МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии
и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.24.389 -
2011

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ БОРА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С АЗОМЕТИНОМ-АШ

Ростов-на-Дону
2011

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук.

3 СОГЛАСОВАН с ГУ НПО «Тайфун» 22.12.2010
и УМЗА Росгидромета 15.03.2011

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 16.03.2011

5 АТТЕСТОВАН ГУ ГХИ, свидетельство об аттестации № 41.24-2010 от 20.01.2010

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.389-2011 от 24.03.2011

7 ВЗАМЕН РД 52.24.389-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации бора в водах фотометрическим методом с азометином-Н»

©,Росгидромет, ГУ ГХИ, 2011

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Приписанные характеристики погрешности измерения 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 4
4.3 Дополнительное оборудование и реактивы для синтеза азометина-Аш 4
5 Метод измерений 5
7 Требования к квалификации операторов 5
8 Условия выполнения измерений 6
9 Отбор и хранение проб 6
10 Подготовка к выполнению измерений 6
10.1 Приготовление растворов и реактивов 6
10.2 Приготовление градуировочных растворов 8
10.3 Установление градуировочной зависимости 8
10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики 9
11 Выполнение измерений 10
12 Вычисление и оформление результатов измерений 11
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 11
13.1 Общие положения 11
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 12
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 12
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 13
Приложение А (рекомендуемое) Синтез азометина-Аш 15
Приложение Б (обязательное) Подготовка и регенерация катионита в H^+-форме 16
Приложение В (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованного раствора бора АР-В для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации бора фотометрическим методом 18

Введение

Бор относится к довольно распространенным элементам земной коры и встречается в составе ряда минералов и пород, которые являются природным источником соединений бора в водах.

В зависимости от pH в природных водах бор может находиться в виде различных боратов (солей борной и полиборной кислоты) или же свободных орто- и метаборной кислот. Предполагается также образование растворимых органических и неорганических комплексных соединений бора. Учитывая разнообразие соединений бора в природных водах и трудность (а часто и невозможность) выявления преобладающего соединения, целесообразно результат химического анализа выражать в пересчете на элементарный бор. При необходимости полученный результат может быть пересчитан на любую форму.

Соединения бора достаточно широко используются в керамической, металлургической, химической промышленности, для производства полупроводников, гербицидов, бытовых детергентов, медицинских препаратов.

Содержание бора в незагрязненных поверхностных водах, как правило, является низким (сотые, редко десятые доли миллиграмма в кубическом дециметре), однако может существенно повыситься в результате сброса сточных вод. В подземных минерализованных водах концентрация бора может быть достаточно высокой и достигать единиц и даже десятков миллиграммов в кубическом дециметре.

Хотя бор в небольших количествах необходим для роста и развития живых организмов, высокие его концентрации (2 мг/дм^3, а иногда и ниже) являются ядовитыми для растений. На животные организмы избыток бора также оказывает токсическое действие негативно влияя на нервную систему, отравляя некоторые ферменты, витамины и гормоны.

Содержание бора в поверхностных водах нормируется. Предельно допустимая концентрация (ПДК) его неорганических соединений (за исключением боргидридов) в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения и хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,5 мг/дм^3 в пересчете на бор.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ БОРА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С АЗОМЕТИНОМ-АШ

Дата введения - 2011-05-11

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее–методика) массовой концентрации неорганических соединений бора (боратов, полиборатов, борной и метаборной кислот) в природных и очищенных сточных водах в диапазоне от 0,10 до 1,00 мг/дм^3 в пересчете на бор фотометрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией бора, превышающей 1,00 мг/дм^3, допускается выполнение измерений после разбавления пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация бора в разбавленной пробе находилась в диапазоне от 0,10 до 1,00 мг/дм^3.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ 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, В.3 и В.4 (приложение В).

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 бора, X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, 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 0,10 до 0,25 включ.	0,01	0,02	0,02	0,05
Св. 0,25 до 1,00 включ.	0,02	0,03	0,04	0,08

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией бора свыше 1,00 мг/дм^3 после соответствующего разбавления границы погрешности измерения массовой концентрации бора в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta=(\pm\Delta_1)\cdot\eta; \qquad (1)$$

где $\pm\Delta_1$ - показатель точности измерения массовой концентрации бора в разбавленной пробе, найденный по таблице 1;

η - степень разбавления.

