Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

РД 52.24.428-2009

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ОБЩЕГО ХРОМА И ХРОМА (VI) В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ИНВЕРСИОННЫМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ростов-на-Дону
2009

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.И. Минина, канд. хим. наук, Т.С. Евдокимова

3 СОГЛАСОВАН с ГУ «НПО «Тайфун» 11.12.2009
и УМЗА Росгидромета 30.12.2009

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 30.12.2009

5 АТТЕСТОВАН ГУ ГХИ, свидетельство об аттестации № 88.24-2009 от 18.09.2009

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.428-2009 от 18.01.2010

7 ВЗАМЕН РД 52.24.428-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации хрома в поверхностных водах суши инверсионным вольтамперометрическим методом»

© ГУ ГХИ, Росгидромет, 2009

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 5
5 Метод измерений 6
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 6
7 Требования к квалификации операторов 7
8 Условия выполнения измерений 7
9 Отбор и хранение проб 7
10 Подготовка к выполнению измерений 8
10.1 Приготовление растворов и реактивов 8
10.2 Приготовление градуировочных растворов 9
10.3 Требования к проведению измерений 10
10.4 Мешающие влияния и их устранение 11
11 Выполнение измерений 11
11.1 Измерение аналитического сигнала в фоновом электролите 11
11.2 Измерение аналитического сигнала в фоновом электролите с добавками 12
11.3 Выполнение измерений массовой концентрации хрома (VI) 12
11.4 Измерение аналитического сигнала в пробе с добавками 12
11.5 Выполнение измерений массовой концентрации общего хрома 13
12 Вычисление и оформление результатов измерений 13
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 14
13.1 Общие положения 14
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 14
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 15
Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов хрома АР1-Cr, АР2-Cr, АР3-Cr, АР4-Cr 17

Введение

В поверхностных водах содержание хрома, как правило, не превышает 10 мкг/дм^3, однако в сильно загрязненных водных объектах его концентрация может достигать сотен микрограммов в 1 дм^3. В водную среду хром попадает при выщелачивании из горных пород и минералов, из почв в районах рудных месторождений. Основным источником антропогенного поступления хрома в водные объекты являются сточные воды гальванических цехов, текстильных и кожевенных предприятий, а также химических производств.

Соединения хрома присутствуют в водах в растворенном и взвешенном состояниях, соотношения между которыми обусловлены химическим составом вод, температурой, pH, Eh и другими факторами. Во взвеси доминирующее положение занимает сорбированная форма. В растворе хром может присутствовать в двух степенях окисления: Cr (III) и Cr (VI).

Cr (III) устойчив в растворе и в реальных условиях существования водных объектов далее не окисляется. Cr (VI), существующий в виде хромат- или дихромат-ионов, относительно устойчив только в аэробных условиях, при дефиците кислорода и в присутствии восстановителей он быстро восстанавливается до Cr (III).

Соединения хрома, особенно Cr (VI), токсичны и обладают канцерогенным действием. ПДК хрома (VI) для рыбохозяйственных водоемов составляет 0,02 мг/дм^3, для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования - 0,05 мг/дм^3. ПДК хрома (III) соответственно составляет 0,005 мг/дм^3 и 0,5 мг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ОБЩЕГО ХРОМА И ХРОМА (VI) В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ИНВЕРСИОННЫМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дата введения - 2010-02 -01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее - методика) массовой концентрации растворенных форм хрома (VI) и хрома (III) в сумме (далее – общий хром) и отдельно хрома (VI) в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,5 до 10,0 мкг/дм^3 инверсионным вольтамперометрическим методом.

При более высоких концентрациях хрома необходимо разбавление пробы тридистиллированной водой.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением 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.

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 хрома X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
От 0,5 до 10,0 включ.	0,07+0,09·X	0,1+0,14·X	0,25·X	0,46·X

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией хрома свыше 10,0 мкг/дм^3 после соответствующего разбавления границы погрешности измерения массовой концентрации хрома в исходной пробе находят по формуле

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

где $\pm\Delta_1$ - показатель точности измерения массовой концентрации хрома в разбавленной пробе, рассчитанный по зависимости, приведенной в таблице 1;

η - степень разбавления исходной пробы.

