ЦЕНТР ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ ВОДЫ





УТВЕРЖДАЮ
Главный инженер
Центра исследования
и контроля воды
_____ Г.Ф. Глущенкова
"07" 11 2005 г.

МЕТОДИКА

выполнения измерений массовой концентрации железа
в пробах питьевых и природных вод
фотометрическим методом
ЦВ 1.04.46-00 "А"
ФР.1.31.2000.00159

Санкт-Петербург
2005

gost.e-ecolog.ru

1 Назначение и область применения

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации общего и (или) двухвалентного железа в пробах питьевых и природных вод в диапазоне значений от 0,05 до 2,0 мг/дм^3 .

2 Характеристики погрешности измерений

Методика выполнения измерений обеспечивает с вероятностью P = 0,95 получение результатов с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений массовой концентрации железа, мг/дм^3	Характеристика погрешности (границы интервала, в которых погрешность измерений находится с доверительной вероятностью P = 0,95), ± δ, %
от 0,05 до 1,0	20
св. 1,0 до 2,0	15

Примечание - Если определяемая массовая концентрация общего железа (железа двухвалентного) выше верхнего предела измерений, то допускается анализировать разбавленные пробы, проводя одновременно контроль точности результатов измерений в соответствии с 11.2.

3 Метод измерений

Метод основан на реакции ортофенантролина с ионами двухвалентного железа в области pH 3 - 9 с образованием комплексного соединения, окрашенного в оранжево-красный цвет, интенсивность окраски раствора пропорциональна массовой концентрации железа. Окраска развивается быстро при pH 3,0 - 5,5 в присутствии избытка ортофенантролина и устойчива в течение нескольких дней. Оптическую плотность измеряют при длине волны 490 - 520 нм (максимум полосы поглощения при длине волны 510 нм). Восстановление железа трехвалентного до двухвалентного проводится в кислой среде гидроксиламином. При определении железа (II) гидроксиламин не добавляют.

Определению мешают цианиды, полифосфаты, нитриты, ионы хрома (III) и цинка (II), массовая концентрация которых в воде в 10 раз превышает массовую концентрацию железа, ионы кобальта (II) и меди (II), массовая концентрация которых более 5 мг/дм^3, и ионы никеля (II) - более 2 мг/дм^3. Предварительное кипячение воды с кислотой превращает полифосфаты в ортофосфаты, которые не мешают определению железа. Добавлением гидроксиламина устраняется мешающее влияние окислителей.

4 Средства измерений, вспомогательное оборудование и реактивы

4.1 Средства измерений

4.1.1 Спектрофотометр, обеспечивающий измерение оптической плотности при длине волны 510 нм, или фотоколориметр, обеспечивающий измерение оптической плотности при длине волны 490-520 нм и кюветы с длиной оптического пути 2 - 5 см.

4.1.2 Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104-88, 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

4.1.3 pH- метр с погрешностью измерения не более ± 0,1 ед. pH.

4.1.4 Термометр стеклянный лабораторный по ГОСТ 28498-90, с диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С.

4.1.5 Колбы мерные по ГОСТ 1770-74.

4.1.6 Цилиндры по ГОСТ 1770-74.

4.1.7 Пипетки градуированные по ГОСТ 29227-91.

4.1.8 ГСО состава водных растворов железа, например, ГСО 8032-94÷8034-94.

4.2 Вспомогательное оборудование

4.2.1 Электроплитки с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

4.2.2 Стаканы или колбы термостойкие по ГОСТ 25336-82, вместимостью 1000 $см^3$.

4.2.3 Фильтры бумажные обеззоленные по ТУ-6-09-1678-77 или мембранные, например, мембрана Владипор типа МФАС-МА № 6 по ТУ 6-55-221-1519-99.

4.3 Реактивы

4.3.1 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

4.3.2 Кислота уксусная по ГОСТ 61-75, ч.д.а.

4.3.3 Гидроксиламина гидрохлорид (гидроксиламин солянокислый) по ГОСТ 5456-79, х.ч

4.3.4 Ортофенантролин по ТУ-6-09-40-2772-87, ч.д.а.

4.3.5 Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117-78, ч.д.а.

4.3.7 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.3.8 Вода бидистиллированная или деионизованная (вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72, пропущенная через колонку с ионообменной смолой по ГОСТ 20298-74 и ГОСТ 20301-74). Допускается использование деионизованной воды, получаемой на специальных установках.

Допускается использование средств измерений, оборудования и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

5 Требования безопасности

При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76 и ГОСТ 12.4.021-75.

При работе с электроустановками должны соблюдаться требования по электробезопасности по ГОСТ 12.1.019-79.

Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности при работе с нагревательными приборами. Организация обучения работающих безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.004-90.

6 Требования к квалификации оператора

Измерения по методике может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы в химической лаборатории, ознакомленный с руководством по эксплуатации фотоэлектроколориметра (спектрофотометра), освоивший выполнение анализа по данной методике и подтвердивший соответствие характеристик погрешности нормативам контроля точности по разделу 11.

7 Условия выполнения измерений

При подготовке к выполнению измерений и при их проведении необходимо соблюдать следующие условия

температура окружающего воздуха,	^{0}C	20 ± 5
атмосферное давление,	кПа	101 ± 4
относительная влажность воздуха,	%	65 ± 15
напряжение питания сети,	В	220 + 22/-33
частота питающей сети,	Гц	50 ± 1

8 Подготовка к выполнению измерений

8.1 Приготовление растворов

Примеры приготовления растворов по 8.1.1 и 8.1.2 приведены для объема 100 см^3

8.1.1 Приготовление раствора ортофенантролина

0,42 г моногидрата ортофенантролина помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной или деионизованной воды, подкисленной 2 - 3 каплями концентрированной соляной кислоты, и объем раствора доводят до метки бидистиллированной или деионизованной водой. Реактив хранят в темной склянке с притертой пробкой. Срок хранения 1месяц.

8.1.2 Приготовление раствора гидроксиламина

10 г солянокислого гидроксиламина помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и объем раствора доводят до метки бидистиллированной или деионизованной водой. Раствор хранят в стеклянной посуде. Срок хранения 1 месяц.

8.1.3 Приготовление ацетатного буферного раствора

250 г уксуснокислого аммония помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в 100-200 см^3 бидистиллированной или деионизованной воды, добавляют 700 см^3 уксусной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной или деионизованной водой. Раствор хранят в стеклянной посуде. Срок хранения 6 месяцев.

8.1.4 Приготовление рабочего раствора с массовой концентрацией железа 0,01 г/ дм^3.

Рабочий раствор с массовой концентрацией железа 0,01 г/дм^3 готовят разбавлением ГСО состава водных растворов железа в соответствии с инструкцией по применению ГСО Раствор используется свежеприготовленным.

8.2 Установление градуировочной зависимости.

В мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ пипеткой вносят 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 5,0; 10,0 $см^3$ рабочего раствора с массовой концентрацией железа 0,01 $г/дм^3$. В каждую колбу добавляют по 0,5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и 25-30 $см^3$ бидистиллированной или деионизованной воды, затем добавляют 1 $см^3$ раствора гидроксиламина, тщательно перемешивают, добавляют 10 $см^3$ раствора ацетатного буфера, 1 $см^3$ раствора ортофенантролина, доводят бидистиллированной или деионизованной водой до метки, тщательно перемешивают. Значения массовых концентраций железа в градуировочных растворах составляет, соответственно, 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 1,0 и 2,0 $мг/дм^3$. Через 15 минут полученные растворы фотометрируют.

8.3 Оптическую плотность растворов (Di) измеряют в кюветах с длиной оптического пути 2-5 см при длине волны 490-520 нм относительно холостой пробы ($D_{хол}$). В качестве холостой пробы используется бидистиллированная или деионизованная вода, прошедшая стадии анализа, описанные выше. Холостая проба бывает слегка окрашена, так как даже чистые реактивы могут содержать следы железа.

По полученным результатам определяют градуировочную зависимость оптической плотности от массовой концентрации железа. Рассчитывают коэффициент градуировочной зависимости ($K_{гр}$)

$$K_{гр}=\frac{\sum_{i=1}^{n} C_i \cdot \Delta D_i}{\sum_{i=1}^{n} \Delta D_i^2}, \quad (1)$$

где $\Delta Di = Di - Dхол$

Контроль правильности определения градуировочной зависимости проводят по максимальному относительному отклонению $K_i = C_i / \Delta D_i$ от $K_{гр}$, которое не должно превышать 0,5 δ, где δ - относительная погрешность измерения массовой концентрации железа в воде, таблица 1.

8.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене реактивов, оборудования или изменения условий проведения измерений. Градуировочную характеристику считают стабильной, если выполняется условие $|Ск-C| \leq G$, где Ск- результат измерения средства контроля, полученный с использованием имеющегося градуировочного графика; С- действительное содержание измеряемого показателя в средстве контроля; G - норматив стабильности градуировочной характеристики, $G = 0,5\Delta$. Значение Δ рассчитывается по формуле (3).

8.5 Отбор проб

Общие требования к отбору проб воды по ГОСТ Р 51592-2000, ГОСТ Р 51593-2000 или другой нормативной документации, утвержденной в установленном порядке. Пробы отбирают в стеклянную или полиэтиленовую посуду. Объем пробы воды должен быть не менее 100 $см^3$.

При отборе проб для определения железа общего сразу же после отбора в пробу добавляют 1см^3 концентрированной соляной кислоты на каждые 100 см^3 пробы. Законсервированные пробы хранятся при температуре от 3 до 5 ^{0}С в темноте в течение 1 мес. Непосредственно перед проведением анализа пробу тщательно перемешивают.

При отборе проб питьевой воды для определения содержания железа общего допускается проводить их подкисление непосредственно перед началом анализа, если временной интервал между отбором и анализом пробы не превышает 5 часов.

При отборе пробы для определения содержания в воде ионов железа (II) ее подкисляют, вводя 2 см^3 концентрированной соляной кислоты на каждые 100 см^3 пробы. Склянку заполняют водой доверху и закупоривают пробкой, следя, чтобы под ней не образовались воздушные пузырьки. Пробы должны быть проанализированы как можно быстрее, но не позднее, чем через сутки после отбора.

9 Выполнение измерений

9.1 Определение содержания в воде железа общего

9.1.1 Подкисленную пробу воды тщательно перемешивают, 50 см^3 пробы помещают в термостойкую плоскодонную колбу (стакан) и кипятят на плитке (избегая разбрызгивания) пока объем пробы не станет примерно равным 30-35 см^3. Раствор охлаждают до комнатной температуры и количественно переносят в мерную колбу на 50 см^3, при необходимости, если раствор мутный, его фильтруют.

9.1.2 В пробу добавляют 1 см^3 раствора гидроксиламина и тщательно перемешивают. Затем добавляют 10 см^3 раствора ацетатного буфера и 1 см^3 раствора ортофенантролина, объем доводят до 50 см^3 бидистиллированной или деионизованной водой, перемешивают и оставляют на 15 минут для полного развития окраски. Полученный окрашенный раствор и холостую пробу фотометрируют как описано в 8.3.

9.1.3 При определении содержания железа общего в питьевой воде допускается не кипятить пробу при условии экспериментального доказательства получения сопоставимых результатов определения, с учетом погрешности измерения, содержания железа общего в пробах питьевой воды, анализируемых без предварительного кипячения и подвергшихся кипячению. В этом случае для анализа отбирают 25 см^3 подкисленной пробы исследуемой питьевой воды и далее проводят определении по 9.1.2.

Примечание - Для подтверждения сопоставимости результатов определения содержания железа общего в питьевой воде, анализируемой без предварительного кипячения и подвергшейся кипячению, необходимо проанализировать не менее десяти проб питьевой воды, наиболее типичных для данного региона, технологии водоподготовки и водоснабжения.

9.2 Определение содержания в воде железа (II)

Отбирают 25 $см^3$ подкисленной при отборе пробы, помещают в мерную колбу на 50 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ буферного раствора и 1 $см^3$ раствора ортофенантролина. Доводят до метки бидистиллированной или деионизованной водой и измеряют оптическую плотность как описано в 8.3.

9.3 Если массовая концентрация железа выше 2,0 $мг/дм^3$, то исследуемую пробу воды разбавляют бидистиллированной или деионизованной водой, далее проводят определение в соответствии с 9.1, 9.2.

10 Вычисление и оформление результатов измерений

10.1 Расчет массовой концентрации железа в пробах питьевых и природных вод (С, $мг/дм^3$), проводят по формуле:

$$C=(D-Dхол)\cdot Кгр\cdot , \qquad (2)$$

где $К_{гр}$ - коэффициент градуировочной зависимости;

D и Dхол - значения оптических плотностей анализируемой и холостой проб;

В случае проведения определения железа общего по 9.1.3 и железа (II) по 9.2, полученный результат необходимо умножить на 2.

В случае разбавления исходной пробы воды по 9.3, полученный результат умножают на кратность разбавления.

10.2 Результаты измерений концентрации железа в пробах питьевых и природных вод в документах, предусматривающих их использование, представляются в виде:

$$C \pm \Delta, мг/дм^3,$$

где С - массовая концентрация железа в пробе, $мг/дм^3$,

Δ - абсолютная погрешность массовой концентрации железа при доверительной вероятности Р = 0,95.

Значение Δ рассчитывается по формуле:

$$\Delta = \frac{C}{100}\cdot \delta , \qquad (3)$$

где δ- доверительные границы относительной погрешности измерения массовой концентрации при Р = 0,95, % (таблица 1).

11 Контроль качества результатов измерений

11.1 Контроль стабильности результатов измерений

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, раздел 6, используя методы контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности и контроля стабильности правильности рутинного анализа. Средство контроля готовят из ГСО состава водных растворов железа и анализируют согласно разделу 9. При построении контрольных карт для расчета пределов действия и предупреждения используют значения стандартного отклонения промежуточной прецизионности при различиях по фактору «время», «оператор», «оборудование», $\sigma_{I(T;O,E)}$, приведенные в таблице 2.

Таблица 2

Диапазон измерений массовой концентрации железа, мг/дм^3	Стандартное отклонение промежуточной прецизионности (при различиях по факторам «время», «оператор», «оборудование»), $\sigma_{I(T,O,E)}$, %
от 0,05 до 1,0 включ.	10
св. 1,0 до 2,0 включ.	7

При неудовлетворительных результатах контроля, например, превышение предела действия или регулярное превышение предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе повторяют градуировку прибора, проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

Периодичность проведения контроля стабильности результатов измерений устанавливают индивидуально для каждой лаборатории в соответствии с документами по внутрилабораторному контролю качества результатов анализа.

11.2 Оперативный контроль точности результатов измерений.

При внедрении методики в практику работы лаборатории проводят контроль точности результатов измерений массовой концентрации железа, используя метод добавок в пробы различных типов вод, анализируемых в лаборатории.

Приготовление добавок осуществляется в соответствии с 8.2 методики. Величина добавки рассчитывается таким образом, чтобы полученное после введения добавки (Сд) значение массовой концентрации железа в пробе воды (Ск) удовлетворяло условию

$$Ск = (1,5 \div 2)С,$$

где С- экспериментально установленное значение массовой концентрации железа в пробе до введения добавки.

Анализ пробы воды с добавкой производят в тех же условиях, что и исходной пробы воды.

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие

$$| Ск - С' - Сд | \le К,$$

где К - норматив оперативного контроля точности,

Сд - действительное значение массовой концентрации железа в добавке.

Значение норматива оперативного контроля точности рассчитывается по формуле:

$$К = 0,84\sqrt{\Delta_1^2 + \Delta_2^2}, \text{ где}$$

Δ_1 и Δ_2- абсолютные погрешности определения массовой концентрации железа в пробе без добавки и в пробе с добавкой. Значения Δ_1 и Δ_2 рассчитываются по формулам

$$\Delta_1 = (\delta \cdot С)/100, \qquad \Delta_2 = (\delta \cdot Ск)/100$$

δ -относительная погрешность определения массовой концентрации железа ,% (таблица 1).

При превышении норматива оперативного контроля точности эксперимент повторяют. В случае повторного превышения норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и принимают меры для их устранения.

После внедрения МВИ в практику работы лаборатории при необходимости проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят межлабораторные сравнительные испытания с использованием данной методики для оценки стандартного отклонения воспроизводимости. В случае невозможности организации межлабораторных сравнительных испытаний допускается, согласно МИ 2336-2002, оценить значение стандартного отклонения воспроизводимости, σ_R, по формуле: $\sigma_R = 1{,}2 \cdot \sigma_{I(T,O,E)}$. Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, пункт 5.3. Сопоставление альтернативных методов измерений проводят по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, раздел 8.

Приложение А
(информационное)

Результаты межлабораторных сравнительных испытаний

Оценки стандартных отклонений повторяемости и воспроизводимости

В таблице А.1 представлены данные по результатам межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ), проведенных Органом по аккредитации ЦИКВ среди аккредитованных лабораторий. Представленные данные не применимы для обобщений.

Таблица А.1

Наименование образца	Дата МСИ	p	n	y, мг/дм^3	s_r, мг/дм^3	s_r, %	s_R, мг/дм^3	s_R, %
Питьевая вода	29.09.2003 г.	5	1	0,54	-	-	0,022	4

p – количество лабораторий;

n – количество измерений, полученных в каждой лаборатории;

y – общее среднее значение массовой концентрации железа в образце;

s_r – оценка стандартного отклонения повторяемости результатов измерений;

s_R – оценка стандартного отклонения воспроизводимости результатов измерений.

Центр Исследования и Контроля Воды
аккредитован в Системе аккредитации аналитических лабораторий (центров)
Госстандарта России, № Госреестра РОСС RU.0001.510045
Метрологическая служба аккредитована на право аттестации методик выполнения измерений и проведения метрологической экспертизы документов, в том числе применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора,
№ Госреестра 01.00031-97

199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9
Факс (812) 323 -04-79

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 070052

о метрологической аттестации
методики выполнения измерений массовой концентрации железа
в пробах питьевых и природных вод фотометрическим методом
ЦВ 1.04.46-00 «А»

Методика выполнения измерений массовой концентрации железа в пробах питьевых и природных вод (ЦВ 1.04.46-00 «А»),

разработанная Центром исследования и контроля воды,

регламентированная в документе: «Методика выполнения измерений массовой концентрации железа в пробах питьевых и природных вод фотометрическим методом (ЦВ 1.04.46-00 «А»)»

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментального исследования МВИ и метрологической экспертизы материалов по ее разработке.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

Диапазон измерений массовой концентрации железа, мг/дм^3	Характеристика погрешности (границы интервала, в котором погрешность находится с доверительной вероятностью P=0,95) ±δ, %
от 0,05 до 1,0	20
св. 1,0 до 2,0	15

Свидетельство выдано 15 июня 2000 года

Директор Н.П. Ушаков

Главный метролог С.А. Виноградов

gost.e-ecolog.ru