Предел обнаружения бора фотометрическим методом равен 0,05 мг/дм^3.

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 Спектрофотометр или фотометр или любого типа (СФ-46, СФ-56, КФК-3, КФК-2, и др.).

4.1.2 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 53228-2008.

4.1.3 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 53228-2008с наибольшими пределами взвешивания 200 г и 1000 г.

4.1.4 pH-метр или иономер любого типа (pH-150, pH-155, Экотест-2000, Анион-410 и др.) с измерительным стеклянным и хлорсеребряным вспомогательным электродами.

4.1.5 Государственный стандартный образец состава водных растворов бора ГСО 7337-96 (далее - ГСО).

4.1.6 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 $см^3$ - 8 шт.; 250 $см^3$ - 2 шт.

4.1.7 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 5 $см^3$ - 2 шт.; 10 $см^3$ - 3 шт.

4.1.8 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 $см^3$ - 2 шт.; 10 $см^3$ - 1 шт.; 25 $см^3$ - 4 шт.

4.1.9 Цилиндры мерные исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 500 $см^3$ - 1 шт.; исполнения 1, 3 вместимостью: 25 $см^3$ - 2 шт.; 50 $см^3$ - 2 шт.; 100 $см^3$ - 2 шт.; 250 $см^3$ - 1 шт.; 1000 $см^3$ - 1 шт.

4.1.10 Колбы конические или плоскодонные, тип Кн или П, исполнения 1, 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 с пластмассовыми пробками вместимостью: 50 $см^3$ - 8 шт.; 100 $см^3$ - 8 шт.

4.1.11 Стаканы, тип В, исполнения 1, по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 $см^3$ – 2 шт.; 250 $см^3$ – 1 шт.; 600 $см^3$ – 3 шт.; 1000 $см^3$ – 1 шт.; 2000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.12 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82 СВ-19/9 - 1 шт.; СВ-24/10 - 2 шт.; СВ-34/12 - 1 шт.

4.1.13 Воронки лабораторные, тип В по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм -1шт.; 56 мм - 1 шт.; 75 мм – 1 шт.

4.1.14 Воронки фильтрующие с пористой пластиной, ТХС, по ГОСТ 25336-82 ВФ-1-40-ПОР 160 - 1 шт.; ВФ-1-90-ПОР 250 - 1 шт.

4.1.15 Колба с тубусом (колба Бунзена) исполнения 1 или 2 вместимостью 500 или 1000 $см^3$ по ГОСТ 25336-82 с резиновой пробкой.

4.1.16 Палочка стеклянная по ГОСТ 27460-87 диаметром 6-7 мм.

4.1.17 Шпатели.

4.1.18 Посуда стеклянная для хранения растворов вместимостью 100, 250, 500 и 1000 $см^3$.

4.1.19 Посуда полиэтиленовая или полипропиленовая для хранения проб воды и растворов вместимостью 100, 250, 500 и 1000 $см^3$.

4.1.20 Насос вакуумный лабораторный любого типа.

4.1.21 Электроплитка с регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

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

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 Кислота борная по ГОСТ 9656-75, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Азометин-Аш, ч., или 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоты мононатриевая соль (Аш-кислоты мононатриевая соль) по ТУ 6-09-05-620-77, ч. и о-оксибензальдегид (салициловый альдегид) импортный с содержанием основного вещества не менее 98 %.

4.2.3 Этилендиаминтетрауксусной кислоты динатриевая соль, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652-73, ч.д.а.

4.2.4 Аммоний уксуснокислый (ацетат аммония) по ГОСТ 3117-78, ч.д.а., или аммиак водный концентрированный по ГОСТ 3760-79, ч.д.а. и уксусная кислота по ГОСТ 61-75, ч.д.а.

4.2.5 Кислота лимонная по ГОСТ 3652-69, х.ч.

4.2.6 Кислота аскорбиновая фармакопейная по ФС 42-2668-95.

4.2.7 Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552-80, ч.д.а.

4.2.8 Кислота серная по ГОСТ 4204-77, ч.д.а.

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

4.2.10 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.

4.2.11 Катионит сильнокислотный КУ-2-8 чС по ГОСТ 20298-74 или другой, равноценный по характеристикам.

4.2.12 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.13 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2»; 0,45 мкм по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

4.2.14 Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181-76.

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

4.3 Дополнительное оборудование и реактивы для синтеза азометина-Аш

4.3.1 Термометры лабораторные по ГОСТ 29224-91 с диапазоном температур от 0 °С до 100 °С и от 0 °С до 250 °С.

4.3.2 Мешалка с электроприводом и стеклянной насадкой любого типа.

4.3.3 Колба двугорлая круглодонная КГУ-2, исполнения 1, ТС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 $см^3$ - 1 шт.

4.3.4 Колба круглодонная для перегонки КП (колба Вюрца) исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 $см^3$ - 1 шт.

4.3.5 Пробирка с притертой пробкой, тип П 4, ХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью 5 - 10 $см^3$ - 1 шт.

4.3.6 Калия гидроокись (гидроксид калия) по ГОСТ 24363-80 или импортный, ч.д.а.

4.3.7 Спирт этиловый по ГОСТ 18300-87.

4.3.8 Диэтиловый эфир (для наркоза).

4.3.9 Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента" по ТУ 6-09-1678-76.

5 Метод измерений

Выполнение измерений основано на способности боратов и борных кислот в аммонийно-ацетатном буферном растворе образовывать растворимый комплекс желтого цвета с азометином-Аш, продуктом конденсации салицилового альдегида с 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислотой (Аш-кислотой). Максимум оптической плотности образующегося соединения наблюдается в диапазоне длин волн от 400 до 420 нм.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации бора 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, 3, 4 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных ПДК в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

6.4 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием или без профессионального образования, но имеющие стаж работы не менее года, освоившие методику. Проведение синтеза азометина-Аш могут выполнять только лица, имеющее профессинальное образование.

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±5) °С;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50±1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации бора 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. Пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 10 мин в дистиллированной воде. Допустимо использование бумажных фильтров «синяя лента», промытых дистиллированной водой. Первые порции фильтрата отбрасывают. Объем отбираемой пробы не менее 100 $см^3$.

Пробы не консервируют, хранят в полиэтиленовой посуде не более месяца.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Буферный раствор, pH 5,9±0,1

Вариант 1. В стакане вместимостью 1000 $см^3$ взвешивают 250 г ацетата аммония и растворяют его в 250 $см^3$ дистиллированной воды. Добавляют 1 г лимонной кислоты, 1 г трилона Б, 5 $см^3$ ортофосфорной кислоты и 80 $см^3$ раствора серной кислоты (1:4). Содержимое стакана тщательно перемешивают, при необходимости слегка подогревают до полного растворения.

Вариант 2. В стакан вместимостью 1000 $см^3$ приливают 190 $см^3$ уксусной кислоты, 360 $см^3$ концентрированного раствора аммиака, добавляют 1 г лимонной кислоты, 1 г трилона Б, 5 $см^3$ ортофосфорной кисло-

ты и 80 см^3 раствора серной кислоты (1:4). Содержимое стакана тщательно перемешивают.

В обоих случаях pH раствора контролируют по pH-метру и при необходимости доводят его до величины 5,9±0,1 с помощью растворов аммиака или гидроксида натрия, либо серной кислоты. Хранят раствор в полиэтиленовой посуде не более 3 мес.

10.1.2 Основной раствор азометина-Аш

Взвешивают 0,60 г азометина-Аш и 2,0 г аскорбиновой кислоты и растворяют их в мерной колбе вместимостью 100 см^3 в горячей дистиллированной воде, охлаждают и доводят раствор до метки. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в холодильнике не более 5 дней.

При отсутствии готового препарата азометина –Аш, его синтезируют в соответствии с приложением А из Аш-кислоты и салицилового альдегида.

10.1.3 Рабочий раствор азометина-Аш

Смешивают равные объёмы основного раствора азометина-Аш и буферного раствора с pH 5,9. Рабочий раствор используют в день приготовления. В течение дня хранят в холодильнике в полиэтиленовой посуде.

10.1.4 Раствор серной кислоты 1:4

В стакан вместимостью 600 см^3 помещают 200 см^3 дистиллированной воды, отбирают цилиндром 50 см^3 концентрированной серной кислоты, осторожно при перемешивании приливают её к дистиллированной воде. Раствор устойчив.

10.1.5 Раствор аскорбиновой кислоты

Растворяют 1,0 г аскорбиновой кислоты в 100 см^3 дистиллированной воды. Хранят в темноте не более недели.

10.1.6 Буферный раствор для учёта цветности воды

Смешивают равные объёмы растворов аскорбиновой кислоты (10.1.5) и буферного раствора с pH 5,9. Используют в день приготовления.

10.1.7 Раствор соляной кислоты, 4 моль/дм^3

В стакан вместимостью 600 см^3 приливают 330 см^3 дистиллированной воды, добавляют 170 см^3 концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Раствор хранят в плотно закрытой склянке.

10.1.8 Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм^3

В 920 см^3 дистиллированной воды растворяют 84 см^3 концентрированной соляной кислоты. Раствор устойчив.

10.1.9 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм^3

Помещают 40 г гидроксида натрия в стакан вместимостью 2000 см^3 и растворяют в 1000 см^3 дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

10.1.10 Подготовка катионита в H^+-форме

Подготовка катионита в H^+-форме приведена в приложении Б.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Градуировочный раствор готовят из ГСО с массовой концентрацией бора 1,00 мг/см^3.

Для приготовления градуировочного раствора отбирают 5,0 см^3 образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3. Доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация бора в градуировочном растворе составляет 20,0 мг/дм^3 (если концентрация бора в ГСО не равна точно 1,00 мг/см^3, рассчитывают массовую концентрацию бора в градуировочном растворе в соответствии с концентрацией конкретного образца). Раствор хранят в плотно закрытом полиэтиленовом флаконе не более 1 мес.

10.2.2 При отсутствии ГСО для приготовления градуировочного раствора допускается использовать аттестованный раствор бора, приготовленный из борной кислоты. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении В.

10.3 Установление градуировочной зависимости

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 100 см^3 градуированной пипеткой вместимостью 5 см^3 вносят 0,50; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см^3 градуировочного раствора с массовой концентрацией бора 20,0 мг/дм^3, доводят объём растворов до меток дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Массовые концентрации бора в полученных образцах равны соответственно 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80 и 1,0 мг/дм^3. Пипеткой отбирают дважды по 25 см^3 каждого образца и переносят их в сухие конические или плоскодонные колбы вместимостью 50-100 см^3. В каждую колбу добавляют пипеткой по 10 см^3 рабочего раствора азометина-Аш, перемешивают и оставляют стоять в темноте 2 ч. Оптическую плотность полученных растворов измеряют при длине волны максимума поглощения в диапазоне от 400 до 420 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно дистиллированной воды.

Одновременно выполняют холостой опыт, используя 25 см^3 дистиллированной воды. Среднюю оптическую плотность холостого опыта вычитают из средней оптической плотности градуировочных образцов.

Если измерение оптической плотности проводится на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра, то для каждой новой партии азометина-Аш следует подобрать оптимальную длину волны, при которой разница оптической плотности пробы и холостого опыта наибольшая. Для разных партий реактива это значение может колебаться в пределах нескольких нанометров. В дальнейшем все изме-

рения для данной партии азометина-Аш проводят при выбранной длине волны.

Градуировочную зависимость оптической плотности от массовой концентрации бора в градуировочных образцах рассчитывают методом наименьших квадратов. Градуировочные зависимости устанавливают при использовании новой партии азометина-Аш, либо при замене измерительного прибора.

10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.4.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при замене основного раствора азометина-Аш и буферного раствора. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 10.3 (не менее 3-х).

Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующих условий:

$$|X - C_r| \le \sigma_R \qquad (2)$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации бора в градуировочном образце, мг/дм^3;

C_r – приписанное значение массовой концентрации бора в градуировочном в образце, мг/дм^3;

σ_R – значение показателя воспроизводимости для концентрации C_r, мг/дм^3 (см. таблицу 1).

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (2), устанавливают новую градировочную зависимость.

10.4.2 При выполнении условия (2) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации бора в образцах. Эта разность должна иметь как положительные, так и отрицательные значения, если же все значения имеют один знак, это говорит о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

11 Выполнение измерений

11.1 Выполнение измерений при отсутствии мешающих влияний

11.1.1 Отмеривают пипеткой две аликвоты по 25 $см^3$ тщательно перемешанной отфильтрованной пробы воды и помещают их в сухие конические или плоскодонные колбы вместимостью 50-100 $см^3$. В каждую колбу добавляют пипеткой по 10 $см^3$ рабочего раствора азометина-Аш, перемешивают и оставляют стоять в темноте 2 ч. Оптическую плотность полученных растворов измеряют при оптимальной длине волны в диапазоне от 400 до 420 нм (см.10.3) в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно дистиллированной воды.

Одновременно выполняют два параллельных измерения оптической плотности холостых проб, в качестве которых используют 25 $см^3$ дистиллированной воды. Среднюю оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

11.1.2 Если оптическая плотность пробы превышает оптическую плотность градуировочного образца с массовой концентрацией бора 1,0 $мг/см^3$, следует провести повторное измерение, предварительно разбавив исходную пробу. Для этого отбирают пипеткой аликвоту анализируемой воды, помещают ее в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Аликвоту пробы для разбавления выбирают таким образом, чтобы массовая концентрация бора в разбавленной пробе находилась в диапазоне от 0,5 до 1,0 $мг/дм^3$.

11.2 Устранение мешающих влияний

11.2.1 Если анализируемая вода окрашена, следует ввести поправку на цветность. Для этого к 25 $см^3$ анализируемой воды добавляют 10 $см^3$ буферного раствора для учета цветности воды, через два часа измеряют оптическую плотность полученного раствора относительно дистиллированной воды и вычитают ее из оптической плотности пробы.

11.2.2 Для устранения мешающего влияния жесткости (более 10 °Ж) или высокого содержания металлов (более 10 $мг/дм^3$) пробу предварительно катионируют. Для этого отвешивают 9-10 г влажного катионита и переносят его в коническую колбу вместимостью 100 $см^3$. Приливают 20-25 $см^3$ анализируемой воды, ополаскивают катионит и сливают воду как можно полнее. Добавляют новую порцию воды (около 80 $см^3$) и оставляют на 15 мин, периодически перемешивая пробу. Через 15 мин пипеткой отбирают 25 $см^3$ катионированной воды и проводят определение бора, как описано в 11.1.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Массовую концентрацию бора в анализируемой пробе воды X, мг/дм^3, находят по градуировочной зависимости.

Если проводилось измерение массовой концентрации бора в разбавленной пробе, полученную величину умножают на степень разбавления η, равную 100/V, где V – аликвота анализируемой пробы воды, отобранная для разбавления, см^3.

12.2 Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

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

где $\overline{X}$ - среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r_n ($2,77 \cdot \sigma_r$); при превышении предела повторяемости поступают согласно 13.2;

$\pm\Delta$ - границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации бора (таблица 1).

Численные значения результата измерения 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:

$$\overline{X} \pm \Delta_л \ (P=0,95), \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (4)$$

где $\pm\Delta_л$ – границы характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений.

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

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

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (5)$$

где X_1, X_2 – результаты единичных измерений массовой концентрации бора в пробе, мг/дм^3.

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \quad (6)$$

где σ_r – показатель повторяемости, мг/дм^3 (таблица 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п. \quad (7)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (7) 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.

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.3.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

13.3.2 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = |\overline{X'} - \overline{X} - C|, \quad (8)$$

где $\overline{X'}$ – среднее арифметическое результатов контрольных измерений массовой концентрации бора в пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

$\overline{X}$ – среднее арифметическое результатов контрольных измерений массовой концентрации бора в рабочей пробе, мг/дм^3;

С – концентрация добавки, мг/дм^3.

13.3.3 Норматив контроля погрешности К, мг/дм^3 рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л_{X'}} + \Delta^2_{л_X}}, \quad (9)$$

где $\Delta_{л_{X'}}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации бора в пробе с добавкой, мг/дм^3;

$\Delta_{л_X}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации бора в рабочей пробе, мг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{л_{X'}}=0{,}84\,\Delta_{X'}$ и $\Delta_{л_X}=0{,}84\cdot\Delta_X$ с последующим их уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

13.3.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \quad (10)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14. 1 Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями, не должно превышать предела воспроизводимости R. 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

$$R = 2{,}77\sigma_R. \qquad (10)$$

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

14.3 Проверку приемлемости проводят при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Приложение А
(рекомендуемое)

Синтез азометина-Аш

Растворяют 18 г Аш-кислоты в 1 $дм^3$ дистиллированной воды при слабом нагревании, фильтруют раствор через бумажный фильтр в круглодонную двугорлую колбу. Нейтрализуют полученный раствор 10 %-ным раствором гидроксида калия по универсальной индикаторной бумаге и затем добавляют по каплям концентрированную соляную кислоту при непрерывном перемешивании раствора до pH 1,5-3,0 (около 4 $см^3$). Добавляют 20 $см^3$ свежеперегнанного салицилового альдегида ($t_{кип}$ = 196,5 °С) и энергично перемешивают раствор мешалкой со стеклянной насадкой в течение 1 часа при слабом нагревании (50-70 °С). После этого мешалку удаляют, а раствор оставляют на ночь для полного осаждения азометина-Аш.

Перегонку салицилового альдегида проводят, нагревая небольшое его количество в колбе Вюрца. Отгон собирают в пробирку с притертой пробкой вместимостью 5 -10 $см^3$ непосредственно из отвода колбы (без холодильника).

Примечание - Если салициловый альдегид имеет бледно-жёлтую окраску, его допускается использовать без перегонки.

На следующий день содержимое колбы фильтруют через фильтрующую воронку с пористой пластиной, осадок на фильтре промывают 4 раза по 15 $см^3$ этилового спирта, 2-3 раза по 10 $см^3$ диэтилового эфира и сушат до постоянной массы при 90-100 °С.

Полученный реактив имеет светло-оранжевую окраску. При хранении реактива в герметично закупоренном флаконе в темном месте свойства его не изменяются в течение длительного времени.

Для приготовления 10 %-ного раствора гидроксида калия растворяют 10 г реактива в 90 $см^3$ дистиллированной воды.

Приложение Б
(обязательное)

Подготовка и регенерация катионита в H^+-форме

Около 100 г свежего, не использовавшегося ранее, катионита замачивают на 1-2 сут в насыщенном растворе хлорида натрия (70 г хлорида натрия растворяют в 200 $см^3$ дистиллированной воды). Затем сливают раствор хлорида натрия, промывают катионит 2-3 раза дистиллированной водой декантацией и на сутки заливают его раствором соляной кислоты 4 моль/$дм^3$. Окрасившийся раствор соляной кислоты сливают, и снова повторяют обработку катионита этим же раствором соляной кислоты до тех пор, пока он перестанет окрашиваться в желтый цвет.

Промывают катионит 2-3 раза дистиллированной водой, помещают его в фильтрующую воронку с пористой пластиной, соединенную с колбой Бунзена, и последовательно промывают раствором гидроксида натрия 1 моль/$дм^3$, дистиллированной водой, раствором соляной кислоты 1 моль/$дм^3$, и снова водой. Объем жидкости при каждой обработке должен составлять около 100 $см^3$. Промывание катионита дистиллированной водой осуществляют под небольшим разрежением.

Проводят 8-10 циклов обработки катионита. После последней обработки кислотой катионит отмывают дистиллированной водой до pH 6 по универсальной индикаторной бумаге. Хранят катионит под слоем дистиллированной воды в герметично закрытой склянке.

Отработанный катионит собирают в отдельную склянку и периодически регенерируют. Для этого переносят катионит в стакан, сливают лишнюю воду и обрабатывают катионит раствором соляной кислоты 4 моль/$дм^3$ (объем его должен примерно в 5 раз превышать объем смолы), встряхивая склянку 8-10 раз в течение 8-10 мин. Раствор соляной кислоты сливают и катионит отмывают декантацией дистиллированной водой до pH 6.

Катионит (как сухой, так и влажный) со временем стареет и теряет ионообменные свойства. Для проверки пригодности катионита готовят раствор хлорида натрия с молярной концентрацией 0,010 моль/$дм^3$, для чего взвешивают 0,0585 г хлорида натрия и растворяют его в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$. Две порции влажного катионита в H^+-форме массой около 10 г помещают в две конические колбы вместимостью 250 $см^3$, одну ополаскивают 20-30 $см^3$ дистиллированной воды, другую таким же объемом раствора хлорида натрия 0,010 моль/$дм^3$, затем в каждую колбу помещают соответственно 60-70 $см^3$ дистиллированной воды и раствора хлорида натрия и выдерживают в течение 15 мин, периодически встряхивая колбы. После этого измеряют pH катионированной воды в обеих колбах с помощью pH-метра или универсальной индикаторной бумаги. За счет замещения ио-

нов натрия в растворе на ионы водорода при выдерживании раствора хлорида натрия с катионитом, pH раствора понижается по сравнению с катионированной дистиллированной водой. Если качество катионита удовлетворительное, разница в величине pH должна составлять около 3 единиц.

Приложение В
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованного раствора бора АР-В для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации бора фотометрическим методом

В.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора бора, предназначенного для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации бора в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

В.2 Метрологические характеристики

В.2.1 Аттестованное значение массовой концентрации бора в аттестованном растворе АР-В составляет 1,00 мг/см^3.

В.2.2 Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации бора в аттестованном растворе АР-В с вероятностью 0,95 не превышают ± 0,0051 мг/см^3.

В.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 53228-2008.

В.3.2 Колба мерная 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 см^3.

В.3.3 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ 24/10 по ГОСТ 25336-82.

В.3.4 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

В.3.5 Шпатель.

В.4 Исходные компоненты аттестованного раствора

В.4.1 Кислота борная по ГОСТ 9656-75, ч.д.а., с содержанием основного вещества H_3BO_3 не менее 99,5 %.

В.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

В.5 Процедура приготовления аттестованного раствора АР-В

Для приготовления аттестованного раствора взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 1,430 г борной кислоты. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 250 см^3, растворяют примерно в 200 см^3 дистиллированной воды, затем доводят объём раствора в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Переносят раствор в плотно закрывающийся полиэтиленовый или полипропиленовый флакон.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию бора 1,00 мг/см^3.

В.6 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР-В

Аттестованное значение массовой концентрации бора С, мг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{1000 \cdot m \cdot 10{,}81}{V \cdot 61{,}83}, \qquad (B.1)$$

где m – масса навески борной кислоты, г;

10,81 и 61,83 - масса моля бора и борной кислоты, соответственно, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, см^3.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР-В Δ, мг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_\mu}{\mu})^2 + (\frac{\Delta_m}{m})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2}, \qquad (B.2)$$

где С – приписанное раствору значение массовой концентрации бора, мг/см^3;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества (H_3BO_3) в реактиве, приписанная реактиву квалификации «ч.д.а.», %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески борной кислоты, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

V – вместимость мерной колбы, см^3.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР-В равна

$$\Delta = 1{,}00 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}5}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0004}{1{,}430}\right)^2 + \left(\frac{0{,}30}{250}\right)^2} = 0{,}0051 \text{ мг/см}^3.$$

В.7 Требования безопасности

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

В.8 Требования к квалификации операторов

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

В.9 Требования к маркировке

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

В.10 Условия хранения

Аттестованный раствор следует хранить в плотно закрытом полиэтиленовом или полипропиленовом флаконе не более 6 мес.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

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

Факс: (8632) 22-44-70
Телефон (8632) 97-51-63
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений **№ 41.24-2010**

Методика выполнения измерений массовой концентрации бора в водах фотометрическим методом с азометином-Аш,
разработанная Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)
и регламентированная РД 52.24.389-2011 Массовая концентрация бора в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с азометином-Аш,
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 массовой концентрации бора, X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, 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 0,10 до 0,25 включ.	0,01	0,02	0,02	0,05
Св. 0,25 до 1,00 включ.	0,02	0,03	0,04	0,08

Таблица 2 - Диапазон измерений, значение пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации бора X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мг/дм^3
От 0,10 до 0,25 включ. Св. 0,25 до 1,00 включ.	0,03 0,06	0,06 0,08

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- 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).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.389-2011.

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

Дата выдачи свидетельства 20.01.2010 г.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru