ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А.А.Соловьянов
января 2000 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТОВ В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2.164-2000

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2000 г.
(издание 2009 г.)

ЭС НТИ "Техэксперт"
gost.e-ecolog.ru

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГУ «ФЦАО»).

Заместитель директора ФГУ «ФЦАО» М.Ю.Гавриков

Разработчик: Аналитический центр ЗАО «РОСА»
Адрес: 119297, г. Москва, ул.Родниковая, д. 7, стр. 3Б
Телефон: (495) 439-52-13
Факс: (495) 435-13-00

Регистрационный код МВИ в Федеральном реестре: ФР.1.31.2009.06195

ЭС НТИ "Техэксперт"

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает фотометрическую методику количественного химического анализа для определения суммарной концентрации гексацианоферратов (ферроцианидов) (II) и (III) в природных и сточных водах в диапазоне концентраций от 0,5 до 4 мг/дм^3. При анализе проб с концентрацией гексацианоферратов свыше 4 мг/дм^3 необходимо соответствующее разбавление пробы.

Продолжительность анализа одной пробы 3,5 часа, серии из 10 проб – 4 часа.

Блок схема анализа приведена в Приложении 1.

Проведению анализа мешают:

- взвешенные вещества (удаляют фильтрованием пробы);
- роданиды, если их концентрация превышает концентрацию гексацианоферратов (II) более чем в 5 раз.

Цианиды не мешают проведению анализа.

1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Таблица 1

Значения показателей точности, правильности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R,%	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm$ δ, %
от 0,5 до 1 вкл.	12	17	7	34
св. 1 до 4 вкл.	9	12	6	24

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Фотометрический метод определения суммарной массовой концентрации гексацианоферратов (II и III) основан на взаимодействии гексацианоферратов (II) с ионами железа (III) с образованием берлинской лазури, а гексацианоферратов (II) с ионами железа (II) с образованием турнбулевой сини с последующим измерением оптической плотности комплексов синего цвета при длине волны 610 нм.

Поскольку интенсивность окраски берлинской лазури и турнбулевой сини от равных количеств гексацианоферратов (II) и гексацианоферратов (III)

ЭС НТИ "Техэксперт"

одинакова, количественное определение проводят по градуировочной характеристике установленной для гексацианоферратов (II).

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений и вспомогательное оборудование

3.1.1. Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104, класс точности 2;

3.1.2. Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр, позволяющий проводить измерения при длине волны 610 нм и снабженный кюветами с толщиной поглощающего слоя 30 мм.

3.1.3. Дистиллятор или установка любого типа для получения воды дистиллированной по ГОСТ 6709 или деионизованной 2 степени чистоты по ГОСТ Р 52501;

3.1.4. Холодильник бытовой любой марки, обеспечивающий температуру 4 – 10 °С;

Допускается использование других средств измерения, метрологические характеристики которых не хуже, чем у вышеуказаниых и вспомогательных устройств с техническими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных.

3.2. Лабораторная посуда

3.2.1. Колбы мерные вместимостью 50, 100, 500 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770 класс точности 2;

3.2.2. Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$ по ГОСТ 29227, класс точности 2;

3.2.3. Цилиндры мерные вместимостью 50 $см^3$ с притертыми пробками по ГОСТ 1770, класс точности 2.

3.2.4. Воронки лабораторные стеклянные диаметром 90 мм по ГОСТ 19908.

3.2.5. Стаканы вместимостью 100 $см^3$ по ГОСТ 25336.

3.2.6. Склянка из темного стекла вместимостью 500 $см^3$ (для хранения основного градуировочного раствора).

3.2.7. Флакон пластиковый вместимостью 500 $см^3$ (для хранения раствора щелочи).

3.3. Материалы

3.3.1. Фильтры бумажные “синяя лента” по ТУ 9-09-1678-77.

3.3.2. Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181.

3.4. Реактивы

3.4.1. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или деионизованная степени чистоты 2 по ГОСТ Р 52501;

ЭС НТИ "Техэксперт"

3.4.2. Натрий гидроокись (натрия гидроксид, едкий натр), ч.д.а. по ГОСТ 4328.
3.4.3. Кислота соляная (хлористоводородная кислота) (ρ=1,18 г/дм^3), ч.д.а по ГОСТ 3118.
3.4.4. Кислота серная, х.ч. по ГОСТ 4204
3.4.5. Железо трехххлористое, 6-водное (железо хлорное, железа (III) хлорид), ч.д.а. по ГОСТ 4147.
3.4.6. Железо (II) сернокислое, 7-водное (железо серное закисное, железа (II) сульфат) $FeSO_4 \times 7H_2O$, ч.д.а. по ГОСТ 4148.
3.4.7. Калий железистосинеродистый, 3-х водный (калия гексацианоферрат (II), соль кровяная желтая) $K_4[(Fe(CN)_6)] \times 3H_2O$, ч.д.а. по ГОСТ 4207 (вещество гарантированной чистоты).

Допускается использование реактивов с квалификацией не ниже, чем у вышеуказанных.

4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.4.019.
4.2. При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ 12.1.019.
4.3. Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004.
4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического анализа и изучивший правила эксплуатации используемого оборудования.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	20 – 28 °С
влажность воздуха	не более 80 % при 25 °С
частота переменного тока	(50 ± 1) Гц;
напряжение в электросети	(220 ± 10) В.

7. ОТБОР ПРОБ

7.1. Отбор проб воды осуществляют по ГОСТ 51592 в пластиковые флаконы. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 0,1 дм^3.
7.2. Пробы не консервируют. Анализ следует проводить не позже, чем через 6 часов с момента отбора.

ЭС НТП "Техэксперт"

7.3. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- место, дата и время отбора;
- определяемый показатель;
- шифр пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. *Подготовка аппаратуры*

Подготовку спектрофотометра или фотоэлектроколориметра к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

8.2. *Приготовление растворов*

8.2.1. *Приготовление раствора соляной кислоты* 1:7

Прибавляют при перемешивании к 7 объемам дистиллированной воды 1 объем хлористоводородной кислоты (ρ=1,18 г/см^3). Срок хранения раствора 6 месяцев при комнатной температуре.

8.2.2. *Приготовление 0,1 % раствора хлорида железа (III)*

В мерной колбе вместимостью 100 см^3 растворяют 0,1 г хлорида железа в небольшом количестве дистиллированной воды, прибавляют 5 см^3 разбавленной 1:7 хлористоводородной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор устойчив при комнатной температуре в течение 1 месяца.

8.2.3. *Приготовление 0,1 М раствора гидроксида натрия*

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 вносят 4,0 г гидроксида натрия, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в пластиковом флаконе. Срок хранения раствора 1 месяц при комнатной температуре.

8.2.4. *Приготовление раствора серной кислоты 3:97*

Прибавляют осторожно при перемешивании к 97 объемам дистиллированной воды 3 объема концентрированной серной кислоты. Срок хранения раствора 6 месяцев при комнатной температуре.

8.2.5. *Приготовление 0,1 % раствора сульфата железа (II)*

В мерной колбе вместимостью 100 см^3 растворяют 0,1 г сульфата железа в дистиллированной воде, прибавляют 5 см^3 разбавленной (3 : 97) серной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора 1 месяц при температуре 4–10°С.

8.2.6. *Приготовление градуировочных растворов*

Основной градуировочный раствор с концентрацией гексацианоферратов (II) 1000 мг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 0,9964 г соли $K_4[Fe(CN)_6]\times 3H_2O$, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем

ЭС НТИ "Техэксперт"

раствора до метки. Перемешивают. Срок хранения раствора 2 месяца при температуре 4 – 10°С в склянке из темного стекла.

8.2.7. *Рабочий градуировочный раствор с концентрацией гексацианоферратов (II) 10 мг/дм^3.*

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 основного градуировочного раствора и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Раствор применяют свежеприготовленным.

8.3. *Установление градуировочной характеристики*

В мерные колбы или в цилиндры вместимостью 50 см^3 вносят 0 – 2,5 – 5 – 10 – 15 – 20 см^3 рабочего градуировочного раствора, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Концентрации гексацианоферрата (II) в приготовленных градуировочных растворах 0 – 0,5 – 1,0 – 2,0 – 3,0 – 4,0 мг/дм^3. К растворам прибавляют по 1 см^3 0,1 % раствора хлорида железа (III) и 1 см^3 0,1 % раствора сульфата железа (II), перемешивают, закрывают цилиндры пробками и оставляют не менее чем на 30 минут при комнатной температуре. Измеряют оптическую плотность растворов при длине волны 610 нм в кюветах с толщиной оптического слоя 30 мм.

По полученным результатам строят градуировочный график в координатах оптическая плотность – содержание гексацианоферратов (II) в мг/дм^3.

Градуировочную характеристику устанавливают при смене партии любого из реактивов, после ремонта или юстировки прибора, но не реже 1 раза в 3 месяца.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят по одному градуировочному раствору ежедневно перед выполнением серии анализов. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если полученное значение концентрации градуировочного раствора не отличается от аттестованного значения концентрации градуировочного раствора более чем на 10 %.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить повторное измерение этого градуировочного раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием других градуировочных растворов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении отклонения результата от градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

ЭС НТИ "Техэксперт"

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Пробу фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента», доводят pH пробы до значения 4 – 5 ед. pH, добавляя по каплям раствор гидроксида натрия (0,1 М) или соляной кислоты (1:7), контролируя значение pH с помощью универсальной индикаторной бумаги. Отбирают 50 $см^3$ подготовленной к анализу пробы, переливают её в мерную колбу или цилиндр и приливают к пробе 1 $см^3$ 0,1 % раствора хлорида железа (III) и 1 $см^3$ 0,1% раствора сульфата железа (II). Раствор перемешивают и оставляют на 30 минут при комнатной температуре. После выдержки измеряют оптическую плотность при длине волны 610 нм в кюветах с толщиной оптического слоя 30 мм по отношению к холостой пробе. В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду, в которую добавляют по 1 $см^3$ растворов хлорида и сульфата железа.

Примечание: Окрашенный комплекс устойчив в течение 15-16 часов. Если после длительного стояния выпадает осадок, его легко растворить интенсивным перемешиванием.

10. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Суммарную концентрацию гексацианоферратов (II и III) (X в $мг/дм^3$) рассчитывают по формуле:

$$X = C_{гр} \times K, \text{ где}$$

$C_{гр}$– содержание гексацианоферратов в $мг/дм^3$, найденное по градуировочному графику;

K – коэффициент разбавления.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1.Результаты количественного анализа в протоколах анализов представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/ дм}^3 \ (P = 0,95),$$

$$\Delta = \delta \times 0,01 \times X, \text{ где}$$

δ – значения характеристики погрешности (см. табл. 1).

11.2.Результаты измерений в диапазоне концентраций от 0,5 $мг/дм^3$ до 4 $мг/дм^3$ заносят в протокол анализа, округляя с точностью до 0,01 $мг/дм^3$.

12. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1.При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости (r). Значения r приведены в таблице 2.

ЭС НТИ "Техэксперт"

12.2.При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости проводят с учетом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями не должно превышать предела воспроизводимости (R). Значения R приведены в таблице 2.

Таблица 2

Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя параллельными результатами измерений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,5 до 1 вкл.	33	47
св. 1 до 4 вкл.	25	33

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

13.1.Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации контрольной процедуры с использованием образцов для контроля);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности погрешности и среднеквадратического отклонения повторяемости и внутрилабораторной прецизионности).

13.2.Контроль процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля:

Анализируют образец для контроля, приготовленный с использованием вещества гарантированной чистоты. Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_K = X - C,$$

где X–результат анализа;

C–аттестованное значение гексацианоферратов в образце для контроля.

Для оценки качества процедуры выполнения анализа рассчитывают норматив контроля К по формуле:

$K = \Delta_л$,

где $\pm \Delta_л$ – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению ОК.

Примечание: На первом этапе допускается считать $\Delta_л = 0{,}84\,\Delta$, где Δ – показатель точности МВИ, Δ=0,01*δ*C, где δ – показатель точности (см. табл. 1).

ЭС НТИ "Техэксперт"

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \leq |K|,$$

процедуру анализа признают удовлетворительной. Претензии к качеству процесса измерений не предъявляют.

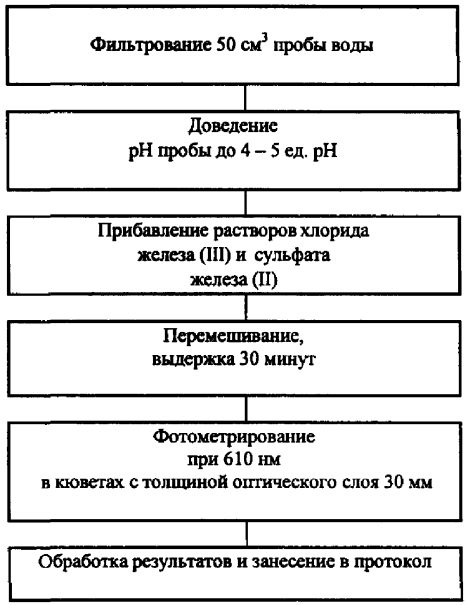
При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

13.3.Процедуру контроля стабильности показателей качества результатов анализа (повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности) проводят в соответствии с порядком, установленным в лаборатории.

ЭС НТИ "Техэксперт"

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

БЛОК-СХЕМА АНАЛИЗА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТОВ В ВОДЕ



ЭС НТИ "Техэксперт"

1927

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
Государственный научный метрологический центр
ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.03.32 / 2008

Методика выполнения измерений массовых концентраций гексацианоферратов в природных и сточных водах фотометрическим методом,

(наименование измеряемой величины; объекта и метода измерений)

разработанная Аналитическим центром контроля качества воды ЗАО "РОСА",

(наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ)

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ

(вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ)

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав. лабораторией Г.И.Терентьев

Дата выдачи: 09.06.2008г.

Срок действия:

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская,4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-26-39, E-mail: uniim@uniim.ru

METRON

ЭС НТИ "Техэксперт"

Приложение к свидетельству № 223.1.01.03.32 / 2008
об аттестации методики выполнения измерений
массовых концентраций гексацианоферратов в природных и сточных водах
фотометрическим методом

1. Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности[*)] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
от 0.5 до 1 вкл.	12	17	7	34
св. 1 до 4 вкл.	9	12	6	24

2. Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0.5 до 1 вкл.	47
св. 1 до 4 вкл.	33

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

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

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Старший научный сотрудник
лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» О.В. Кочергина

*) Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2

ЭС НТИ "Техэксперт"
gost.e-ecolog.ru