.6.4 Через 5-10 мин измеряют оптическую плотность в соответствии с 9.2.2 или сравнивают пробу визуально со стандартными растворами, обработанными таким же способом. Затем вычитают из полученной величины оптическую плотность холостого определения и по калибровочной кривой находят содержание хрома.

9.7 Определение общего хрома в воде

9.7.1 100 $см^3$ первоначальной неразбавленной, разбавленной или сконцентрированной выпариванием пробы, содержащей в этом объеме 0,005-0,1 мг хрома, нейтрализуют I н раствором едкого натра или I н раствором серной кислоты.

Это количество щелочи или кислоты определяют титрованием отдельной порции пробы.

9.7.2 Затем прибавить 0,3 $см^3$ I н раствора серной кислоты и 5-10 $см^3$ раствора персульфата аммония и кипятить раствор 20-25 мин (весь персульфат должен разложиться, так как следы его мешают последующему определению).

9.7.3 Раствор выпаривают примерно до 50 $см^3$, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ или в цилиндр Несслера.

9.8 Определение хрома при высоком содержании кальция в воде

9.8.1 К 10-90 $см^3$ испытуемой воды приблизительно нейтральной реакции, содержащей 0,005-0,1 мг хрома, добавить 2 $см^3$ I н раствора трихлоруксусной кислоты и I $см^3$ 1%-ного спиртового раствора дифенилкарбазида.

9.8.2 Объем доводят дистиллированной водой до 100 см^3, перемешивают 10 мин и измеряют оптическую плотность по отношению к холостому опыту, в соответствии с 9.2.2..

9.9 Определение трехвален тного хрома в воде

9.9.1 Отбирают такое количество профильтрованной сточной воды, чтобы в ней содержалось от 1,0 до 50 мкг хрома (Ш), переносят в стакан (если объем отобранной пробы меньше 50 см^3, разбавляют до 50 см^3 дистиллированной водой), прибавляют 0,1 г окиси магния и кипятят 20-25 мин.

9.9.2 Если сточная вода сильнокислая, ее следует предварительно нейтрализовать 0,1 н раствором едкой щелочи до слабокислой реакции; необходимое количество последнего раствора можно найти, нейтрализуя другую порцию сточной воды по индикатору.

9.9.3 Осадок окиси магния, содержащий сорбированную им гидроокись хрома, отфильтровывают через маленький (1 = 5 см) обеззоленный фильтр и тщательно промывают горячей дистиллированной водой до прекращения реакции на хромат-ионы в прошедших водах с раствором дифенилкарбазида.

9.9.4 Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель по ГОСТ 9147, высушивают и сжигают его при достаточном доступе воздуха. После этого окисляют персульфатом аммония трехвалентный хром до шестивалентного.

Для этого остаток в тигле после сжигания фильтра обрабатывают 3 см^3 2 н раствора серной кислоты, переносят в колбу емкостью 100 см^3, обмывают тигель дистиллированной водой и нагревают до растворения всей окиси магния.

10 Расчет и выражение результатов

10.1 Расчет

Рассчитать массовую концентрацию хрома (VI) в мг/дм^3, используя следующее уравнение:

$$P_{(CrVI)} = \frac{f\,(A_S - A_b)}{b} \quad (1)$$

или

$$P_{(CrVI)} = \frac{f\,(A_S - A_t - A_b)}{b} \quad (2)$$

если была проведена корректировка для окрашенных или мутных растворов,

где, A_s абсорбция пробы;

A_b абсорбция контрольной пробы

A_t абсорбция корректировочного раствора

f фактор разбавления (для V = 50 см^3, равен 2; если взяты другие аликвотные части – 100 / V);

b чувствительность (уклон калибровочной кривой).

Результат округляют по первой значащей цифры после запятой, если он превышают 10 мг/ дм^3, и до второй значащей цифры, если он ниже 10 мг/дм^3.

11 Требования техники безопасности

11.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и требования электробезопасности по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в нормативном документе на спектрофотометр и другие приборы и оборудование.

11.2 Помещение, в котором производится выполнение измерений, должно быть снабжено приточно-вытяжной вентиляцией. Работы необходимо проводить в вытяжном шкафу с использованием резиновых перчаток.

11.3 Отработанные растворы необходимо утилизировать, согласно действующей нормативной документации.

12 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке полученных результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории и владеющие техникой спектрофотометрического анализа, освоившие методы анализа в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности анализа.

Приложение А
(справочное)

Точность и достоверность

Межлабораторное пробное испытание, проведенное в Германии F.R. в 1986 году, дало результаты, представленные в Таблице 1.

Таблица А.1

Матрица				n			Q_r %		Q_R		
Поверхностные воды	15	58	14	19,4	0,072	0,067	0,002	3,3	0,004	5,5	93,2
Бытовые сточные воды на выходе	18	71	1	1,4	0,180	0,166	0,002	1,4	0,012	6,9	92,1
Очищенные стоки (консервный завод)	18	72	0	0,0	0,630	0,543	0,021	3,9	0,107	19,7	86,1
Очищенные стоки (гальванический завод)	17	67	5	6,9	1,180	1,112	0,020	1,8	0,088	7,9	94,2

число лабораторий
число значений
число выбросов
n_a процент выбросов
истинное значение
-
x среднее значение
Q_r стандартное отклонение повторяемости
коэффициент вариации повторяемости
Q_R стандартное отклонение воспроизводимости
$_R$ коэффициент вариации воспроизводимости
скорость восстановления

УДК 543.3:543.422:546.47/.48:546.56:546.74/.76 **МКС 13.060.50**

Ключевые слова: качество воды, массовая концентрация хрома, спектрометрический метод, дифенилкарбазид

gost.e-ecolog.ru