Предел обнаружения хрома 0,3 мкг/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 Полярограф ПУ-1, 5М2.840.016ТО, снабженный регистрирующим устройством, или другой полярограф.

4.1.2 Секундомер по ГОСТ 8.423-81.

4.1.3 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

4.1.4 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

4.1.5 Государственный стандартный образец состава раствора ионов хрома ГСО 7257-96 (далее – ГСО) – 1 шт.

4.1.6 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см^3 - 1 шт.; 100 см^3 - 6 шт.; 200 см^3 - 1 шт.; 1000 см^3 - 1 шт.

4.1.7 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см^3 - 7 шт.; 2 см^3 - 1 шт.; 5 см^3 - 2 шт.; 10 см^3 - 5 шт.

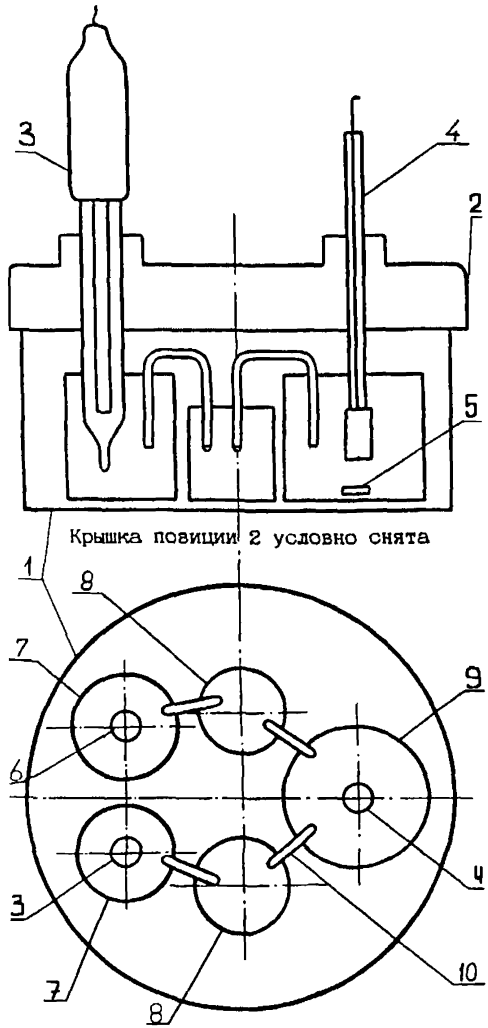
4.1.8 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 10 см^3 - 4 шт.

4.1.9 Дозатор пипеточный ДПОФц по ТУ 9452-002-33189998-2002 с объёмом дозирования 200 мм^3 – 1 шт., 100 мм^3 – 1 шт.

4.1.10 Цилиндр мерный исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 см^3.

4.1.11 Электрохимическая ячейка закрытого типа, включающая четыре вспомогательных стаканчика, электролитические мостики и кварцевый электролизер вместимостью 20 см^3 (рисунок 1).

4.1.12 Насыщенный хлорсеребряный электрод (электрод сравнения) типа ЭВЛ-1М3 - 2 шт.



1 – корпус ячейки; 2 – крышка ячейки; 3 - электрод сравнения ЭВЛ-1М3;
4 - электрод рабочий; 5 – перемешивающий элемент;
6 - электрод вспомогательный; 7,8 – вспомогательные стаканчики;
9 – кварцевый электролизер; 10 – электролитические мостики

Рисунок 1 - Электрохимическая ячейка

4.1.13 Электрод платиновый проволочный (диаметр 0,3 мм, длина 5 мм), впаянный в стеклянную трубку - 1 шт.

4.1.14 Электрод графитовый (рабочий электрод) ТГЭ, производства ООО НПВП «Ива» - 1 шт.

4.1.15 Стаканы В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-83 вместимостью: 100 $см^3$ – 2 шт.; 250 $см^3$ – 1 шт.; 600 $см^3$ – 2 шт.

4.1.16 Колбы конические Кн или плоскодонные П, исполнения 1 или 2, ХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 $см^3$ – 6 шт.

4.1.17 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336 -82 - 3 шт.

4.1.18 Установка из стекла группы ТС для перегонки воды (круглодонная колба тип К исполнения 1с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 2000 $см^3$, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 29/32-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 исполнения 1 длиной не менее 400 мм, аллонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

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

4.1.20 Мешалка магнитная любого типа с перемешивающими элементами длиной 5-7 мм, диаметром 2 мм в тефлоновой оболочке.

4.1.21 Скальпель по ГОСТ 21240-89.

4.1.22 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.23 Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

4.1.24 Посуда стеклянная и полиэтиленовая для хранения проб и растворов вместимостью 100 $см^3$.

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 Калий двухромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч. (при отсутствии ГСО)

4.2.2 Кислота серная по ГОСТ 14262-78, ос.ч. или по ГОСТ 4204-77, х.ч.

4.2.3 Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552-80, х.ч.

4.2.4 1,5-дифенилкарбазид по ТУ 6-09-07-1672-89, ч.д.а.

4.2.5 Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

4.2.6 Аммоний надсернокислый (персульфат аммония) по ГОСТ 20478-75, ч.д.а.

4.2.7 Калий марганцовокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, ч.д.а.

4.2.8 Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234-77, х.ч.

4.2.9 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

4.2.10 Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

4.2.11 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

4.2.12 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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

5 Метод измерений

Определение основано на электрохимическом концентрировании комплекса хрома с дифенилкарбазидом из анализируемого раствора на поверхности графитового электрода (при потенциале 0,35 В) с последующей регистрацией величины максимального катодного тока при электрорастворении осадка. Величина аналитического сигнала, регистрируемого в катодной стадии, функционально зависит от концентрации ионов хрома в анализируемом растворе.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации хрома 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 и 3 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Вредно действующие вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами.

6.5 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее года, освоившие методику.

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 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.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы. Пробы фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1 %-ном растворе соляной кислоты и двукратным кипячением в бидистиллированной воде. Допустимо использование бумажных фильтров «синяя лента». При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата отбрасывают. Фильтрат подкисляют концентрированной соляной кислотой из расчета 5 $см^3$ на 1 $дм^3$ воды и хранят до анализа в полиэтиленовой посуде.

Хром (VI) является неустойчивым компонентом, поэтому определение его следует проводить как можно быстрее после отбора пробы. Хранят пробу в стеклянной посуде в темноте при комнатной тем-

пературе не более 2 ч с момента отбора, в холодильнике - не более 8 ч.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор серной кислоты, 3 моль/дм^3

К 50 см^3 тридистиллированной воды добавляют при перемешивании 16,7 см^3 концентрированной серной кислоты. После охлаждения содержимое стакана количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в склянке с притертой пробкой.

10.1.2 Раствор серной кислоты, 0,5 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят небольшое количество тридистиллированной воды, добавляют 2,8 см^3 концентрированной серной кислоты и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в склянке с притертой пробкой.

10.1.3 Раствор серной кислоты, 0,3 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят небольшое количество тридистиллированной воды, добавляют 1,7 см^3 концентрированной серной кислоты и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в склянке с притертой пробкой.

10.1.4 Раствор серной кислоты, 0,02 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят небольшое количество тридистиллированной воды, добавляют 0,7 см^3 раствора серной кислоты концентрацией 3 моль/дм^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в склянке с притертой пробкой.

10.1.5 Раствор дифенилкарбазида, 0,0025 %-ный

Переносят 0,00125 г дифенилкарбазида в сухую мерную колбу со шлифом вместимостью 50 см^3, приливают 0,5 см^3 ацетона и растворяют. Доводят объем раствора до метки на колбе раствором серной кислоты концентрацией 0,02 моль/дм^3. Хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой не более 7 дн.

10.1.6 Раствор персульфата аммония, 0,3 %-ный

Растворяют 0,3 г персульфата аммония в 100 см^3 тридистиллированной воды. Используют в день приготовления.

10.1.7 Раствор гидроксида натрия, 4 %-ный

В 200 см^3 дистиллированной воды растворяют 8 г гидроксида натрия. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

10.1.8 Раствор перманганата калия, 10 %-ный

В 90 см^3 4 %-ного раствора гидроксида натрия растворяют 10 г перманганата калия. Хранят в склянке из темного стекла не более 1 мес.

10.1.9 Бидистиллированная вода

В стеклянную колбу аппарата для получения бидистиллированной воды наливают дистиллированную воду, добавляют 2-3 см^3 щелочного раствора перманганата калия и осуществляют перегонку. Хранят не более 10 дн в полиэтиленовой посуде.

10.1.10 Тридистиллированная вода

Бидистиллированную воду помещают в перегонную колбу аппарата для получения бидистиллированной воды и перегоняют. Хранят не более 5 дней в полиэтиленовой посуде.

10.1.11 Насыщенный раствор хлорида калия

В 140 см^3 тридистиллированной воды, нагретой до 50-60 °С, растворяют 60 г хлорида калия. Раствор охлаждают и отделяют от осадка декантацией.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией хрома (VI) 1,00 мг/см^3

10.2.2 При использовании ГСО содержимое ампулы переносят в сухую чистую пробирку, отбирают 1,0 см^3 образца с помощью градуированной пипетки вместимостью 1 см^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 200 см^3. Доводят объем раствора до метки тридистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома 5,0 мг/дм^3.

Раствор хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла в холодильнике 1 мес.

10.2.3 Для приготовления градуировочного раствора № 1 пипеткой с одной отметкой вместимостью 10 см^3 отбирают 10,0 см^3 градуировочного раствора с массовой концентрацией 5,0 мг/дм^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки тридистиллированной водой. Массовая концентрация хрома в гра-

дуировочном растворе № 1 составит 0,50 мг/дм^3. Раствор готовят в день использования.

10.2.4 Для приготовления градуировочного раствора № 2 градуированной пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 1,0 см^3 раствора с массовой концентрацией 5,0 мг/дм^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки тридистиллированной водой. Массовая концентрация хрома в градуировочном растворе № 2 составит 0,05 мг/дм^3. Раствор готовят в день использования.

10.2.5 При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор, приготовленный из дихромата калия. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении А.

10.3 Требования к проведению измерений

10.3.1 Измерения проводят для двух частей пробы.

В процессе анализа одной части пробы после каждого измерения аналитического сигнала производят электрохимическую регенерацию электрода тремя циклами развертки потенциала при перемешивании раствора для отвода продуктов восстановления от поверхности электрода, устанавливая на полярографе время задержки потенциала 0,1 с. Конечный потенциал от минус 0,45 до минус 0,50 В.

При переходе к анализу новой пробы необходимо торец электрода механически зачистить скальпелем и обмыть тридистиллированной водой. Непосредственно перед измерением аналитического сигнала необходима выдержка электролита без перемешивания в течение 30 с.

10.3.2 Чистоту применяемой посуды и реактивов контролируют проведением измерения аналитического сигнала фонового электролита (холостой опыт). Оптимальными являются такое качество реактивов и чистота посуды, когда обеспечивается аналитического сигнала фонового электролита, равный или близкий к нулю. В противном случае устанавливают причину загрязнения и устраняют ее.

10.3.3 Все измерения для одной части пробы проводят при одинаковой чувствительности потенциометра.

10.3.4 Для получения достоверного результата одной части пробы регистрируют не менее 3-х измерений аналитического сигнала электрохимического восстановления Cr (VI) и для одной точки графика берут среднее значение аналитического сигнала.

10.4 Мешающие влияния и их устранение

Органические вещества в концентрациях, соответствующих их содержанию в поверхностных водах, не оказывают мешающего влияния на результаты определения хрома, и оно возможно без предварительной подготовки пробы.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы.

11 Выполнение измерений

11.1 Измерение аналитического сигнала в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 0,5 $см^3$ раствора серной кислоты концентрацией 3 моль/$дм^3$, 0,1 $см^3$ концентрированной ортофосфорной кислоты и приливают 9 $см^3$ тридистиллированной воды. Раствор перемешивают в течение 10 мин, добавляют 0,5 $см^3$ раствора дифенилкарбазида и продолжают перемешивать для образования комплекса в течение 15 мин.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики заполняют раствором серной кислоты концентрацией 0,3 моль/$дм^3$. Электролизер и вспомогательные емкости соединяют электролитическими мостиками. Графитовый электрод, механически очищенный скальпелем, опускают в электролизер. Платиновый и насыщенный хлорсеребряный электроды, служащие вспомогательным и электродом сравнения, помещают во вспомогательные емкости. На полярографе ПУ-1 устанавливают диапазон тока 10×1, дифференцирование +10, вид полярографии - постоянно-токовая, амплитуда развертки 0,73 В, скорость развертки потенциала 50 мВ/с.

Включают магнитную мешалку и проводят электролиз при перемешивании раствора и потенциале 0,35 В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода в течение 2-3 мин. Затем отключают магнитную мешалку и через 30 с регистрируют аналитический сигнал фонового электролита в стадии электровосстановления хрома. Аналитический сигнал фонового электролита $h_ф$ регистрируют 3 раза. Для расчетов используют среднее значение трех измерений. Далее

включают магнитную мешалку и проводят электрохимическую регенерацию поверхности рабочего электрода.

11.2 Измерение аналитического сигнала в фоновом электролите с добавками

В режиме регенерации электрода в электролизер последовательно вводят две добавки по 0,3 $см^3$ градуировочного раствора № 2, перемешивая каждый раствор для образования комплекса в течение 15 мин. После введения каждой добавки проводят электролиз полученных растворов с концентрациями добавок $C_{ф1}$=1,5 мкг/$дм^3$ и $C_{ф2}$=3,0 мкг/$дм^3$ и регистрируют трижды величины аналитических сигналов $h_{ф1}$ и $h_{ф2}$ в условиях, аналогичных 11.1.

Выполнение процедур, описанных в 11.1 и 11.2, осуществляют при замене раствора одного или более реактивов, используемых в определении.

11.3 Выполнение измерений массовой концентрации хрома (VI)

В электролизер электрохимической ячейки помещают 0,5 $см^3$ раствора серной кислоты концентрацией 3 моль/$дм^3$, 0,1 $см^3$ концентрированной ортофосфорной кислоты, приливают 9 $см^3$ анализируемой пробы воды и выполняют измерение аналитического сигнала пробы h_0 согласно 11.1.

11.4 Измерение аналитического сигнала в пробе с добавками

В соответствии с рекомендациями таблицы 2 в электролизер с пробой последовательно вводят две добавки C_1 и C_2 градуировочного раствора хрома и выполняют измерение аналитических сигналов в пробе с добавками h_1 и h_2 согласно 11.1.

Таблица 2 - Объемы и концентрации добавок градуировочных растворов

Диапазон измеряемых концентраций хрома, мкг/$дм^3$	Объем добавок градуировочного раствора, $см^3$		Концентрация градуировочного раствора. мкг/$дм^3$	Концентрация хрома в анализируемом растворе, мкг/$дм^3$	
	V_1	V_2		C_1	C_2
0,5 – 3,0	0,3	0,3	50	1,5	3,0
2,5 – 10,0	0,1	0,1	500	5,0	10,0

11.5 Выполнение измерений массовой концентрации общего хрома

100 см^3 анализируемой пробы воды вносят в коническую колбу вместимостью 250 см^3, приливают 0,3 см^3 раствора серной кислоты с концентрацией 0,5 моль/дм^3, 7 см^3 0,3 %-ного раствора персульфата аммония и кипятят полученную смесь в течение 30 мин для окисления хрома (III) до хрома (VI). Раствор охлаждают, количественно переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем до метки на колбе тридистиллированной водой. Анализируют 9 см^3 пробы в соответствии с 11.3 и 11.4.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Массовую концентрацию хрома (VI) (при выполнении измерений согласно 11.3) и хрома общего (при выполнении измерений согласно 11.5) в анализируемой пробе X, мкг/дм^3, вычисляют по формуле

$$X = (C_2 - C_1) \cdot \frac{h_o}{h_2 - h_1} - (C_{ф2} - C_{ф1}) \cdot \frac{h_ф}{h_{ф2} - h_{ф1}} \ . \qquad (2)$$

Если $h_ф$=0, то массовую концентрацию хрома (VI) и хрома общего в анализируемой пробе X, мкг/дм^3, вычисляют по формуле

$$X = (C_2 - C_1) \cdot \frac{h_o}{h_2 - h_1} \ . \qquad (3)$$

12.2 Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (P = 0{,}95), \qquad (4)$$

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

$\pm\Delta$ - границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации хрома, мкг/дм^3 (см. таблицу 1).

Численные значения результата измерений должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики по-

грешности; последние не должны содержать более двух значащих цифр.

12.3 Допустимо представлять результат в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_л (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (5)$$

где $\pm \Delta_л$ – границы характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мкг/дм^3.

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л = 0,84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с ме-

тодикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют анализ в соответствии с разделом 11.

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

$$r_к = \left| X_1 - X_2 \right|, \qquad (6)$$

где X_1, X_2 – результаты параллельных измерений массовой концентрации хрома в пробе воды, мкг/дм^3.

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

$$r_п = 2{,}77\ \sigma_r, \qquad (7)$$

где σ_r - показатель повторяемости методики, мкг/дм^3 (см. таблицу 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п. \qquad (8)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (8) 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.

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

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. 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

$$R = 2{,}77\sigma_R. \quad (9)$$

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

14.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Приложение А
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов хрома АР1-Cr, АР2-Cr, АР3-Cr, АР4-Cr

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов хрома, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля погрешности результатов измерений массовой концентрации хрома в пробах поверхностных и очищенных сточных вод инверсионным вольтамперометрическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 - Метрологические характеристики аттестованных растворов хрома

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованных растворов			
	АР1-Cr	АР2-Cr	АР3-Cr	АР4-Cr
Аттестованное значение массовой концентрации хрома, мг/дм^3	1000,0	5,00	0,50	0,05
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации хрома, мг/дм^3, (Р=0,95)	±1,3	±0,05	±0,01	±0,001

А. 3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

А.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

А.3.2 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью:

1000 см^3 – 1 шт., 200 см^3 – 1 шт., 100 см^3 – 2 шт.

А.3.3 Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 10 $см^3$ – 1 шт.

А.3.4 Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 1 $см^3$ – 2 шт.

А.3.5 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82 .

А.3.6 Воронка лабораторная диаметром 56 мм по ГОСТ 25336-82.

А.3.7 Шпатель по ГОСТ 9147-80.

А.3.8 Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 100 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

А.3.9 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

А.3.10 Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч. (для эксикатора).

А.3.11 Склянка из темного стекла с пробкой.

А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

А.4.1 Калий двухромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч. с содержанием основного вещества $K_2Cr_2O_7$ не менее 99,9 %.

А.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

А.4.3 Вода бидистиллированная.

А.4.4 Вода тридистиллированная.

А.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

А.5.1 Для приготовления аттестованного раствора АР1-Cr взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 2,8300 г дихромата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 105-110 °С в течение 1 ч и охлажденного до комнатной температуры в эксикаторе над хлоридом кальция. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, растворяют в тридистиллированной воде, доводят объём раствора до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома 1000,0 $мг/дм^3$.

А.5.2 Для приготовления аттестованного раствора АР2-Cr градуированной пипеткой вместимостью 1 $см^3$ отбирают 1,0 $см^3$ раствора АР1-Cr, помещают его в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$, доводят до метки тридистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома 5,00 мг/дм^3.

А.5.3 Для приготовления аттестованного раствора АР3-Cr пипеткой с одной отметкой вместимостью 10 см^3 отбирают 10,0 см^3 раствора АР2-Cr, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки тридистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома 0,50 мг/дм^3.

А.5.4 Для приготовления аттестованного раствора АР4-Cr градуированной пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 1,0 см^3 раствора АР2-Cr, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки тридистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома 0,05 мг/дм^3.

А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

А.6.1 Аттестованное значение массовой концентрации хрома в растворе АР1- Cr C_1, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m \cdot 1000 \cdot 2 \cdot 52{,}00}{V \cdot 294{,}17}, \qquad (А.1)$$

где m – масса навески дихромата калия, г;

52,00 - молярная масса хрома, г/моль;

V - вместимость мерной колбы, см^3;

294,17 - молярная масса дихромата калия, г/моль.

А.6.2 Аттестованное значение массовой концентрации хрома в растворе АР2-Cr C_2, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}. \qquad (А.2)$$

где V_1 - объем раствора АР1-Cr, отбираемый пипеткой, см^3;

V_2 - вместимость мерной колбы, см^3.

А.6.3 Аттестованное значение массовой концентрации хрома в растворе АР3-Cr C_3, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_2 \cdot V_3}{V_4} . \qquad (А.3)$$

где V_3 - объем раствора АР2-Cr, отбираемый пипеткой, см^3;

V_4 - вместимость мерной колбы, см^3.

А.6.4 Аттестованное значение массовой концентрации хрома в растворе АР4-Cr C_4, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_4 = \frac{C_2 \cdot V_5}{V_4} . \qquad (А.4)$$

где V_5 - объем раствора А2-Cr, отбираемый пипеткой, см^3.

А.6.5 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-Cr Δ_1 с массовой концентрацией хрома 1000,0 мг/дм^3 выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2} , \qquad (А.5)$$

где $\Delta\mu$ - предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ;

μ - массовая доля основного вещества (дихромата калия) в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч.;

Δm - предельная возможная погрешность взвешивания, г;

ΔV - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-Cr

$$\Delta_1 = 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,1}{99,9}\right)^2 + \left(\frac{0,0004}{2,8300}\right)^2 + \left(\frac{0,8}{1000}\right)^2} = 1,27 \text{ мг/дм}^3$$

А.6.6 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-Cr Δ_2 с массовой концентрацией хрома 5,00 мг/дм^3 выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_1}{C_1})^2 + (\frac{\Delta V_1}{V_1})^2 + (\frac{\Delta V_2}{V_2})^2}\ , \qquad (A.6)$$

где Δ_{V_1} - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, $см^3$.

Δ_{V_2} - предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, $см^3$.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-Cr

$$\Delta_2 = 5{,}00 \cdot \sqrt{(\frac{1{,}27}{1000{,}0})^2 + (\frac{0{,}4}{200})^2 + (\frac{0{,}01}{1{,}0})^2} = 0{,}051 \text{ мг/дм}^3$$

А.6.7 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованных растворов АР3-Cr (Δ_3) и АР4-Cr (Δ_4) с массовой концентрацией хрома (VI) *0,50* и *0,05* $мг/дм^3$, соответственно, выполняют по формуле

$$\Delta_i = C_i \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_i}{C_i})^2 + (\frac{\Delta V_4}{V_4})^2 + (\frac{\Delta V_i}{V_i})^2}\ , \qquad (A.7)$$

где C_i - приписанное растворам АР3-Cr, АР4-Cr i-ое (i=3, 4) значение массовой концентрации хрома, $мг/дм^3$;

V_4 - вместимость мерной колбы, $см^3$;

Δ_{V_4} - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, $см^3$.

V_i - i-ое значение номинального объема раствора, отбираемого пипеткой, $см^3$;

Δ_{V_i} - предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, $см^3$.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-Cr

$$\Delta_3 = 0{,}500 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}051}{5{,}00})^2 + (\frac{0{,}2}{100})^2 + (\frac{0{,}04}{10})^2} = 0{,}0056 \text{ мг/дм}^3.$$

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР4-Cr

$$\Delta_4 = 0{,}050 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}051}{5{,}00})^2 + (\frac{0{,}2}{100})^2 + (\frac{0{,}01}{1})^2} = 0{,}0007 \text{ мг/дм}^3.$$

А.7 Требования безопасности

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

А.8 Требования к квалификации операторов

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

А.9 Требования к маркировке

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

А.10 Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-Cr следует хранить в холодильнике в плотно закрытой склянке из темного стекла не более 1 мес.

Аттестованные растворы АР2-Cr, АР3-Cr и АР4-Cr хранению не подлежат.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

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

Факс: (863)222-44-70
Телефон (863)222-66-68
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений № 88.24-2009

Методика выполнения измерений массовой концентрации общего хрома и хрома (VI) в поверхностных водах инверсионным вольтамперометрическим методом

разработанная Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

и регламентированная РД 52.24.428-2009 Массовая концентрация общего хрома и хрома (VI) в водах. Методика выполнения измерений инверсионным вольтамперометрическим методом,

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 массовых концентраций хрома X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
От 0,5 до 10,0 включ.	0,07+0,09·X	0,1+0,14·X	0,25·X	0,46·X

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

Диапазон измеряемых массовых концентраций хрома, X, мкг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мкг/дм^3
От 0,5 до 10,0 включ.	0,19+0,25·X	0,28+0,39·X

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости).

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

Дата выдачи свидетельства 18.09.2009 г.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru