ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГБУ
«Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»



_____ **В.В. Новиков**

22 июня 2016 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ХРОМА В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДИФЕНИЛКАРБАЗИДОМ

ПНДФ 14.1:2:4.52-96

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
(Издание 2016 г)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика измерений аттестована Центром метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» Уральского отделения РАН (Аттестат аккредитации № RA.RU.310657 от 12.05.2015), рассмотрена и одобрена федеральным государственным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики введено в действие взамен предыдущего издания ПНД Ф 14.1:2:4.52-96 (издание 2011 г) и действует до выхода нового издания.

Сведения об аттестованной методике измерений переданы в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Заместит Б. Сучков

Разработ
ФГБУ «ФЦА
Адрес: 117105, г.Москва, Варшавское шосс, ...
тел./факс: (495) 229-50-38, 943-2-944
e-mail: gost.e-ecolog.ru

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации ионов хрома общего, трех- и шестивалентного в питьевых, природных (*пресных, включая воды поверхностных и подземных источников*) и сточных водах фотометрическим методом с дифенилкарбазидом. Методика предназначена для измерения показателей состава питьевых, природных и сточных вод.

Диапазон измерений от 0,010 до 3,0 мг/дм^3.

Если массовая концентрация ионов хрома в анализируемой пробе ниже минимально определяемой, то допускается концентрирование путем упаривания.

Если массовая концентрация ионов хрома в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы массовая концентрация ионов хрома соответствовала регламентированному диапазону.

Определению мешают присутствующие в высоких массовых концентрациях (свыше 200 мг/дм^3) ионы ртути. С дифенилкарбазидом также вступают в реакцию и окрашивают раствор ванадий и молибден (VI), присутствие этих элементов допустимо при массовых концентрациях до 200 мг/дм^3.

Мешает определению железо (III) при содержании более 1 мг/дм^3, образующее с дифенилкарбазидом соединение, окрашивающее анализируемый раствор в желто-бурый цвет. Влияние железа устраняется добавлением ортофосфорной кислоты, что предусматривается в ходе определения.

Марганец при большом его содержании в пробе при окислении персульфатом может выпасть в осадок в виде диоксида марганца: осадок тогда отделяют фильтрованием через пористую пластинку.

При определении хрома (VI) на результаты может повлиять то обстоятельство, что хром в виде хромата и бихромата может окислять некоторые содержащиеся в пробе вещества в интервале времени между отбором пробы и анализом. В подобных случаях хром определяют непосредственно после отбора пробы.

В водах с высоким содержанием растворенных веществ может оказывать мешающее влияние повышенное содержание кальция, который в реакции с серной кислотой в ходе определения дает помутнение, вызванное осаждением сульфата кальция. В таких случаях рекомендуется использовать вариант определения, при котором вместо серной кислоты применяют трихлоруксусную кислоту (п.9.3).

В нейтральных или щелочных водах раздельное определение хрома (VI) и хрома (III) затруднено тем, что при подкислении таких вод, если они (как это обычно бывает) содержат восстановители – соли железа, сульфиты, многие органические вещества и т.п., происходит восстановление хрома (VI) до хрома (III).

В водах, содержащих окрашенные органические вещества, а также органические вещества, приводящие к восстановлению хрома при подкислении пробы, определить хром (VI) фотометрическим методом трудно даже тогда, когда эти воды имеют кислую реакцию, и поэтому по данной методике в мутных и окрашенных водах определяют только общее содержание хрома.

При невозможности устранения мешающих влияний при определении хрома по данной методике необходимо проводить определение хрома в соответствии с другими аттестованными методиками измерений.

Методика ФР 1.31.2016.24677* предназначена для работы с 22 сентября 2016 года.

gost.e-ecolog.ru *trology/registry/16/items/275989*

2 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика измерений должна обеспечивать выполнение измерений с погрешностью (неопределенностью), не превышающей норм точности измерений показателей состава и свойств вод, установленных ГОСТ 27384-2002.

Значения показателя точности измерений[1] – расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата 2 приведены в таблице 1. Бюджет неопределенности измерений приведен в приложении А.

[1] В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений.

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, *u*, %	Расширенная относительная неопределенность, *U* при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,010 до 0,10 включ.	14	28
Св. 0,10 до 3,0 включ.	9	18

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке качества проведения испытаний в лаборатории;

– оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

3 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ, РЕАКТИВАМ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы.

3.1 Средства измерений, стандартные образцы

Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 540$ нм.

Весы лабораторные неавтоматического действия, обеспечивающие в диапазоне от 1 г до 210 г измерения с относительной погрешностью не более 0,1%. Весы должны быть поверены.

Государственные стандартные образцы (ГСО) состава раствора ионов хрома с массовой концентрацией 1 мг/см^3. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации не более 1% при P=0,95.

Колбы мерные вместимостью 50; 100; 500; 1000 см^3 по ГОСТ 1770-74, 2 класс точности.

Пипетки градуированные вместимостью 1; 2; 5 и 10 см^3 по ГОСТ 29227-91, 2 класс точности.

Пипетки с одной отметкой вместимостью 1; 2; 5; 25 и 50 см^3 по ГОСТ 29169-91, 2 класс точности.

Цилиндры мерные вместимостью 50; 100 и 250 см^3 по ГОСТ 1770-74, 2 класс точности.

Шкаф сушильный с температурным режимом (105 ±2)°С, например, СНОЛ по ТУ 16-681.032-84.

3.2 Вспомогательное оборудование, материалы

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 и 50 мм.

Баня песчаная или плитка электрическая с регулятором температуры по ГОСТ 14919-83.

Фильтры обеззоленные по ТУ 6-09-1678-95.

Бумага индикаторная универсальная (с шагом 1 ед. pH) по ТУ 6-09-1181-89.

Колбы конические плоскодонные термостойкие КН-1(2)-100(250) по ГОСТ 25336-82.

Воронки стеклянные для фильтрования по ГОСТ 25336-82.

Фильтры Шотта по ГОСТ 25336-82 или фильтры мембранные с диаметром пор 0,40-0,45 мкм, например, производства фирмы Millipore или фирмы Владипор.

Холодильник бытовой любой марки, обеспечивающий хранение проб при температуре (2– 8)°С.

Бутыли из полимерного материала или боросиликатного стекла с притертыми или винтовыми пробками вместимостью не менее 250 $см^3$ для отбора и хранения проб.

Таймер любой модели.

Примечания

1 Допускается использование других средств измерений утвержденных типов, обеспечивающих измерения с установленной точностью.

2 Допускается использование другого оборудования с метрологическими и техническими характеристиками, аналогичными указанным.

3 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.3 Реактивы

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220-75.

Аммоний надсернокислый (персульфат аммония) по ГОСТ 20478-75.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ Р 55878-2013.

Серная кислота по ГОСТ 4204-77.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77.

Дифенилкарбазид, ч.д.а.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552-80.

Кислота азотная по ГОСТ 4461-77.

Трихлоруксусная кислота по ТУ 6-09-1926-77.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Примечания

1 Все реактивы, используемые для измерений, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов хрома основан на реакции дифенилкарбазида в кислой среде с бихромат-ионами с образованием соединения фиолетового цвета, в котором хром содержится в восстановленной форме в виде хрома (III), а дифенилкарбазид окислен до дифенилкарбазона.

Измерение проводят при длине волны $\lambda = 540$ нм.

В одной порции пробы проводят окисление хрома (III) до хрома (VI) персульфатом и определяют суммарное содержание в пробе обеих форм хрома, в другой порции пробы окисление хрома (III) не проводят и определяют только содержание хрома (VI). По разности между полученными результатами находят содержание хрома (III).

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений массовой концентрации ионов хрома необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

5.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

5.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-*2015**.

5.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

5.6 Используемую в работе посуду не допускается мыть хромовой смесью! Для обработки стеклянной посуды необходимо применять моющие средства, раствор азотной кислоты и тщательно промывать водопроводной, а затем дистиллированной водой.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического анализа, изучивший инструкции по эксплуатации спектрофотометра или фотоколориметра и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

- температура окружающего воздуха (20±5)°С;
- атмосферное давление (84,0-106,7) кПа (630-800 мм рт.ст);
- относительная влажность не более 80 % при t=25 °С;
- напряжение сети (220±22) В.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: отбор и хранение проб, подготовка прибора к работе, приготовление вспомогательных и градуировочных растворов, установление и контроль стабильности градуировочной характеристики.

8.1 Отбор и хранение проб

8.1.1 Отбор проб природных и сточных вод производится в соответствии с требованиями ГОСТ 31861-2012 «Вода. Общие требования к отбору проб», ПНД Ф 12.15.1-08 (Издание 2015 г.) «Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод».

Отбор проб питьевых вод производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 56237-2014 «Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах».

При необходимости определения хрома (VI) анализ осуществляют непосредственно после отбора пробы, так как хромат или бихромат может окислять некоторые вещества, находящиеся в пробе между взятием пробы и ее исследованием. Срок хранения пробы при этом не более 6 часов после

отбора пробы при обычных условиях и не более 24 часов при хранении в тёмном месте при температуре (2-8)^{0}С.

8.1.2 Бутыли для отбора и хранения проб воды при необходимости обезжиривают раствором синтетического моющего средства, промывают водопроводной водой, обрабатывают раствором азотной кислоты (1:1), тщательно промывают водопроводной, затем 3-4 раза дистиллированной водой.

8.1.3 Пробы воды (объём не менее 250 см^3) отбирают в бутыли из полимерного материала или стекла, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

8.1.4 Пробы анализируют не позже, чем через 6 часов после отбора. При определении общего содержания хрома допускается консервирование (приблизительно 5 см^3 концентрированной азотной кислоты (HNO_3) на 1 дм^3 воды до достижения pH пробы не менее 2 ед. pH по универсальной индикаторной бумаге). Срок хранения законсервированной пробы составляет не более 1 месяца.

Если требуется отдельно определить хром в растворимой и нерастворимой формах, часть пробы фильтруют через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм (до консервации), и в ней определяют растворенную форму. В этом случае, пробу необходимо отбирать только в ёмкости из полимерного материала, консервировать при этом следует полученный фильтрат.

8.1.5 Проба воды не должна подвергаться воздействию прямого солнечного света. Для доставки в лабораторию сосуды с пробами упаковывают в тару, обеспечивающую сохранность и предохраняющую от резких перепадов температуры. При отборе проб составляют сопроводительный документ по утвержденной в лаборатории форме, в котором указывают:

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

место, время отбора;

номер пробы;

объём пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8.2 Подготовка прибора к работе

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

8.3 Приготовление вспомогательных растворов

8.3.1 Гидроксид натрия (NaOH), водный раствор молярной концентрации 1,0 моль/дм^3

40 г NaOH растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу на 1 дм^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения в полиэтиленовом флаконе с плотно завинчивающейся крышкой – 6 месяцев.

8.3.2 Серная кислота (H_2SO_4), водный раствор молярной концентрации 0,5 моль/дм^3

27,3 см^3 серной кислоты плотностью 1,84 г/см^3 вносят небольшими порциями при перемешивании в (150-200) см^3 дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения – 6 месяцев.

8.3.3 Серная кислота, разбавленный раствор (1:1)

Смешивают равные объёмы серной кислоты и дистиллированной воды, осторожно приливая кислоту в воду. Срок хранения – 6 месяцев.

8.3.4 Азотная кислота, разбавленный раствор (1:1)

Смешивают равные объёмы кислоты и дистиллированной воды, приливая кислоту в воду. Срок хранения – 6 месяцев.

8.3.5 Дифенилкарбазид ($C_{13}H_{14}ON_4$), спиртовой раствор массовой доли 1,0%

Растворяют 0,50 г дифенилкарбазида в 50 см^3 этилового спирта. Раствор хранят в тёмной склянке не более 7 суток. Если раствор приобретает при хранении окраску, он непригоден для использования.

8.3.6 Персульфат аммония ($(NH_4)_2S_2O_8$), раствор массовой доли ≈10%*

10,0 г персульфата аммония растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят не более 5 суток.

8.3.7 Трихлоруксусная кислота, раствор

Растворяют 163,4 г трихлоруксусной кислоты приблизительно в 500 см^3 дистиллированной воды, переносят в мерную колбу на 1 дм^3 и доводят до метки этой же водой. Срок хранения составляет не более 3 месяцев.

8.3.8 Приготовление основного градуировочного раствора из ГСО[2] с аттестованным содержанием ионов хрома

В качестве основного градуировочного раствора используется ГСО[3] (1 см^3 раствора должен содержать 1 мг хрома).

Основной градуировочный раствор готовят из ГСО и хранят в соответствии с инструкцией по применению.

8.3.9 Приготовление рабочего градуировочного раствора (I)

Рабочий раствор готовят в день проведения анализа разбавлением основного раствора в 100 раз бидистиллированной водой. В 1 см^3 раствора содержится 0,010 мг хрома.

8.3.10 Приготовление рабочего градуировочного раствора (II)

Раствор готовят в день проведения анализа разбавлением рабочего раствора (I) в 10 раз бидистиллированной водой.

Для этого в мерную колбу вместимостью 50 см^3 пипеткой вносят 5,0 см^3 рабочего градуировочного раствора (I). Объём раствора доводят до метки ***бидистиллированной*** водой и перемешивают.

1 см^3 раствора должен содержать 0,001 мг хрома.

Рабочие градуировочные растворы готовят в день проведения анализа.*

8.4 Построение градуировочных графиков

8.4.1 Градуировочный график для определения хрома (VI)

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов хрома 0,01 – 1,0 мг/дм^3.

Для этого в ряд мерных колб вместимостью 100 см^3 необходимо поместить аликвоту соответствующего рабочего градуировочного раствора в соответствии с таблицей 2. Далее объём разбавляют дистиллированной водой до приблизительно 80 см^3, перемешивают и приливают 1 см^3 серной кислоты (1:1), 0,3 см^3 фосфорной кислоты, тщательно перемешивают, вносят 2 см^3 раствора дифенилкарбазида (по п.8.3.5), доводят объём дистиллированной водой до 100 см^3 и снова перемешивают.

---

[2] Приготовление градуировочных растворов из бихромата калия приведено в Приложении Б.

[3] Разрешается использование ГСО состава водного раствора ионов хрома другого значения при условии приготовления градуировочных растворов с указанными значениями массовой концентрации хрома.

Полученный раствор переносят в кювету через 10-15 минут и фотометрируют при $\lambda = 540$ нм по отношению к холостой пробе. Холостой пробой служит нулевой раствор (номер образца 1 в таблице 2).

Холостые пробы для определения хрома общего и хрома шестивалентного приготавливаются отдельно!

Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 2. Неопределенность, обусловленная процедурой приготовления, для образцов для градуировки не превышает 2,8 %.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

№ р-ра	Массовая концентрация ионов хрома в градуировочных растворах, мг/дм^3	Аликвотная часть растворов (см^3), помещенных в мерную колбу на 100 см^3	
		Рабочий раствор (II) с массовой концентрацией 0,001 мг/см^3. График 1 (кювета 50 мм)	Рабочий раствор (I) с массовой концентрацией 0,010 мг/см^3. График 2 (кювета 10 мм)
1	0,00	0,00	0,00
2	0,01	1,00	-
3	0,02	2,00	-
4	0,03	3,00	-
5	0,05	5,00	-
6	0,08	8,00	-
7	0,10	10,00	1,00
8	0,20	-	2,00
9	0,30	-	3,00
10	0,50	-	5,00
11	0,80	-	8,00
12	1,00	-	10,00

8.4.2 Градуировочный график для определения хрома общего

Для построения градуировочного графика для определения хрома общего необходимо в конические колбы вместимостью *до* 250 см^3* поместить аликвоты соответствующих рабочих градуировочных растворов в соответствии с таблицей 2, развести дистиллированной водой до приблизительно 80 см^3, прилить 0,3 см^3 серной кислоты (по п.8.3.3) и 10 см^3 раствора персульфата аммония. Полученную смесь необходимо прокипятить в течение 20-25 мин (весь персульфат должен разложиться, так как даже

следы неразложившегося персульфата аммония мешают последующему фотометрическому определению с дифенилкарбазидом) – при этом объём упаривается приблизительно до 50 см^3, охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и дальше продолжают анализ как при определении хрома (VI)*.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочных графиков каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. При построении градуировочных графиков по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс – величину концентрации вещества в колориметрируемой пробе воды, мг/дм^3.

8.4.3 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене партий реактивов, после поверки или ремонта прибора. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки.

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$| X - C | \le 0{,}01 \cdot 1{,}96 \cdot C \cdot u_{I(ТОБ)}, \qquad (1)$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации ионов хрома в образце для градуировки, мг/дм^3;

C – аттестованное значение массовой концентрации ионов хрома, мг/дм^3;

$u_{I(ТОБ)}$ – стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, %.

Значения $u_{I(ТОБ)}$ приведены в приложении А.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

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

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Определение хрома (VI)

Отбирают такой объём предварительно профильтрованной анализируемой воды, чтобы в нем содержалось от 0,001 до 0,1 мг хрома (полученное значение массовой концентрации не должно превышать верхнюю границу диапазона градуировочной характеристики), переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Пробу нейтрализуют раствором гидроксида натрия (по п.8.3.1) или раствором серной кислоты (по п.8.3.2) до pH =4 ед.pH, контролируя значение pH по универсальной индикаторной бумаге. Затем приливают 1 $см^3$ серной кислоты (по п.8.3.3), 0,3 $см^3$ фосфорной кислоты, перемешивают, вносят 2 $см^3$ раствора дифенилкарбазида (по п.8.3.5), снова перемешивают. Далее доводят объём дистиллированной водой до 100 $см^3$ и через 10-15 мин измеряют оптическую плотность при $\lambda = 540$ нм по отношению к холостой пробе.

В случае, если окраска и мутность пробы не уничтожены в процессе фильтрования, необходимо измерить оптическую плотность данной пробы подготовленной так же, как и при анализе, но без реактива дающего окраску – без дифенилкарбазида («корректирующий раствор») и вычесть из полученной оптической плотности раствора с дифенилкарбазидом.

9.2 Определение суммарного (общего) содержания хрома (III) и (VI)

100 $см^3$ первоначально неразбавленной, разбавленной или сконцентрированной пробы, содержащей в этом объёме (0,001-0,1) мг хрома, нейтрализуют раствором едкого натра (по п.8.3.1) или раствором серной кислоты (по п.8.3.2) до pH около 4 ед.pH, контролируя значение pH по универсальной индикаторной бумаге. Затем прибавляют 0,3 $см^3$ раствора серной кислоты (***по п.8.3.3****) и 10 $см^3$ раствора персульфата аммония (по п.8.3.6) и кипятят в термостойкой колбе ***не менее**** 20-25 мин для ***окисления**** Cr^{3+} до Cr^{6+}.

Если выпал осадок диоксида марганца (в процессе окисления персульфатом в случае присутствия больших количеств марганца), его отфильтровывают через фильтр Шотта или стеклянную фильтрующую пластинку.

Раствор выпаривают примерно до 50 $см^3$, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, и дальше продолжают анализ, как при определении хрома (VI), начиная со стадии добавления серной кислоты: приливают 1 $см^3$ серной кислоты (по п.8.3.3), 0,3 $см^3$ фосфорной кислоты, перемешивают, вносят 2 $см^3$ раствора дифенилкарбазида (по п.8.3.5),

снова перемешивают и доводят объём дистиллированной водой до 100 см^3 – через 10-15 мин измеряют оптическую плотность при λ = 540 нм по отношению к холостой пробе.

Определив суммарное содержание обеих форм хрома и содержание хрома (VI) по формуле 2, по разности находят содержание хрома (III).

9.3 Определение содержания хрома (VI) при высоком содержании кальция

Отбирают такой объём, предварительно профильтрованной, анализируемой воды (pH ~ 7,0), чтобы в нем содержалось от 0,001 до 0,1 мг хрома (VI), переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 2 см^3 раствора трихлоруксусной кислоты (по п.8.3.7) и 1 см^3 раствора дифенилкарбазида (по п.8.3.5). Объём доводят дистиллированной водой до 100 см^3, хорошо перемешивают и через 15 мин измеряют оптическую плотность.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Массовую концентрацию ионов хрома X (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C \cdot 100}{V}, \qquad (2)$$

где C – массовая концентрация хрома, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

100 – объём, до которого была разбавлена проба, см^3;

V – объём, взятый для анализа, см^3.

10.2 За результат измерений принимают единичное значение или в случае анализа нестандартных проб сточной воды (со сложной матрицей, существенным превышением значения ПДК и т.д) $X_{ср}$ – среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2 :

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (3)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot X_{ср} \qquad (4)$$

где r – предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Значения предела повторяемости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
От 0,010 до 0,10 включ.	25
Св. 0,10 до 3,0 включ.	17

При невыполнении условия (4) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$(X \pm 0,01 \cdot U \cdot X)$ мг/дм^3 или $(X_{ср} \pm 0,01 \cdot U \cdot X_{ср})$ мг/дм^3,

где X, $X_{ср}$ – результат измерений массовой концентрации, установленный по п.10, мг/дм^3;

U – значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2).

Значение U приведено в таблице 1.

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$(X \pm 0,01 \cdot U_л \cdot X)$ мг/дм^3 или $(X_{ср} \pm 0,01 \cdot U_л \cdot X_{ср})$ мг/дм^3, при условии

$U_л < U$, где $U_л$ – значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата 2), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание

При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата измерений;

– способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности и правильности.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений и алгоритмы контрольных процедур, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов анализа возлагают на лицо, ответственное за систему менеджмента качества в лаборатории.

Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right|, \qquad (5)$$

где $X'_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов хрома в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4), мг/дм^3.

$X_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов хрома в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4), мг/дм^3.

$C_д$ – величина добавки, мг/дм^3.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = 2\sqrt{\sigma^2_{I(TOE)_{X'_{ср}}} + \sigma^2_{I(TOE)_{X_{ср}}}}, \qquad (6)$$

где $\sigma^2_{I(TOE)_{x'_{cp}}}, \sigma^2_{I(TOE)_{x_{cp}}}$ - стандартные отклонения промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации ионов хрома в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно, мг/дм^3.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (7)$$

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.3 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | C_{ср} - C |, \qquad (8)$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов хрома в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4), мг/дм^3;

C – аттестованное значение образца для контроля, мг/дм^3.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 2\sigma_{I(TOE)}, \qquad (9)$$

где $\sigma_{I(TOE)}$ – стандартное отклонение промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации ионов хрома в образце для контроля, мг/дм^3.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (10)$$

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

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ДВУХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Значения предела воспроизводимости при 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 0,010 до 0,10 включ.	38
Св. 0,10 до 3,0 включ.	22

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %	
		(от 0,01 - 0,1) мг/дм^3	(св. 0,1 – 3,0) мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,8	2,8
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	B	2,3	1,5
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	2,2	2,2
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[4], u_r (σ_r), %	A	9	6
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[5], $u_{I(TOB)}$ ($\sigma_{I(TOB)}$), %	A	12	7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	A	13,5	8
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		14	9
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн}$) при k = 2, %		28	18

Примечания

1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.

2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

4 Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

5 Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Приготовление градуировочных растворов из бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$)

Б.1 Приготовление основного градуировочного раствора

Растворяют (2,828±0,001) г бихромата калия, высушенного в течение 2 часов при (105±2)°С, и доводят до метки бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$.

1 $см^3$ раствора содержит 1,0 мг хрома.

Срок хранения раствора – 2 месяца при температуре (2 – 8) °С.

Б.2 Приготовление рабочих градуировочных растворов

Рабочий градуировочный раствор (I) с массовой концентрацией ионов хрома 0,010 *мг/см*^{3} и рабочий градуировочный раствор (II) с массовой концентрацией ионов хрома 0,001 *мг/см*^{3} готовят соответствующим разведением основного градуировочного раствора в мерных колбах бидистиллированной водой.[6]

Растворы готовят в день проведения анализа.

[6] *Изменения №2 от 01.10.2017*

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16207-051-RA.RU.310657-2016
об аттестации методики (метода) измерений
массовой концентрации хрома
в питьевых, поверхностных и сточных водах
фотометрическим методом с дифенилкарбазидом
на 1 листе
(обязательное)

Значения показателей точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений массовой концентрации хрома, значения показателей прецизионности и расширенной неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Расширенная неопределенность (при коэффициенте охвата $k=2$), $U_{отн}$, %	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,010 до 0,10 включ.	28	22	38
Св. 0,10 до 3,0 включ.	18		22

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН

СертиМет

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Центр метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ»
(Центр «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 88-16207-051-RA.RU.310657-2016

Методика измерений массовой концентрации ионов хрома в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом с дифенилкарбазидом,

разработанная ФГБУ «ФЦАО» (117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д.39 А)

предназначенная для измерения показателей состава питьевых, природных и сточных вод

и регламентированная в ПНД Ф 14.1:2:4.52-96 (издание 2016 г.) «Методика измерений ой концентрации ионов хрома в питьевых, природных и сточных водах фотометрические и с дифенилкарбазидом», утвержденная в 2016 г., на 19 л.

Методика измерений аттестована в соответствии с ФЗ № 102 от 26 июня 2008 г. «Об обеспечении единства измерений».

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по указанным методикам измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным метрологическим требованиям и обладает показателями точности, приведенными в тексте.
Приложение: показатели точности методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства 22 июня 2016 г.

Зам. директора ИХ УрО РАН Заиков

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН Н.А.Шатерникова

СертиМет

620990 г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
тел. (343) 362-30-97

gost.e-ecolog.ru