ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 52962— 2008 (ИСО 9174:1998, ИСО 11083:1994, ИСО 18412:2005)

ВОДА

Методы определения содержания хрома (VI) и общего хрома

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2008

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Обществом с ограниченной ответственностью «Протектор», Обществом с ограниченной ответственностью «Люмэкс», Закрытым акционерным обществом «Роса», Закрытым акционерным обществом «Центр Исследования и Контроля Воды»

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 343 «Качество воды»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 сентября 2008 г. № 223-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международным стандартам:

ИСО 9174:1998 «Качество воды. Определение хрома. Методы атомно-абсорбционной спектрометрии» (ISO 9174:1998 «Water quality — Determination of chromium — Atomic absorption spectrometric methods», MOD);

ИСО 11083:1994 «Качество воды. Определение хрома (VI). Спектрометрический метод с применением 1,5-дифенилкарбазида» (ISO 11083:1994 «Water quality — Determination of chromium (VI) — Spectrometric method using 1,5-diphenylcarbazide», MOD);

ИСО 18412:2005 «Качество воды. Определение хрома (VI). Фотометрический метод для малозагрязненных вод» (ISO 18412:2005 «Water quality — Determination of chromium (VI) — Photometric method for weakly contaminated water», MOD), путем:

- изменения структуры. Сравнение структуры настоящего стандарта со структурой указанных международных стандартов приведено в дополнительном приложении Д;
- введения дополнительных положений, фраз и слов в текст настоящего стандарта для учета потребностей национальной экономики Российской Федерации и особенностей российской национальной стандартизации, выделенных в тексте настоящего стандарта курсивом;
- исключения отдельных пунктов и приложений указанных международных стандартов. Полный текст исключенных пунктов и приложений с обоснованиями их исключения приведен в дополнительном приложении Е.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанных международных стандартов для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2004 (подраздел 3.5).

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам Российской Федерации приведены в дополнительном приложении Ж

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2008

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Отбор проб 3
4 Фотометрический метод определения содержания хрома (VI), общего хрома и хрома (III) (метод А) 3
5 Фотометрический метод определения содержания хрома (VI) в любых типах вод *(метод Б)* 10
6 Фотометрический метод определения содержания хрома (VI) в питьевой воде *(метод В)* 14
7 Метод определения содержания *общего* хрома с использованием *пламенной* атомной абсорбции *(метод Г)* 16
8 Метод определения содержания *общего* хрома с использованием атомной абсорбции с электротермической атомизацией *(метод Д)* 20
9 Метод определения содержания общего хрома с использованием атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (метод Е) . 23
Приложение А (справочное) Результаты проведенных межлабораторных испытаний 26
Приложение Б (рекомендуемое) Метод определения содержания *общего* хрома распылением в пламени закись азота — ацетилен *(метод Г.1)* 28
Приложение В (рекомендуемое) Метод определения содержания *общего* хрома с использованием атомной абсорбции с электротермической атомизацией *(метод Д.1)* 31
Приложение Г (рекомендуемое) *Градуировочные растворы общего хрома для метода Е* 33
Приложение Д (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененных в нем международных стандартов . 34
Приложение Е (справочное) Требования международных стандартов, не вошедшие в настоящий стандарт 38
Приложение Ж (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам Российской Федерации, использованным в настоящем стандарте в качестве нормативных ссылок 39
Библиография 40

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДА

Методы определения содержания хрома (VI) и общего хрома

Water.
Methods for determination of chromium (VI) and total chromium

Дата введения — 2010—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на природную *(поверхностную и подземную)* воду, питьевую воду, *в том числе расфасованную в емкость*, и сточную воду и устанавливает следующие методы определения содержания хрома (VI) *и общего хрома*:

- фотометрические методы определения содержания:

а) хрома (VI) и общего хрома в природной и питьевой воде, в том числе расфасованной в емкости первой категории, сточных водах и очищенных сточных водах при массовой концентрации хрома (VI) и общего хрома от 0,025 до 25 мг/дм^3 (метод А);

б) хрома (VI) в воде любого типа при массовой концентрации от 0,05 до 3 мг/дм^3 *(метод Б)*;

в) хрома (VI) в питьевой воде, *в том числе расфасованной в емкости высшей категории,* при массовой концентрации от 0,005 до 0,05 мг/дм^3 *(метод В)*. Метод *В* допускается применять для анализа слабо загрязненных поверхностных и подземных вод, если матрица пробы не содержит мешающих восстановителей;

- методы атомной спектрометрии:

а) метод определения содержания *общего* хрома в природных и питьевых водах при массовой концентрации от 0,02 до 10 мг/дм^3, сточных *и очищенных сточных* водах при массовой концентрации от 0,5 до 20 мг/дм^3 с использованием пламенной атомной абсорбции *(метод Г);*

б) метод определения содержания *общего* хрома в питьевых, природных, сточных и *очищенных сточных* водах при массовой концентрации от 0,002 до 10 мг/дм^3 с использованием атомной абсорбции с электротермической атомизацией *(метод Д). При этом определение содержания общего хрома в питьевых водах проводят по ГОСТ Р 51309;*

Издание официальное

в) метод определения содержания общего хрома в питьевых, природных, сточных и очищенных сточных водах при массовой концентрации от 0,001 до 50 мг/дм^3 с использованием атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (метод Е). При этом определение содержания общего хрома в питьевых водах проводят по ГОСТ Р 51309.

Пробы воды с более высоким содержанием хрома перед анализом допускается разбавлять, *но не более чем в 100 раз*.

При невозможности устранения мешающих влияний *при проведении испытаний методами А—В* проводят определение *только общего* хрома методами атомной спектрометрии.

Арбитражными методами являются:

- метод А — для определения хрома (VI);

- метод Е — для определения общего хрома, при этом для питьевой воды — метод 2 по ГОСТ Р 51309.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025—2006 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ Р 51309—99 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектрометрии

ГОСТ Р 51592—2000 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ Р 51593—2000 Вода питьевая. Отбор проб

ГОСТ Р 51652—2000 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987) Вода для лабораторного анализа. 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 61—75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 195—77 Реактивы. Натрий сернистокислый. Технические условия

ГОСТ 1277—75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2493—75 Реактивы. Калий фосфорнокислый двузамещенный 3-водный. Технические условия

ГОСТ 2603—79 Реактивы. Ацетон. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3758—75 Реактивы. Алюминий сернокислый 18-водный. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4233—77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5457—75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия

ГОСТ 6552—80 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10929—76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11086—76 Реактивы. Гипохлорит натрия. Технические условия

ГОСТ 11088—75 Реактивы. Магний нитрат 6-водный. Технические условия

ГОСТ 11125—84 Реактивы. Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14261—77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14919—83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 20478—75 Реактивы. Аммоний надсернокислый. Технические условия

ГОСТ 20298—74 Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 27384—2002 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Отбор проб

3.1 Пробы *анализируемой воды* отбирают по *ГОСТ Р 51592, ГОСТ Р 51593 и ГОСТ 17.1.5.05* в емкости из полимерных материалов или боросиликатного стекла вместимостью не менее *300* $см^3$.

3.2 Для определения хрома (VI) пробу *анализируемой воды* не консервируют и анализируют как можно скорее после отбора. *Если анализ пробы воды проводят позднее чем через 6 ч после ее отбора, то пробу хранят в темном месте при температуре от 2 °С до 8 °С, при этом срок хранения пробы не более 24 ч.*

3.3 *При определении общего хрома пробу анализируемой воды консервируют, если ее анализ проводят позднее чем через 6 ч после отбора. Для консервации* к пробе добавляют концентрированную азотную кислоту *из расчета 1 см^3 на 300 см^3 пробы (желательно на месте отбора пробы)* до pH менее 2. *Контроль pH проводят по универсальной индикаторной бумаге. Если добавленного количества азотной кислоты недостаточно для достижения значения pH пробы менее 2, то продолжают добавлять азотную кислоту до тех пор, пока значение pH не будет менее 2. Срок хранения законсервированной пробы — не более 1 мес.*

3.4 При определении растворенных *форм* хрома *методами атомной спектрометрии* пробу *анализируемой* воды как можно скорее после отбора фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. В отфильтрованную пробу *анализируемой* воды добавляют концентрированную азотную кислоту до pH менее 2.

4 Фотометрический метод определения содержания хрома (VI), общего хрома и хрома (III) (метод А)

4.1 Сущность метода

4.1.1 Метод определения хрома (VI) основан на измерении светопоглощения в диапазоне длин волн от 540 до 550 нм окрашенного (красно-фиолетового) комплексного соединения, образующегося в результате реакции 1,5-дифенилкарбазида с бихромат-ионами пробы анализируемой воды в кислой среде и определении хрома (VI) по значению оптической плотности раствора.

4.1.2 Для определения общего хрома соединения хрома предварительно переводят в хром (VI) путем окисления надсернокислым аммонием, после чего определяют содержание хрома (VI) в обработанной пробе с 1,5-дифенилкарбазидом.

4.1.3 Содержание хрома (III) определяют как разность между содержанием общего хрома и хрома (VI).

4.2 Мешающие влияния

При определении хрома (VI) и общего хрома мешающее влияние оказывают:

- железо (III) при содержании свыше 1 мг/дм^3. Влияние железа устраняют добавлением ортофосфорной кислоты;

- высокое содержание солей кальция, которые при использовании серной кислоты в ходе определения дают помутнение, вызванное выделением сульфата. В этом случае рекомендуется вместо серной кислоты применять трихлоруксусную кислоту;

- присутствующие восстановители, например сульфиты, железо (II), многие органические вещества приводят к восстановлению хрома (VI) до хрома (III) при подкислении пробы в ходе анализа. В их присутствии либо определяют только содержание общего хрома, либо для определения содержания хрома (VI) применяют метод Б. Метод Б используют также для определения содержания хрома (VI) в мутных и окрашенных водах.

Другие вещества в тех концентрациях, которые реально присутствуют в питьевых водах и водах поверхностных и подземных источников питьевого водоснабжения, мешающего влияния не оказывают.

4.3 Средства измерений, *вспомогательное оборудование*, реактивы, *материалы*

Фотометр, спектрофотометр, *фотоэлектроколориметр, фотометрический анализатор (далее — прибор),* позволяющий измерять оптическую плотность раствора в диапазоне длин волн 540—550 нм при допускаемой основной абсолютной погрешности измерений спектрального коэффициента пропускания не более ± 2 %, снабженные кюветами с толщиной поглощающего слоя от 10 до 50 мм.

Весы лабораторные по ГОСТ 24104 с ценой деления (дискретностью отсчета) не более 0,1 мг, пределом взвешивания не более 210 г.

Пипетки с одной отметкой по ГОСТ 29169 2-го класса точности.

Пипетки градуированные *по ГОСТ 29227 2-го класса точности.*

Колбы мерные *по ГОСТ 1770 2-го класса точности.*

Цилиндры мерные по ГОСТ 1770 2-го класса точности.

Государственный стандартный образец состава раствора ионов хрома (VI) с аттестованным значением массовой концентрации 1 мг/см^3 и погрешностью аттестованного значения не более ± 2 % при доверительной вероятности 0,95.

Устройство для фильтрования, снабженное мембранными фильтрами с размером пор от 0,40 до 0,45 мкм.

Холодильник бытовой любого типа.

Электроплитка бытовая по ГОСТ 14919 или баня песчаная.

Колбы конические плоскодонные термостойкие по ГОСТ 25336.

Воронки лабораторные по ГОСТ 25336.

Стаканы термостойкие по ГОСТ 25336.

Полиэтиленовые емкости или емкости из боросиликатного стекла для хранения проб.

Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента».

Бумага индикаторная универсальная.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или вода для лабораторного анализа *1-й степени чистоты* по ГОСТ Р 52501 или вода эквивалентной чистоты *(далее — дистиллированная вода).*

Кислота серная *по ГОСТ 4204,* х. ч.

Кислота азотная *по ГОСТ 4461,* х. ч.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, х. ч.

1,5-дифенилкарбазид, ч. д. а.

Кислота ортофосфорная *по ГОСТ 6552,* х. ч.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478, х. ч.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, х. ч. или ч. д. а.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ Р 51652 или ГОСТ 18300.

Ацетон *по ГОСТ 2603,* х. ч.

Примечание — Допускается применять другие средства измерений, аппаратуру, вспомогательные устройства, реактивы с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

4.4 Подготовка к проведению измерений

4.4.1 Подготовка посуды

Всю стеклянную посуду моют водой *с применением моющих средств*, затем промывают раствором азотной кислоты, разбавленной водой в соотношении объемов 1:1, водопроводной водой, несколько раз ополаскивают дистиллированной водой и сушат. Для мытья посуды не допускается использование смесей, содержащих соединения хрома.

4.4.2 Приготовление раствора серной кислоты объемной доли 50 %

Раствор готовят смешиванием равных объемов концентрированной серной кислоты и дистиллированной воды.

Срок хранения раствора — не более года.

Примечание — Во избежание сильного разогревания и разбрызгивания раствора серную кислоту осторожно приливают к воде небольшими порциями при перемешивании. Емкость, в которой проводят разбавление, рекомендуется поместить в емкость со льдом. Категорически запрещается добавлять воду к серной кислоте.

4.4.3 Приготовление раствора серной кислоты молярной концентрации 1 моль/дм^3

В стакан из термостойкого стекла вносят 300—400 см^3 дистиллированной воды, осторожно приливают 27,5 см^3 концентрированной серной кислоты, охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора — не более года.

Примечание — Во избежание сильного разогревания и разбрызгивания раствора серную кислоту осторожно приливают к воде небольшими порциями при перемешивании. Емкость, в которой проводят разбавление, рекомендуется поместить в баню со льдом. Категорически запрещается добавлять воду к серной кислоте.

4.4.4 Приготовление раствора гидроксида натрия молярной концентрации 1 моль/дм^3

В стакан из термостойкого стекла вносят 200—300 см^3 дистиллированной воды, добавляют при перемешивании 20 г гидроокиси натрия (далее — гидроксид натрия), охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в емкости из полиэтилена или аналогичного ему полимерного материала — не более 2 мес.

4.4.5 Приготовление раствора надсернокислого аммония массовой доли 25 %

25 г надсернокислого аммония растворяют в 75 см^3 дистиллированной воды.

Срок хранения раствора — не более 7 сут.

4.4.6 Приготовление раствора 1,5-дифенилкарбазида массовой концентрации 5 г/дм^3

0,25 г 1,5-дифенилкарбазида растворяют в небольшом количестве этилового спирта или ацетона, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки этиловым спиртом (ацетоном).

Срок хранения раствора в емкости из темного стекла — не более 7 сут.

Примечание — Признаком непригодности раствора является появление окрашивания.

4.4.7 Приготовление раствора азотнокислого серебра массовой концентрации 4 г/дм^3

В мерную колбу вместимостью 200 см^3 вносят 0,8 г азотнокислого серебра и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в емкости из темного стекла — не более 1 мес.

4.4.8 Приготовление раствора хрома (VI) массовой концентрации 100 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят 5 см^3 государственного стандартного образца (далее — ГСО) состава водного раствора хрома (VI) массовой концентрации 1 мг/см^3, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора — не более 3 мес.

Примечание — Допускается использовать ГСО состава водного раствора ионов хрома другого номинального значения массовой концентрации при условии приготовления градуировочных растворов с указанными значениями массовой концентрации ионов хрома.

4.4.9 Приготовление раствора хрома (VI) массовой концентрации 5 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 5 см^3 раствора хрома (VI) массовой концентрации 100 мг/дм^3 (см. 4.4.8), доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Раствор готовят в день применения.

4.4.10 Приготовление градуировочных растворов для определения хрома (VI)

В восемь мерных колб вместимостью 100 см^3 вносят 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см^3 раствора хрома (VI) массовой концентрации 5 мг/дм^3 (см. 4.4.9), в одну колбу раствор хрома (VI) не вносят, и доводят каждую колбу дистиллированной водой до 50—80 см^3. Затем в каждую колбу добавляют 1 см^3 раствора серной кислоты (см. 4.4.2), 0,3 см^3 концентрированной ортофосфорной кислоты, 2 см^3 раствора 1,5-дифенилкарбазида массовой концентрации 5 г/дм^3 (см. 4.4.6), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация хрома (VI) в полученных градуировочных растворах составляет 0,0; 0,025; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 и 0,50 мг/дм^3.

Раствор, не содержащий хрома, является холостой пробой для градуировки.

Растворы готовят в день применения.

4.4.11 Приготовление градуировочных растворов для определения общего хрома

В восемь термостойких стаканов или конических колб вместимостью 250—300 см^3 вносят 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см^3 раствора хрома (VI) массовой концентрации 5 мг/дм^3 (см. 4.4.9), в одну колбу раствор хрома (VI) не вносят, затем в каждую колбу прибавляют 5 см^3 раствора азотнокислого серебра (см. 4.4.7), 5 см^3 раствора аммония надсернокислого массовой доли 25 % (см. 4.4.5) и доводят дистиллированной водой до 100 см^3. Растворы кипятят,

упаривая до объема приблизительно 50 см^3, охлаждают и переносят в мерные колбы вместимостью 100 см^3. Затем в каждую колбу вносят 1 см^3 раствора серной кислоты (см. 4.4.2), 0,3 см^3 концентрированной ортофосфорной кислоты, 2 см^3 раствора 1,5-дифенилкарбазида массовой концентрации 5 г/дм^3 (см. 4.4.6), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация общего хрома в полученных градуировочных растворах составляет 0,0; 0,025; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 и 0,50 мг/дм^3.

Раствор, не содержащий хрома, является холостой пробой для градуировки.

Растворы готовят в день применения.

4.4.12 Подготовка прибора к измерениям

Подготовку прибора к измерениям проводят в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора.

4.4.13 Градуировка прибора

4.4.13.1 Установление градуировочной характеристики

Для определения хрома (VI) *и общего хрома* строят *отдельные* градуировочные характеристики. *При этом для каждой толщины поглощающего слоя строят свою градуировочную характеристику.*

Выдерживают градуировочные растворы и холостую пробу *для градуировки* 15 мин после их приготовления, *после чего* не менее двух раз измеряют значения оптической плотности каждого градуировочного раствора *(в порядке возрастания массовой концентрации хрома в градуировочном растворе)* и холостой пробы в диапазоне длин волн от 540 до 550 нм *(540 нм — при использовании спектрофотометра)* в кюветах с толщиной поглощающего слоя *от 25 до* 40 мм, используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду.

Устанавливают градуировочную характеристику в виде зависимости *среднеарифметических значений из измеренных* значений оптической плотности *(за вычетом среднеарифметического значения оптической плотности холостой пробы для градуировки)* от массовой концентрации хрома. *При этом:*

- если прибор снабжен компьютерной (микропроцессорной) системой сбора и обработки информации, то градуировочную характеристику устанавливают в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации *прибора;*

- *если прибор не предусматривает проведения автоматизированной градуировки, то* полученные градуировочные характеристики обрабатывают методом линейной регрессии с использованием предназначенного для этих целей программного обеспечения. *При отсутствии такой возможности рассчитывают угловой коэффициент* (наклон) градуировочной характеристики *b*, дм^3/мг, *по формуле*

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{l} C_i \Delta A_i}{\sum_{i=1}^{l} (C_i)^2}, \qquad (1)$$

где C_i — массовая концентрация хрома в i-м градуировочном растворе, мг/дм^3;

ΔA_i — среднеарифметическое значение оптической плотности i-го градуировочного раствора за вычетом среднеарифметического значения оптической плотности холостой пробы для градуировки;

l — число использованных градуировочных растворов.

Примечание — Наклон градуировочной характеристики является мерой чувствительности метода. Градуировочная характеристика должна проходить через начало координат (ноль). *При значимом отклонении от нуля рекомендуется установить причину этого, заново приготовить градуировочные растворы и повторить гра-дуировку.*

4.4.13.2 Контроль построения градуировочной характеристики

Контроль построения градуировочной характеристики с использованием компьютерной (микропроцессорной) системы сбора и обработки информации проводят в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора.

Если прибор не предусматривает проведение автоматизированной градуировки, то полученную градуировочную характеристику контролируют, используя коэффициент корреляции, установленный с использованием программного обеспечения (должен быть не менее 0,99), или для каждого градуировочного раствора рассчитывают значение углового коэффициента (наклон) градуировочной характеристики b_i, дм^3/мг, по формуле

$$b_i = \frac{C_i}{\Delta A_i}, \qquad (2)$$

где C_i — массовая концентрация хрома в i-м градуировочном растворе, мг/дм^3;

ΔA_i — среднеарифметическое значение оптической плотности i-го градуировочного раствора за вычетом среднеарифметического значения оптической плотности холостой пробы для градуировки.

Результаты контроля признают удовлетворительными при выполнении условия

$$\frac{b_i - b}{b} \le 0{,}07, \qquad (3)$$

где b — значение углового коэффициента (наклон) градуировочной характеристики, рассчитанное по формуле (1), дм^3/мг.

Если условие (3) не выполняется, то градуировку прибора повторяют.

4.4.13.3 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Стабильность градуировочной характеристики контролируют *не реже одного раза в три месяца*, а также при замене реактивов *и ГСО. Для контроля используют не менее трех свежеприготовленных градуировочных растворов (далее — контрольные растворы).*

Проводят измерение оптической плотности контрольных растворов аналогично 4.4.13.1. Используя градуировочную характеристику, по полученным значениям оптической плотности определяют массовую концентрацию хрома (VI) (общего хрома) в контрольных растворах.

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении условия

$$\frac{|C_{изм} - C_к|}{C_к} \le 0{,}10, \qquad (4)$$

где $C_{изм}$ — измеренное значение массовой концентрации хрома в контрольном растворе, мг/дм^3;

$C_к$ — действительное значение массовой концентрации хрома в контрольном растворе, мг/дм^3.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного контрольного раствора, то заново готовят этот контрольный раствор и проводят повторные измерения. Результаты повторного контроля считают окончательными. При этом если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется, то градуировку прибора проводят заново. Градуировку также проводят после ремонта прибора.

4.4.14 *Подготовка холостой пробы для определения хрома*

Холостую пробу *для определения хрома* готовят *раздельно* для определения хрома (VI) *и общего хрома*, используя те же реактивы и в тех же количествах, как при отборе и подготовке пробы *анализируемой* воды, но заменяя пробу *анализируемой воды* на дистиллированную воду.

4.4.15 Подготовка пробы анализируемой воды

4.4.15.1 Подготовка пробы анализируемой воды при определении содержания хрома (VI)

Если проба анализируемой воды содержит видимый осадок, то его фильтруют через фильтр «белая лента» или через мембранный фильтр с порами размером 0,45 мкм, подготовленный в соответствии с инструкцией изготовителя. При фильтровании первые порции фильтрата (20—25 см^3) отбрасывают.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят аликвоту пробы анализируемой воды (если пробу фильтровали, то используют аликвоту фильтрата пробы) и при необходимости добавляют раствор серной кислоты (см. 4.4.3) или гидроксида натрия (см. 4.4.4) до достижения значения pH 4 (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Затем в колбу вносят 1 см^3 раствора серной кислоты (см. 4.4.2), 0,3 см^3 ортофосфорной кислоты (см. 4.3), 2 см^3 раствора 1,5-дифенилкарбазида массовой концентрации 5 г/дм^3 (см. 4.4.6), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

4.4.15.2 Подготовка пробы анализируемой воды при определении содержания общего хрома

Пробу анализируемой воды обрабатывают раствором серной кислоты (см. 4.4.3) или гидроксида натрия (см. 4.4.4) до достижения значения pH 4 (контроль по индикаторной бумаге).

В термостойкую колбу (стакан) вместимостью 250—300 см^3 вносят аликвоту обработанной пробы анализируемой воды, прибавляют дистиллированную воду так, чтобы общий объем составил 100 см^3, затем вносят 2-3 капли раствора серной кислоты (см. 4.4.3), 5 см^3 раствора азотнокислого серебра (см. 4.4.7), 5 см^3 раствора аммония надсернокислого массовой доли 25 % (см. 4.4.5), после чего содержимое кипятят на песчаной бане или электрической плитке с закрытой спиралью, не допуская сильного кипения, упаривая до объема приблизительно 50 см^3, и охлаждают. Если после упаривания образовался осадок, то пробу фильтруют через обеззоленный фильтр «белая лента». Содержимое количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, вносят 1 см^3 раствора серной кислоты (см. 4.4.2), 0,3 см^3 ортофосфорной кислоты (см. 4.3), 2 см^3 раствора 1,5-дифенилкарбазида массовой концентрации 5 г/дм^3 (см. 4.4.6), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

4.5 Порядок проведения измерений

4.5.1 Анализируют не менее двух аликвот пробы анализируемой воды ($V_{пр}$, $см^3$), подготовленных по 4.4.15.

4.5.2 Выдерживают подготовленные для измерений пробы анализируемой воды (см. 4.4.15), холостую пробу для определения хрома (см. 4.4.14) в течение 15 мин после их подготовки, после чего не менее двух раз измеряют значения оптической плотности пробы анализируемой воды A_s и холостой пробы для определения хрома A_b в диапазоне длин волн от 540 до 550 нм (540 нм — при использовании спектрофотометра) в кюветах с толщиной поглощающего слоя от 25 до 40 мм, используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду.

4.5.3 Если измеренное значение оптической плотности холостой пробы для определения хрома (см. 4.4.14) существенно отличается от измеренного значения холостой пробы при проведении градуировки (см. 4.4.13.1), выясняют причины несоответствия и при необходимости проводят контроль стабильности градуировочной характеристики.

4.6 Обработка результатов измерений

4.6.1 При наличии компьютерной *(микропроцессорной)* системы сбора и обработки информации порядок обработки результатов измерений определяется руководством (инструкцией) по эксплуатации.

4.6.2 При отсутствии компьютерной (микропроцессорной) системы сбора и обработки информации значение оптической плотности для хрома (VI) или общего хрома A_x рассчитывают по формуле

$$A_x = A_s - A_b, \qquad (5)$$

где A_s — среднеарифметическое значение из измеренных значений оптической плотности пробы анализируемой воды;

A_b — среднеарифметическое значение из измеренных значений оптической плотности холостой пробы для определения хрома.

4.6.3 Массовую концентрацию хрома (VI) *(общего хрома)* $C_{хр}$, мг/$дм^3$, в *аликвоте* пробы *анализируемой* воды определяют по *соответствующей* градуировочной характеристике *(см. 4.4.13.1)*, используя значение A_x, *рассчитанное по формуле (5), либо рассчитывают по формуле*

$$C_{хр} = \frac{A_x}{b}, \qquad (6)$$

где b — угловой коэффициент (наклон) градуировочной характеристики, рассчитанный по формуле (1), $дм^3$/мг.

4.6.4 Если полученное значение массовой концентрации хрома (VI) (общего хрома), найденное по 4.6.3, превышает верхнюю границу диапазона градуировочной характеристики, то пробу анализируемой воды разбавляют так, чтобы значение массовой концентрации хрома в разбавленной пробе воды укладывалось в диапазон градуировочной характеристики, либо анализируют меньший объем пробы.

При разбавлении отбирают аликвоту пробы анализируемой воды (V_a, $см^3$), помещают ее в мерную колбу ($V_к$, $см^3$) и доводят до метки дистиллированной

водой, затем подготавливают разбавленную пробу по 4.4.15 и проводят измерения оптической плотности по 4.5.2.

4.6.5 Массовую концентрацию хрома (VI) (общего хрома) в пробе анализируемой воды X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C_{хр} V_{м.к} f}{V_{пр}}, \quad (7)$$

где $C_{хр}$ — массовая концентрация хрома (VI) (хрома общего), определенная по 4.6.3, мг/дм^3;

$V_{м.к}$ — вместимость мерной колбы, использованной для подготовки пробы анализируемой воды (как правило, 100 см^3), см^3;

$V_{пр}$ — объем аликвоты пробы анализируемой воды (исходной или разбавленной), см^3;

f — коэффициент разбавления пробы анализируемой воды, при этом если пробу не разбавляли, то f принимают равным 1, если разбавляли (см. 4.6.4), то f рассчитывают по формуле

$$f = \frac{V_к}{V_а}, \quad (8)$$

где $V_к$ — вместимость мерной колбы, использованной при разбавлении пробы анализируемой воды, см^3;

$V_а$ — объем аликвоты пробы анализируемой воды, взятый для разбавления, см^3.

4.6.6 За результат измерений массовой концентрации хрома (VI) (общего хрома) принимают среднеарифметическое значение $\overline{X}$, мг/дм^3, результатов двух параллельных определений X_1 и X_2 при выполнении условия

$$|X_1 - X_2| \le r, \quad (9)$$

где r — значение предела повторяемости (см. таблицу 1), мг/дм^3.

При невыполнении условия (9) используют методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подраздел 5.2) или [1].

Примечание — Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях $X_{1лаб}$ и $X_{2лаб}$, мг/дм^3, проверяют согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункт 5.3.2) с использованием значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 1.

4.6.7 Массовую концентрацию хрома (III) $X_{Cr(III)}$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X_{Cr(III)} = X_{общ} - X_{Cr(VI)}, \quad (10)$$

где $X_{общ}$ — массовая концентрация общего хрома, мг/дм^3;

$X_{Cr(VI)}$ — массовая концентрация хрома (VI), мг/дм^3.

4.7 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерения с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 1 при доверительной вероятности P = 0,95.

Таблица 1

В миллиграммах на кубический дециметр (мг/дм^3)

Диапазон измерений массовой концентрации хрома	*Предел повторяемости (значение допускаемого расхождения между результатами параллельных определений при P = 0,95) r*	*Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами определений, полученными в условиях воспроизводимости) R*	*Показатель точности (границы допускаемой абсолютной погрешности при доверительной вероятности P = 0,95) ± Δ*
Сточные и очищенные сточные воды, хром (VI), общий хром			
От 0,025 до 25 включ.	*0,005 + 0,15X*	*0,011 + 0,28X*	*0,008 + 0,2X*
Природные и питьевые воды, хром (VI)			
От 0,025 до 0,1 включ. *Св. 0,1*	*0,17 X* *0,11X*	*0,31X* *0,21X*	*0,22X* *0,15X*
Природные и питьевые воды, общий хром			
От 0,025 до 0,1 включ. *Св. 0,1*	*0,20X* *0,14X*	*0,39X* *0,28X*	*0,28X* *0,20X*

Примечания

1 Для сточных и очищенных сточных вод показатель точности для общего хрома во всем диапазоне измерений, а для хрома (VI) в диапазоне от 0,04 до 25 мг/дм^3 включительно не превышает норму погрешности по ГОСТ 27384.

2 X — массовая концентрация хрома (VI) или общего хрома.

3 Установленные численные значения границ допускаемой погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности U при коэффициенте охвата k = 2.

4.8 Контроль показателей качества результатов измерений

Контроль показателей качества результатов измерений в лаборатории предусматривает проведение контроля стабильности результатов измерений с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 6) или [1].

4.9 Оформление результатов измерений

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний *в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025* с указанием метода испытаний по настоящему стандарту.

Результат измерения представляют в виде

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \text{ или } \overline{X} \pm U, \text{ мг/дм}^3, \qquad (11)$$

где Δ — *доверительные границы абсолютной погрешности измерений массовой концентрации хрома при доверительной вероятности P = 0,95, мг/дм^3 (см. таблицу 1);*

U — *расширенная неопределенность при коэффициенте охвата k = 2, мг/дм^3.*

Допускается результат измерения представлять в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_{лаб}, \text{ мг/дм}^3, \text{ при доверительной вероятности } P = 0,95, \qquad (12)$$

где $\Delta_{лаб}$ — *показатель точности измерений (доверительные границы абсолютной погрешности измерений), установленный при реализации настоящего метода в лаборатории и обеспечиваемый контролем стабильности результатов измерений, мг/дм*^{3}*, при условии, что численные значения* $\Delta_{лаб}$ *не превышают* Δ*;*

$$\text{или } \overline{X} \pm U_{лаб}, \text{ мг/дм}^3, \qquad (13)$$

где $U_{лаб}$ — *значение расширенной неопределенности, установленное с учетом [2] или [3] при реализации настоящего метода в лаборатории, мг/дм*^{3}*, при условии, что численные значения* $U_{лаб}$ *не превышают U.*

Примечание — При необходимости (в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6, подраздел 5.2) для результата измерения $\overline{X}$ *указывают количество параллельных определений и способ установления результата измерений.*

5 Фотометрический метод определения содержания хрома (VI) в любых типах вод *(метод Б)*

5.1 Сущность метода — *по 4.1.1.*

5.2 Мешающие влияния

В присутствии солей свинца, бария и серебра могут образоваться малорастворимые хроматы, и содержащийся в них хром (VI) не определяется.

Соли шестивалентного молибдена и ртути также образуют *с 1,5-дифенилкарбазидом* желтое или синее окрашивание соответственно, однако его интенсивность много слабее, чем для хрома (VI). Железо (III) образует желтое окрашивание при *массовой* концентрации свыше 1 мг/дм^3, а ванадий образует желтое окрашивание, которое постепенно бледнеет.

Хром (III) и другие мешающие ионы металлов осаждают в фосфатном буферном растворе с использованием сульфата алюминия и удаляют фильтрованием.

Изменения валентности хрома за счет присутствия окислителей и восстановителей можно избежать, применяя предварительную подготовку пробы.

Окислители удаляют добавлением сульфита к нейтрализованному раствору; хром (VI) в этих условиях не реагирует. Избыток сульфита и других восстановителей затем окисляют гипохлоритом. Избыток гипохлорита и образовавшиеся хлорамины разрушают в кислой среде при добавлении хлорида натрия и образовавшийся хлор отдувают воздухом.

Примечание — Несмотря на указанную выше предварительную подготовку пробы *анализируемой воды*, в ряде типов вод может происходить медленное восстановление хрома (VI). *В дренажных* водах мест *захоронения* отходов, неочищенных хозяйственно-бытовых сточных водах и сточных водах ряда химических предприятий наблюдаются потери хрома (VI) после хранения уже в течение нескольких часов. Поэтому весьма существенно, чтобы пробы *этих вод* были проанализированы как можно скорее после их отбора.

Аммонийный азот не мешает при содержании ниже 500 мг/дм^3, однако амины, которые могут быть переведены гипохлоритом в хлорамины, не всегда разрушаются при добавлении хлорида. Эти мешающие влияния проявляются в возникновении желтого или бурого окрашивания при добавлении 1,5-дифенилкарбазида.

Азот нитритов мешает образованию красно-фиолетового комплекса при содержании свыше 20 мг/дм^3. Ванадий при содержании свыше 4 мг/дм^3, а молибден и ртуть при содержании каждого более 200 мг/дм^3 могут мешать *при определении хрома (VI).*

5.3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы — по 4.3 со следующими дополнениями:

pH-метр любого типа *с пределом основной погрешности ± 0,1 ед. pH.*

Устройство для регулирования потока газа.

Бумага индикаторная для *контроля* сульфита.

Бумага индикаторная иодид калия — крахмал *(йодокрахмальная бумага).*

Натрия хлорид *по ГОСТ 4233,* х. ч.

Кислота *уксусная по ГОСТ 61,* х. ч.

Алюминий сернокислый 18-водный по ГОСТ 3758, х. ч.

Гипохлорит натрия марки А по ГОСТ 11086.

Натрий сернистокислый по ГОСТ 195, ч. д. а.

Калий фосфорнокислый двузамещенный 3-водный по ГОСТ 2493, х. ч.

5.4 Подготовка к проведению измерений

5.4.1 Подготовка посуды — по 4.4.1.

5.4.2 *Приготовление* раствора ортофосфорной кислоты (раствор А)

В *мерную колбу вместимостью* 100 см^3 вносят 10 см^3 ортофосфорной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора — не более года.

Примечание — Ортофосфорную кислоту осторожно добавляют в емкость с дистиллированной водой небольшими порциями при перемешивании. Емкость, в которой проводят разбавление, рекомендуется поместить в баню со льдом. Категорически запрещается добавлять воду к ортофосфорной кислоте.

5.4.3 *Приготовление* раствора ортофосфорной кислоты (раствор Б)

В *мерную колбу вместимостью* 1000 см^3 вносят 700 см^3 ортофосфорной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора — не более года.

Примечание — Ортофосфорную кислоту осторожно добавляют в емкость с дистиллированной водой небольшими порциями при перемешивании. Емкость, в которой проводят разбавление, рекомендуется поместить в баню со льдом. Категорически запрещается добавлять воду к ортофосфорной кислоте.

5.4.4 *Приготовление* раствора гидроксида натрия

В стакан из термостойкого стекла вносят 50—60 см^3 дистиллированной воды, добавляют при перемешивании 20 г гидроксида натрия, *охлаждают,* переносят в *мерную колбу вместимостью* 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в емкости из полиэтилена или аналогичного ему полимерного материала — не более 2 мес.

5.4.5 *Приготовление* раствора 1,5-дифенилкарбазида *массовой концентрацией 10 г/дм^3 в ацетоне*

Растворяют 1 г 1,5-дифенилкарбазида в 100 см^3 ацетона, добавляют одну каплю «ледяной» уксусной кислоты.

Срок хранения раствора в емкости из темного стекла при температуре от 2 °С до 8 °С — не более 14 сут.

Примечания

1 При приготовлении раствора 1,5-дифенилкарбазида для испытаний по методу В в него не добавляют «ледяную» уксусную кислоту.

2 Признаком непригодности раствора является появление окрашивания.

5.4.6 *Приготовление* фосфатного буферного раствора, pH 9,0 ± 0,2

В *мерную колбу вместимостью* 1000 см^3 вносят 456 г калия фосфорнокислого двузамещенного 3-водного и доводят до метки дистиллированной водой. Измеряют и при необходимости регулируют значение pH.

5.4.7 *Приготовление* раствора сульфата алюминия

В *мерную колбу вместимостью* 1000 см^3 вносят 247 г сульфата алюминия *(алюминий сернокислый 18-водный)* и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора — не более 7 сут.

5.4.8 *Приготовление* раствора сульфита натрия

В *мерную колбу вместимостью* 100 см^3 вносят 11,8 г сульфита натрия *(сернистокислый натрий)* и растворяют в дистиллированной воде, после чего доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения *раствора* — не более 7 сут.

5.4.9 *Приготовление* раствора гипохлорита натрия

В *мерную колбу вместимостью* 1000 см^3 вносят 70 см^3 раствора гипохлорита натрия (NaOCl, приблизительно 150 г/дм^3 свободного хлора Cl_2) и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в емкости из темного стекла *с навинчивающейся крышкой* при температуре *от 2 °С до 8 °С* — не более 7 сут.

5.4.10 Приготовление градуировочных растворов для определения хрома (VI)

В *семь* мерных колб вместимостью 100 см^3 вносят 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см^3 раствора хрома (VI) *массовой концентрации 5 мг/дм^3* (см. 4.4.10), *в одну колбу раствор хрома (VI) не вносят*. Содержимое колб разбавляют дистиллированной водой до объема приблизительно 40 см^3, добавляют 2 см^3 раствора Б ортофосфорной кислоты (см. 5.4.3) и 2 см^3 раствора 1,5-дифенилкарбазида (см. 5.4.5) и доводят дистиллированной водой до метки.

Массовая концентрация хрома (VI) в полученных *градуировочных* растворах составляет 0,00; 0,025; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 мг/дм^3 соответственно.

Раствор, не содержащий хрома, является холостой пробой для градуировки.

Растворы готовят в день применения.

5.4.11 Подготовка прибора к измерениям — по 4.4.12.

5.4.12 Градуировка прибора — по 4.4.13.1, при этом используют:

- градуировочные растворы по 5.4.10;
- кюветы с толщиной поглощающего слоя 40 или 50 мм — при *предполагаемом значении массовой* концентрации хрома (VI) до *0,25* мг/дм^3 *(включительно);* 10 мм — при *предполагаемом значении массовой* концентрации *свыше 0,25* мг/дм^3.

Примечание — Градуировку в других диапазонах *массовой* концентрации хрома (VI) проводят аналогично, используя соответствующие *градуировочные* растворы, приготовленные аналогично *5.4.10*.

Контроль градуировочной характеристики — по 4.4.13.2, 4.4.13.3.

5.4.13 *Подготовка* холостой пробы *для определения хрома (VI)*

Холостую пробу *для определения хрома* готовят, используя те же реактивы и в тех же количествах, как при отборе и подготовке пробы *анализируемой воды*, но заменяя пробу *анализируемой воды* на дистиллированную воду.

Примечание — Холостая проба не учитывает содержание хрома в реактивах, используемых при подготовке пробы, которое было найдено пренебрежимо малым.

5.4.14 Подготовка пробы *анализируемой воды*

5.4.14.1 Предварительную подготовку пробы *анализируемой воды* проводят по 5.4.14.2 или 5.4.14.3 сразу же после отбора проб. Пробы *воды* после отбора необходимо анализировать как можно скорее.

Примечание — Если возникают сомнения относительно того, какую процедуру предварительной подготовки пробы *анализируемой воды* использовать, необходимо отобрать две *аликвотные порции* пробы *воды* и обработать их по 5.4.14.2 и 5.5.1 или 5.4.14.3 и 5.5.2 соответственно. Если результаты существенно не различаются, то можно использовать процедуры, приведенные в 5.4.14.2 и 5.5.1.

5.4.14.2 Подготовка пробы *анализируемой воды* в отсутствие окислителей и восстановителей

Отбирают 1000 см^3 пробы *анализируемой воды* в стеклянную емкость, вносят 10 см^3 фосфатного буферного раствора (см. 5.4.6) и перемешивают. Измеряют pH, значение которого должно быть в пределах от 7,5 до 8,0. Если значение pH находится вне указанных пределов, то его регулируют добавлением раствора гидроксида натрия (см. 5.4.4) или раствора А ортофосфорной кислоты (см. 5.4.2).

Затем добавляют 1 см^3 раствора сульфата алюминия (см. 5.4.7) и перемешивают. Измеряют pH, которое должно быть в пределах от 7,0 до 7,2. При необходимости pH регулируют добавлением раствора А ортофосфорной кислоты.

Дают раствору отстояться не менее 2 ч. Затем декантируют надосадочную жидкость и фильтруют 200 см^3 *раствора* через мембранный фильтр, отбрасывая первые 50 см^3 фильтрата.

5.4.14.3 Подготовка пробы анализируемой воды в присутствии окислителей и восстановителей

Отбирают 1000 см^3 пробы *анализируемой воды* в стеклянную емкость, вносят 10 см^3 фосфатного буферного раствора (см. 5.4.6) и перемешивают. Измеряют pH, значение которого должно быть в пределах от 7,5 до 8,0. Если значение pH находится вне указанных пределов, то его регулируют добавлением раствора гидроксида натрия (см. 5.4.4) или раствора А ортофосфорной кислоты (см. 5.4.2).

Затем добавляют 1 см^3 раствора сульфата алюминия (см. 5.4.7) и перемешивают. Измеряют pH, которое должно быть в пределах от 7,0 до 7,2. При необходимости pH регулируют добавлением раствора А ортофосфорной кислоты.

Добавляют 1 см^3 раствора сульфита натрия (см. 5.4.8). Индикаторной бумагой для контроля сульфита проверяют наличие избытка сульфита натрия. Если избытка сульфита нет, то продолжают добавлять раствор сульфита натрия до получения его избытка.

Дают раствору отстояться не менее 2 ч. Затем декантируют надосадочную жидкость и фильтруют 200 см^3 *раствора* через мембранный фильтр, отбрасывая первые 50 см^3 фильтрата.

5.5 Порядок проведения измерений

Анализируют не менее двух аликвотных порций пробы анализируемой воды, подготовленных по 5.4.14.

5.5.1 Порядок проведения измерений в отсутствие окислителей и восстановителей

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 50 см^3 (объем *V*) фильтрата *пробы анализируемой воды* (см. 5.4.14.2), добавляют 2 см^3 раствора Б ортофосфорной кислоты (см. 5.4.3) и 2 см^3 раствора 1,5-дифенилкарбазида (см. 5.4.5) и доводят дистиллированной водой до метки, *после чего выдерживают 15 мин.*

По истечении 15 мин измеряют *не менее двух раз* оптическую плотность *аликвот обработанной* пробы *анализируемой* воды A_S при длине волны от 540 до 550 нм *(540 нм — при использовании спектрофотометра)*, используя дистиллированную воду в качестве образца сравнения, в кюветах с толщиной поглощающего слоя:

- 40 или 50 мм *в диапазоне значений предполагаемой массовой* концентрации хрома до *0,25* мг/дм^3 *(включительно)*;
- 10 мм *в диапазоне значений предполагаемой массовой* концентрации хрома свыше *0,25* мг/дм^3.

Если значение *массовой* концентрации хрома свыше 3 мг/дм^3, то определение повторяют, используя меньшую аликвоту фильтрата *пробы анализируемой воды.*

Параллельно проводят определение *оптической плотности* A_b холостой пробы *для определения хрома* (см. 5.4.13).

Если измеренное значение *оптической плотности* холостой пробы *для определения хрома (см. 5.4.13)* существенно отличается от измеренного *значения холостой пробы* при проведении градуировки (см. 4.4.13.1), *выясняют причины несоответствия и при необходимости* проводят контроль *стабильности* градуировочной характеристики.

Если фильтрат пробы *анализируемой воды* мутный или окрашен, отбирают еще одну аликвоту, подготавливают аналогично пробе, при этом раствор 1,5-дифенилкарбазида не добавляют (корректирующий раствор), и анализируют аналогично пробе *воды*. Измеренное значение оптической плотности *корректирующего раствора* A_t используют при обработке результатов измерений.

5.5.2 Порядок проведения измерений в присутствии окислителей и восстановителей

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 50 см^3 (объем *V*) фильтрата *пробы анализируемой воды* (см. 5.4.14.3), добавляют 1 см^3 раствора гипохлорита натрия (см. 5.4.9) и через 1 мин проверяют наличие избытка хлора при помощи индикаторной бумаги иодид калия — крахмал. Если избыток хлора не обнаружен, то продолжают добавлять раствор гипохлорита натрия до появления избытка хлора. Затем добавляют 2 см^3 раствора Б ортофосфорной кислоты (см. 5.4.3), вносят в колбу 10 г хлорида натрия, добиваются его растворения и пропускают через раствор поток воздуха с расходом приблизительно 40 дм^3/ч в течение 40 мин. Указанную *подготовку пробы* проводят в вытяжном шкафу.

Затем добавляют 2 см^3 раствора 1,5-дифенилкарбазида (см. 5.4.5) и доводят дистиллированной водой *до метки, после чего выдерживают 15 мин.*

По истечении 15 мин измеряют *не менее двух раз* оптическую плотность аликвот *обработанной* пробы *анализируемой* воды A_s при длине волны от 540 до 550 нм *(540 нм — при использовании спектрофотометра)*, используя дистиллированную воду в качестве образца сравнения, в кюветах с толщиной поглощающего слоя:

- 40 или 50 мм *в диапазоне значений предполагаемой массовой* концентрации хрома до *0,25* мг/дм^3 *(включительно)*;
- 10 мм *в диапазоне значений предполагаемой массовой* концентрации хрома свыше 0,25 мг/дм^3.

Если значение *массовой* концентрации хрома свыше 3 мг/дм^3, то определение повторяют, используя меньшую аликвоту фильтрата *пробы анализируемой воды.*

Параллельно проводят определение *оптической плотности* A_b холостой пробы *для определения хрома* (см. 5.4.13).

Если измеренное значение *оптической плотности* холостой пробы *для определения хрома (см. 5.4.13)* существенно отличается от измеренного *значения холостой пробы* при проведении градуировки (см. 4.4.13.1), *выясняют причины несоответствия и при необходимости* проводят контроль *стабильности* градуировочной характеристики.

Если фильтрат пробы *анализируемой воды* мутный или окрашен, отбирают еще одну аликвоту, подготавливают аналогично пробе, при этом раствор 1,5-дифенилкарбазида не добавляют (корректирующий раствор), и анализируют аналогично пробе *воды*. Измеренное значение оптической плотности *корректирующего раствора* A_t используют при обработке результатов измерений.

5.6 Обработка результатов измерений

Обработка результатов измерений — по 4.6.1—4.6.3, при этом:

5.6.1 Массовую концентрацию хрома (VI) в пробе *анализируемой* воды $X_{Cr(VI)}$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X_{Cr(VI)} = \frac{(A_s - A_b)f}{b}, \qquad (14)$$

где A_s — *среднеарифметическое* значение *из измеренных значений* оптической плотности *аликвот* пробы *анализируемой воды;*

A_b — *среднеарифметическое* значение *из измеренных значений* оптической плотности холостой пробы *для определения хрома;*

f — коэффициент разбавления *пробы анализируемой воды при отборе аликвот.* Для объема пробы (V) 50 см^3 он равен двум, если взяты другие аликвоты, то f равен 100/V;

b — *угловой коэффициент* (наклон) градуировочной характеристики, дм^3/мг.

5.6.2 Для мутных или окрашенных проб анализируемой воды массовую концентрацию хрома (VI) $X_{Cr(VI)}$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X_{Cr(VI)} = \frac{f(A_s - A_b - A_t)}{b}, \qquad (15)$$

где A_t — *среднеарифметическое* значение *из измеренных значений* оптической плотности корректирующего раствора (*в зависимости от метода измерений по* 5.5.1 или 5.5.2).

5.6.3 Приемлемость результатов измерений — по 4.6.6 с использованием нормативов для хрома (VI).

5.7 Метрологические характеристики

Использованию метода в лаборатории должно предшествовать установление неопределенности измерений по [2] или [3], при этом численные значения расширенной неопределенности U с коэффициентом охвата k = 2 не должны превышать численных значений норм погрешности по ГОСТ 27384.

Результаты проведенных межлабораторных испытаний приведены в таблице А.1 (приложение А).

5.8 Контроль показателей качества результатов измерений — по 4.8.

5.9 Оформление результатов измерений — *аналогично* 4.9 *с учетом требований 5.7.*

6 Фотометрический метод определения содержания хрома (VI) в питьевой воде (*метод В*)

6.1 Сущность метода — *по 4.1.1.*

6.2 Мешающие влияния

Восстановители могут приводить к занижению результата измерений при определении хрома (VI). Сульфиды при значениях массовой концентрации до 0,2 мг/дм^3 не мешают *определению хрома (VI).*

Окислители *(дезинфектанты),* применяющиеся при технологических процессах подготовки питьевой воды, такие как хлор, диоксид хлора, озон и пероксид водорода, не мешают, если их *массовая* концентрация не превышает значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2

Наименование окислителя (дезинфектанта)	*Массовая* концентрация, мг/дм^3
Хлор	0,6
Диоксид хлора	0,4
Пероксид водорода	0,2
Озон	0,1

6.3 Средства измерений, *вспомогательное оборудование,* реактивы, *материалы* — по 5.3 со следующими уточнениями:

Фотометр, спектрофотометр, *фотоэлектроколориметр, фотометрический анализатор (далее — прибор),* позволяющий измерять оптическую плотность раствора при длине волны 540 нм при *допускаемой основной абсолютной погрешности измерений* спектрального коэффициента пропускания не более ±0,5 %, снабженный кюветами с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

Автоматическая пипетка *(дозатор переменного объема)* с номинальной вместимостью 0,5 см^3.

6.4 Подготовка к проведению измерений

Подготовка к проведению измерений — по 5.4 *со следующими дополнениями*:

6.4.1 *Приготовление* смеси кислот

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 вносят примерно 200 см^3 дистиллированной воды. Добавляют 27 см^3 серной кислоты (см. 4.3) и 33 см^3 ортофосфорной кислоты (см. 4.3), перемешивают и доводят *дистиллированной* водой до метки.

Срок хранения раствора — не более года.

6.4.2 *Приготовление* раствора хрома (VI) массовой концентрации 4 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 вносят 20 см^3 раствора хрома массовой концентрации 100 мг/дм^3 (см. 4.4.8) и доводят до метки *дистиллированной* водой.

Раствор готовят в день применения.

6.4.3 *Приготовление* градуировочных растворов *для определения* хрома (VI)

Градуировочные растворы, например, для содержания хрома (VI) от 0,005 до 0,05 мг/дм^3 готовят в следующей последовательности: в пять мерных колб вместимостью 50 см^3 вносят от 0,05 до 0,5 см^3 (с постоянным шагом) раствора хрома (VI) по 6.4.2. *В шестую колбу раствор хрома (VI) не вносят.*

После этого в каждую колбу вносят *дистиллированную* воду до объема приблизительно 40 см^3, 4 см^3 смеси кислот (см. 6.4.1) и тщательно перемешивают. Затем в каждую колбу добавляют 0,5 см^3 раствора 1,5-дифенилкарбазида (см. 5.4.5), перемешивают и доводят до метки *дистиллированной* водой.

Раствор, не содержащий хрома, является холостой пробой для градуировки.

Растворы готовят в день применения.

6.4.4 Подготовка пробы *анализируемой* воды

6.4.4.1 В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают *аликвоту* 40 см^3 пробы *анализируемой воды*. Добавляют 4 см^3 смеси кислот (см. 6.4.1) и перемешивают, *затем* добавляют 0,5 см^3 раствора 1,5-дифенилкарбазида (см. 5.4.5) и снова перемешивают, *после чего* раствор доводят до метки *дистиллированной* водой.

6.4.4.2 Для компенсации возможного поглощения света пробой *анализируемой воды* готовят дополнительный *(корректирующий)* раствор *следующим способом*: в мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят 40 см^3 пробы *анализируемой воды*, добавляют 4 см^3 смеси кислот (см. 6.4.1), но не добавляют раствор 1,5-дифенилкарбазида. *Содержимое колбы* перемешивают и доводят до метки *дистиллированной* водой.

6.4.4.3 При отборе иной аликвоты пробы *анализируемой воды* объемы реактивов должны быть соответствующим образом изменены.

6.4.5 Подготовка холостой пробы для определения хрома

Холостую пробу *для определения хрома* готовят, используя те же реактивы и в тех же количествах, как при *отборе и* подготовке пробы *анализируемой воды*, но заменяя 40 см^3 пробы *анализируемой воды* на 40 см^3 дистиллированной воды.

Примечание — При отборе иной аликвоты пробы *анализируемой воды* при подготовке холостой пробы *для определения хрома* соответственно изменяют объем дистиллированной воды и учитывают требования 6.4.4.3.

6.4.6 Градуировка прибора — по 4.4.13.1, *при этом используют:*

- градуировочные растворы по 6.4.3;
- кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

Контроль градуировочной характеристики — по 4.4.13.2—4.4.13.3.

6.5 Порядок проведения измерений

Выдерживают подготовленные для измерений пробы *анализируемой* воды (см. 6.4.4.1), холостую пробу *для определения хрома* (см. 6.4.5) и компенсирующий раствор (см. 6.4.4.2) в течение 15 мин после их подготовки, *после чего* не менее двух раз измеряют значения оптической плотности *аликвот пробы анализируемой воды* A_1, *холостой пробы для определения хрома* A_2 и *компенсирующего раствора* A_3 при *длине волны* 540 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм, *используя в качестве образца* сравнения дистиллированную воду.

Примечание — Если *значение* оптической плотности холостой пробы *для определения хрома* превышает 0,005, то принимают необходимые меры по ее снижению, например путем приготовления новых растворов реактивов.

6.6 Обработка результатов измерений

6.6.1 Массовую концентрацию хрома (VI) $X_{Cr(VI)}$, мг/дм^3, в пробе *анализируемой* воды *соответствующей аликвоте пробы 40 см*^{3}, рассчитывают по формуле

$$X_{Cr(VI)} = \frac{A_1 - A_2 - A_3}{b}, \qquad (16)$$

где A_1 — *среднеарифметическое* значение *из измеренных значений* оптической плотности *аликвот* пробы *анализируемой воды*;

A_2 — *среднеарифметическое* значение *из измеренных значений* оптической плотности холостой пробы *для определения хрома*;

A_3 — *среднеарифметическое* значение *из измеренных значений* оптической плотности корректирующего раствора;

b — *угловой коэффициент* (наклон) градуировочной характеристики, дм^3/мг.

Примечание — При отборе иной *аликвоты* пробы *анализируемой воды* в формулу необходимо внести соответствующие коррективы.

6.6.2 Приемлемость результатов измерений — по 4.6.6 с использованием нормативов для хрома (VI) с расширением диапазона до 0,005 мг/дм^3.

6.7 Метрологические характеристики

Использованию метода в лаборатории должно предшествовать установление неопределенности измерений по [2] или [3], при этом численные значения расширенной неопределенности U с коэффициентом охвата k = 2 не должны превышать численных значений норм погрешности по ГОСТ 27384.

Результаты проведенных межлабораторных испытаний приведены в таблице А.2 (приложение А).

6.8 Контроль показателей качества результатов измерений — по 4.8.

6.9 Оформление результатов измерений — *аналогично* 4.9 *с учетом требований 6.7.*

7 Метод определения содержания *общего* хрома с использованием *пламенной* атомной абсорбции *(метод Г)*

7.1 Сущность метода

Метод основан на измерении резонансного поглощения света свободными атомами хрома на длине волны 357,9 нм при прохождении света через атомный

пар анализируемой пробы, образующийся при распылении в пламени воздух — ацетилен атомизатора спектрометра.

Примечания

1 Перечень ионов и их максимальные концентрации, не оказывающие влияния на определение *общего* хрома, приведены в таблице Б.1 (приложение Б).

2 Допускается применять метод определения содержания общего хрома распылением в пламени закись азота — ацетилен (метод Г.1) в соответствии с требованиями приложения Б.

7.2 Средства измерений, *вспомогательное оборудование*, реактивы, *материалы* — по 4.3 *со следующими дополнениями:*

Атомно-абсорбционный спектрометр с пламенным атомизатором, снабженный лампой с полым катодом для определения хрома.

Фильтры мембранные с порами диаметром 0,45 и *5,0* мкм.

Бидистиллятор стеклянный или установка для получения деионизованной воды.

Сжатый воздух.

Ацетилен растворенный газообразный по ГОСТ 5457.

Кислота азотная (HNO_3, ρ =1,42 г/см^3) *по ГОСТ 11125, ос. ч. или по ГОСТ 4461*, х. ч., *очищенная методом перегонки.*

Водорода пероксид (H_2O_2), массовая доля 30 % *по ГОСТ 10929*, х. ч.

Вода бидистиллированная или деионизированная, *степень чистоты 2 по* ГОСТ Р 52501 *(далее — бидистиллированная вода).*

7.3 Подготовка к проведению измерений

7.3.1 Подготовку посуды проводят в соответствии с требованиями 4.1.1 (за исключением применения моющих средств) или в соответствии с требованиями Б.4 (приложение Б).

После ополаскивания посуды дистиллированной водой ее ополаскивают 3-4 раза бидистиллированной или деионизованной водой.

7.3.2 Приготовление раствора азотной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 вносят 400—500 см^3 бидистиллированной воды, затем добавляют 50 см^3 концентрированной азотной кислоты (см. 7.2), доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Срок хранения раствора — не более 3 мес.

7.3.3 Приготовление раствора общего хрома массовой концентрации 50 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 5 см^3 ГСО состава раствора хрома (VI), доводят до метки раствором азотной кислоты (см. 7.3.2) и перемешивают.

Срок хранения раствора в плотно закрытой емкости из полимерных материалов при температуре 2 °С—8 °С — не более 6 мес.

7.3.4 Приготовление раствора общего хрома массовой концентрации 5 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 10 см^3 раствора хрома массовой концентрации 50 мг/дм^3 (см. 7.3.3), доводят до метки раствором азотной кислоты (см. 7.3.2) и перемешивают.

Срок хранения раствора в плотно закрытой емкости из полимерных материалов при температуре 2 °С—8 °С — не более 1 мес.

7.3.5 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят следующим образом: в мерные колбы вместимостью 100 см^3 вносят соответствующие объемы растворов хрома по 7.3.3 и(или) 7.3.4, например приведенные в таблице 3, и доводят до метки раствором азотной кислоты (см. 7.3.2).

Массовая концентрация общего хрома (далее — хрома) в градуировочных растворах приведена в таблице 3.

Таблица 3

Характеристика раствора	*Массовая концентрация хрома в исходном растворе*					
	5 мг/дм^3			*50 мг/дм^3*		
Объем исходного раствора, взятый для приготовления градуировочного раствора, см^3	*4,0*	*10,0*	*25,0*	*5,0*	*10,0*	*20,0*
Массовая концентрация хрома в градуировочном растворе, мг/дм^3	*0,20*	*0,50*	*1,25*	*2,50*	*5,00*	*10,0*

Срок хранения градуировочных растворов хрома массовой концентрации менее 1 мг/дм^3 в плотно закрытой емкости из полимерного материала при температуре 2 °С—8 °С — не более 7 сут, остальных градуировочных растворов — не более 1 мес.

7.3.6 Подготовка прибора к измерениям

Подготовку атомно-абсорбционного спектрометра к измерениям проводят в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора.

Расход газов (ацетилена и окислителя — воздуха) и скорость распыления устанавливают для каждого конкретного прибора в соответствии с рекомендациями изготовителя.

7.3.7 Градуировка прибора

7.3.7.1 Установление градуировочной характеристики

Градуировку спектрометра проводят перед началом измерений подготовленных проб анализируемой воды. Распыляют фоновый раствор (*раствор азотной кислоты по 7.3.2)* и градуировочные растворы (см. 7.3.5) в пламени горелки и для каждого раствора измеряют значение абсорбции при длине волны 357,9 нм *не менее двух раз. Градуировочные* растворы анализируют в порядке возрастания *массовой* концентрации хрома.

Используя программное обеспечение к спектрометру, устанавливают градуировочную характеристику в виде зависимости *среднеарифметических значений из измеренных* значений абсорбции *(за вычетом среднеарифметического значения абсорбции фонового раствора)* от *массовой* концентрации хрома *и проверяют ее линейность при помощи коэффициента корреляции (см. 4.4.13.2).*

Примечание — Допускается использовать ранее установленную градуировочную характеристику при условии, что перед началом измерений проб анализируемой воды проведен контроль стабильности градуировочной характеристики по 7.3.7.2 с положительным результатом.

7.3.7.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Стабильность градуировочной характеристики контролируют не реже, чем после измерений 10 проб анализируемой воды. Для контроля используют один из градуировочных растворов, массовая концентрация хрома в котором близка к массовой концентрации хрома в серии проб анализируемой воды (далее — контрольный раствор).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении условия

$$100\,|C - C_к| \le 0{,}5\,\delta\,C_к, \qquad (17)$$

где C — измеренное значение массовой концентрации хрома в контрольном растворе, мг/дм³;

$C_к$ — действительное значение массовой концентрации хрома в контрольном растворе (см. таблицу 3), мг/дм³;

δ — доверительные границы допускаемой относительной погрешности измерений по таблице 4, %.

Если условие (17) не выполняется, то градуировку спектрометра проводят заново.

7.3.8 Подготовка пробы анализируемой воды

7.3.8.1 Подготовка проб природных и питьевых вод

В термостойкий стакан вместимостью 300 см³ вносят 250 см³ пробы анализируемой воды ($V_{пр}$, см³), добавляют 2,5 см³ азотной кислоты (см. 7.2), если пробу не консервировали, или 1,5 см³ — если пробу консервировали, после чего медленно нагревают на песчаной бане или электроплитке с закрытой спиралью, не допуская сильного кипения, упаривают содержимое до объема 15—20 см³, затем охлаждают, после чего количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³. Стенки стакана ополаскивают бидистиллированной водой и смывные воды переносят в ту же мерную колбу, после чего доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой ($V_{кон}$, см³). Если после упаривания образовался осадок, то пробу фильтруют через обеззоленный фильтр «белая лента».

7.3.8.2 Подготовка проб сточных вод

Неотфильтрованную гомогенизированную пробу анализируемой воды подготавливают одним из следующих способов:

- при использовании для разложения органических веществ электроплитки или песчаной бани: в термостойкий стакан вместимостью 100 см³ вносят 50 см³ тщательно гомогенизированной пробы анализируемой воды ($V_{пр}$, см³), добавляют 2,5 см³ азотной кислоты (см. 7.2), если пробу не консервировали, или 1,5 см³ — если пробу консервировали, после чего нагревают, не доводя до сильного кипения, до образования влажных солей. Не допускается упаривать пробу воды до сухого остатка. Если проба анализируемой воды содержит значительное количество органических веществ, в процессе нагревания добавляют 1—3 см³ пероксида водорода до получения прозрачного раствора. После окончания нагревания пробу анализируемой воды охлаждают, затем содержимое стакана количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой ($V_{кон}$, см³). Перед измерениями подготовленную пробу анализируемой воды, в зависимости от дисперсности и размеров частиц образовавшегося в ней осадка, фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 или 5,0 мкм или через фильтр «белая лента»;

- при использовании для разложения органических веществ микроволновой печи с закрытыми стаканами: в стакан для микроволновой печи, вносят тщательно гомогенизированную пробу анализируемой воды. Объем пробы анализируемой воды ($V_{пр}$, $см^3$) определяется вместимостью стакана (например 50 или 100 $см^3$). К пробе анализируемой воды добавляют 2,5 $см^3$ азотной кислоты (см. 7.2), если пробу не консервировали, или 1,5 $см^3$ — если пробу консервировали, после чего выдерживают 15—30 мин. Затем стаканы с подготовленной пробой анализируемой воды помещают в микроволновую печь и проводят минерализацию в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации микроволновой печи. После окончания нагревания пробу анализируемой воды охлаждают в закрытых стаканах, затем открывают стаканы и при наличии в подготовленной пробе анализируемой воды осадка пробу фильтруют в зависимости от дисперсности и размера частиц образовавшегося осадка или через фильтр «белая лента», или через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45, или 5,0 мкм. Затем отфильтрованную пробу анализируемой воды количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и доводят до метки бидистиллированной водой ($V_{кон}$, $см^3$).

Примечания

1 Предпочтительным является разложение органических веществ при обработке пробы в микроволновой печи.

2 При наличии у микроволновой печи соответствующего режима рекомендуется после завершения разложения пробы удалить упариванием избыток кислоты, остаток перенести в мерную колбу, объем которой равен объему исходной пробы воды, и довести до метки бидистиллированной водой.

7.3.9 Подготовка холостой пробы для определения хрома

Холостую пробу для определения хрома готовят, используя те же реактивы и в тех же количествах, как при отборе и подготовке пробы анализируемой воды, но заменяя пробу анализируемой воды на бидистиллированную воду.

7.4 Порядок проведения измерений

7.4.1 Перед *каждой серией* измерений проб *анализируемой воды* проводят анализ холостой пробы *для определения хрома* по 7.4.3, *при этом содержание хрома в холостой пробе не должно превышать 0,01 мг/$дм^3$.*

Если содержание хрома в холостой пробе для определения хрома превышает 0,01 мг/$дм^3$, то заменяют используемые реактивы и (или) фильтры и (или) устраняют источник загрязнения бидистиллированной воды.

7.4.2 Анализируют не менее двух аликвот пробы анализируемой воды, подготовленных по 7.3.8.

7.4.3 Аликвоты подготовленной пробы *анализируемой воды (см. 7.3.8) и холостой пробы (см. 7.3.9)* распыляют в пламени горелки и измеряют значения абсорбции хрома при длине волны 357,9 нм *не менее* двух раз.

Если измеренное значение абсорбции хрома пробы анализируемой воды выходит за пределы градуировочной характеристики, то пробу разбавляют бидистиллированной водой.

После измерения каждой аликвоты пробы анализируемой воды впрыскивают фоновый раствор (раствор азотной кислоты по 7.3.2), добиваясь снижения зна-

чений абсорбции до значений, полученных для фонового раствора при градуировке.

7.5 Обработка результатов измерений

7.5.1 При наличии компьютерной (микропроцессорной) системы сбора и обработки информации определяют массовую концентрацию хрома в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора.

7.5.2 При отсутствии компьютерной (микропроцессорной) системы сбора и обработки информации массовую концентрацию общего хрома в аликвоте пробы анализируемой воды $C_р$, мг/дм^3, определяют по градуировочной характеристике (см. 7.3.7.1), используя среднеарифметическое значение из измеренного значения абсорбции пробы анализируемой воды за вычетом среднеарифметического значения из измеренного значения абсорбции холостой пробы для определения хрома.

7.5.3 Массовую концентрацию общего хрома в пробе анализируемой воды $X_{общ}$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X_{общ} = \frac{C_р f V_{пр}}{V_{кон}}, \qquad (18)$$

где $C_р$ — массовая концентрация общего хрома в аликвоте пробы анализируемой воды, установленная по градуировочной характеристике (см. 7.5.2), мг/дм^3;

f — коэффициент разбавления пробы анализируемой воды, рассчитанный по формуле (8), при этом если пробу не разбавляли, то f принимают равным 1;

$V_{пр}$ — объем аликвоты пробы анализируемой воды, взятый для ее подготовки, см^3;

$V_{кон}$ — конечный объем пробы анализируемой воды, подготовленной для измерений, см^3.

7.5.4 За результат измерений массовой концентрации общего хрома принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений при выполнении условия

$$200\,\frac{|X_{общ,1} - X_{общ,2}|}{X_{общ,1} + X_{общ,2}} \le r, \qquad (19)$$

где $X_{общ,1}$ и $X_{общ,2}$ — результаты двух параллельных определений содержания общего хрома, мг/дм^3;

r — значение предела повторяемости (см. таблицу 4), %.

При невыполнении условия (19) используют методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подраздел 5.2) или [1].

Примечание — Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях $X_{1лаб}$ и $X_{2лаб}$, мг/дм^3, проверяют согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункт 5.3.2) с использованием значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 4.

7.6 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерения с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 4 при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Таблица 4

Диапазон измерений массовой концентрации общего хрома, мг/дм³	*Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений при P = 0,95) r, %*	*Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами определений, полученными в условиях воспроизводимости при P = 0,95) R, %*	*Показатель точности (границы* допускаемой относительной погрешности при доверительной вероятности P = 0,95) ± δ, %*
От 0,02 до 0,25 включ.	*28*	*39*	*29*
» 0,25 » 10 »	*20*	*28*	*20*
Св. 10	*14*	*20*	*14*

** Установленные численные значения границ допускаемой погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности (в относительных единицах) $U_{отн}$ при коэффициенте охвата k = 2.*

7.7 Контроль показателей качества результатов измерений — по 4.8.

7.8 Оформление результатов измерений — по 4.9, *при этом:*

- значение Δ, мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$\Delta = 0{,}01\overline{X}\delta, \qquad (19)$$

где δ — доверительные границы допускаемой относительной погрешности по таблице 4, %;

- значение расширенной неопределенности U при коэффициенте охвата k = 2, мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$U = 0{,}01U_{отн}\overline{X}, \qquad (20)$$

где $U_{отн}$ — расширенная неопределенность (в относительных единицах) при коэффициенте охвата k = 2 по таблице 4.

8 Метод определения содержания *общего* хрома с использованием атомной абсорбции с электротермической атомизацией *(метод Д)*

8.1 Сущность метода

Метод основан на измерении *резонансного* поглощения света *свободными атомами* хрома на длине волны 357,9 нм при *прохождении света через атомный пар пробы анализируемой воды, образующийся в результате* электротермической атомизации пробы *воды* в графитовой печи *спектрометра*.

Примечания

1 *При необходимости* наличие мешающих влияний устанавливают путем анализа проб, к которым были добавлены хром и возможные мешающие вещества [см. Б.2 (приложение Б)].

2 Если есть основания предполагать наличие мешающего влияния матрицы *даже при использовании модификатора*, рекомендуется использовать метод стандартных добавок *[см. В.6 (приложение В)].*

3 Допускается применять атомно-абсорбционный метод определения содержания *общего* хрома *(метод Д.1) в соответствии с требованиями приложения В.*

8.2 Средства измерений, *вспомогательное оборудование*, реактивы, *материалы* — по 7.2 со следующими уточнениями:

Атомно-абсорбционный спектрометр с электротермическим атомизатором, снабженный *Зеемановским* корректором *фона* и лампой с полым катодом для *определения* хрома.

Дозаторы пипеточные *вместимостью 0,1—2,5 см^3.*

Магний азотнокислый 6-водный по ГОСТ 11088, ч. д. а.

8.3 Подготовка к проведению измерений — по 7.3 со следующими дополнениями:

8.3.1 Приготовление промежуточного раствора хрома массовой концентрации 0,5 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 25 см^3 вносят 2,5 см^3 раствора хрома массовой концентрации 5 мг/дм^3 (см. 7.3.4), доводят до метки раствором азотной кислоты (см. 7.3.2) и перемешивают.

Срок хранения раствора в плотно закрытой емкости из полимерных материалов при температуре от 2 °С до 8 °С — не более 1 мес.

8.3.2 Приготовление градуировочных растворов

Непосредственно перед измерениями готовят не менее пяти градуировочных растворов.

Диапазон линейности градуировочной характеристики зависит от типа используемого атомно-абсорбционного спектрометра, поэтому необходимо проверять диапазон линейности градуировочной характеристики перед ее использованием. Если линейность градуировочной характеристики нарушена, то в качестве верхней границы ее диапазона выбирают наибольшую *массовую* концентрацию *хрома*, которая еще находится в диапазоне линейности, и соответствующим образом изменяют весь диапазон.

Например, для диапазона от 0,005 до 0,025 мг/дм^3 градуировочные растворы готовят следующим способом: в мерные колбы вместимостью 100 см^3 вносят объемы промежуточного раствора хрома массовой концентрации 0,5 мг/дм^3 (см. 8.3.1), указанные в таблице 5, доводят до метки раствором азотной кислоты (см. 7.3.2) и перемешивают. Массовая концентрация хрома в полученных градуировочных растворах приведена в таблице 5.

Таблица 5

Наименование показателя	*Объем промежуточного раствора хрома, см^3*				
	1,0	*2,0*	*3,0*	*4,0*	*5,0*
Массовая концентрация хрома в градуировочном растворе, мг/дм^3	*0,005*	*0,0010*	*0,015*	*0,020*	*0,025*

Градуировочные растворы готовят непосредственно перед применением и используют не позднее 8 ч с момента их приготовления.

8.3.3 Приготовление раствора нитрата магния массовой концентрации 3 г/дм^3 (модификатор матрицы)

0,519 г 6-водного нитрата магния растворяют в 100 см^3 раствора азотной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/дм^3 (см. 7.3.2) и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора при температуре 2 °С—8 °С — не более 6 мес.

8.3.4 Подготовка прибора к измерениям

Подготовку атомно-абсорбционного спектрометра к измерениям проводят в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора.

Температуру и длительность отдельных стадий процесса (сушки, озоления, атомизации и очистки кюветы), ширину щели спектрометра, объем дозируемой в атомизатор порции подготовленной пробы и модификатора матрицы, а также расход аргона устанавливают и при необходимости оптимизируют для каждого конкретного прибора в соответствии с рекомендациями изготовителя.

8.3.5 Градуировка прибора

8.3.5.1 *Установление градуировочной характеристики*

Градуировку спектрометра проводят перед началом измерений подготовленных проб анализируемой воды. Измеряют *не менее* двух раз выходной сигнал спектрометра (значение атомного поглощения при длине волны 357,9 нм) *фонового раствора* (*раствор азотной кислоты по 7.3.2)* и каждого из градуировочных растворов (см. 8.3.2), внося соответствующий раствор в графитовый атомизатор при помощи автосамплера или вручную при помощи дозатора. *Градуировочные* растворы анализируют в порядке возрастания *массовой* концентрации хрома.

Если в руководстве (инструкции) по эксплуатации прибора предусмотрено использование модификатора матрицы (см. 8.3.3), то требуемый объем раствора модификатора вносят в графитовый атомизатор перед внесением градуировочного раствора хрома или фонового раствора.

Используя программное обеспечение к спектрометру устанавливают градуировочную характеристику в виде зависимости *среднеарифметических значений из измеренных* значений атомного поглощения *(за вычетом среднеарифметического значения атомного поглощения фонового раствора)* от *массовой* концентрации хрома *и проверяют ее линейность при помощи коэффициента корреляции (см. 4.4.13.2).*

Примечание — Допускается использовать ранее установленную градуировочную характеристику при условии, что перед началом измерений проб анализируемой воды проведен контроль стабильности градуировочной характеристики по 8.3.5.2 с положительным результатом.

8.3.5.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики — по 7.3.7.2, при этом используют значения показателя точности по таблице 6.

8.3.6 Подготовка проб анализируемой воды

К пробе анализируемой природной воды, не содержащей видимого осадка, если ее не консервировали после отбора, добавляют азотную кислоту (см. 7.2) из расчета 2 см^3 азотной кислоты на 200 см^3 пробы, тщательно перемешивают и выдерживают ее менее 2 ч. Если пробу консервировали, то к ней добавляют азотную кислоту (см. 7.2) из расчета 1 см^3 азотной кислоты на 200 см^3 пробы, тщательно перемешивают и выдерживают не менее 2 ч.

Подготовка пробы природной воды, содержащей видимую невооруженным глазом взвесь или осадок, и пробы сточной и очищенной сточной воды — по 7.3.8.2.

8.4 *Порядок* проведения измерений

8.4.1 *Перед каждой серией измерений проб анализируемой воды* проводят анализ холостой пробы *для определения хрома* по 8.4.3, *при этом содержание хрома в холостой пробе не должно превышать 0,001 мг/дм^3. Если содержание хрома в холостой пробе для определения хрома превышает 0,01 мг/дм^3, то заменяют используемые реактивы и(или) фильтры и(или) устраняют источник загрязнения бидистиллированной воды.*

Примечание — Холостую пробу *для определения хрома* готовят, используя те же реактивы и в тех же количествах, как при отборе и подготовке пробы анализируемой воды, но заменяя пробу анализируемой воды на бидистиллированную воду.

8.4.2 Анализируют не менее двух аликвот пробы анализируемой воды, подготовленных по 8.3.6.

8.4.3 Аликвоты подготовленных проб *анализируемой воды* (см. 8.3.6) и холостой пробы (см. 8.4.1) вносят в графитовый атомизатор с помощью автосамплера или вручную с помощью дозатора и измеряют значение атомного поглощения пробы *анализируемой воды* и холостой пробы при длине волны 357,9 нм не менее двух раз.

Если в руководстве (инструкции) по эксплуатации прибора предусмотрено использование модификатора матрицы (см. 8.3.3), то требуемый объем раствора модификатора вносят в графитовый атомизатор перед внесением пробы анализируемой воды.

Если измеренное значение атомного поглощения хрома пробы анализируемой воды выходит за пределы градуировочной характеристики, то пробы разбавляют бидистиллированной водой.

После измерения каждой аликвоты пробы анализируемой воды в графитовый атомизатор вносят фоновый раствор (раствор азотной кислоты по 7.3.2), добиваясь снижения значений абсорбции до значений, полученных для фонового раствора при градуировке.

8.5 Обработка результатов измерений — по 7.5, при этом используют метрологические характеристики, приведенные в таблице 6.

8.6 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерений с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 6 при доверительной вероятности P = 0,95.

Таблица 6

Диапазон измерений массовой концентрации общего хрома, мг/дм^3	*Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений при P = 0,95) r, %*	*Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами определений, полученными в условиях воспроизводимости) R, %*	*Показатель точности (границы* допускаемой относительной погрешности при доверительной вероятности P = 0,95) ± δ, %*
От 0,002 до 0,005 включ.	*42*	*59*	*45*
» 0,005 » 0,01 »	*34*	*45*	*35*
» 0,01 » 0,1 »	*25*	*34*	*25*
» 0,1 » 1,0 »	*14*	*20*	*15*
Св. 1,0	*8*	*14*	*10*

* *Установленные численные значения границ допускаемой погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности (в относительных единицах) $U_{отн}$ при коэффициенте охвата k = 2.*

8.7 Контроль показателей качества результатов измерений — по 4.8.

8.8 Оформление результатов измерений — по 4.9, *при этом:*

- значение Δ рассчитывают по формуле

$$\Delta = 0{,}01\overline{X}\delta, \qquad (21)$$

где δ — доверительные границы допускаемой относительной погрешности по таблице 6, %;

- значение расширенной неопределенности U при коэффициенте охвата k = 2, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$U = 0{,}01U_{отн}\overline{X}, \qquad (22)$$

где $U_{отн}$ — расширенная неопределенность (в относительных единицах) при коэффициенте охвата k = 2 по таблице 6.

9 Метод определения содержания общего хрома с использованием атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (метод Е)

9.1 Сущность метода

Метод основан на измерении интенсивности излучения атомов хрома, возникающего при распылении пробы анализируемой воды в аргоновую плазму, индуктивно возбуждаемую радиочастотным электромагнитным полем.

9.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы — по 7.2 со следующими уточнениями:

Атомно-эмиссионный спектрометр с радиочастотным электромагнитным генератором для возбуждения индуктивно связанной плазмы, оборудованный устройством для контроля скоростей потока аргона (масс — флоу контроле-

ром), устройством для обработки выходных сигналов спектрометра с возможностью коррекции фоновых сигналов.

9.3 Подготовка к проведению измерений

9.3.1 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят путем разбавления в мерных колбах ГСО состава водных растворов ионов хрома (VI) раствором азотной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/дм^3 (см. 7.3.2) в соответствии с требованиями приложения Д. Градуировочные растворы должны охватывать весь рабочий диапазон измерений массовой концентрации хрома в пробах анализируемой воды. Число градуировочных растворов должно быть не менее двух.

Срок хранения приготовленных градуировочных растворов хрома в плотно закрытых емкостях из полимерных материалов составляет для растворов с массовой концентрацией хрома:

- от 1000 до 10 мг/дм^3 — не более 6 мес;

- от 10 до 1,0 мг/дм^3 — не более 1 мес;

- от 1,0 до 0,1 мг/дм^3 — не более 7 сут.

Растворы хрома с массовой концентрацией менее 0,1 мг/дм^3 готовят непосредственно перед началом измерений и используют не позднее 8 ч с момента их приготовления.

9.3.2 Подготовка прибора к измерениям

Атомно-эмиссионный спектрометр подготавливают к работе в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора. Режимы работы спектрометра устанавливают в соответствии с рекомендациями изготовителя.

9.3.3 Устранение мешающих влияний — по ГОСТ Р 51309.

9.3.4 Градуировка прибора

9.3.4.1 Установление градуировочной характеристики

Градуировку спектрометра проводят перед началом проведения измерений подготовленных проб анализируемой воды. Измеряют интенсивность излучения атомов хрома фонового раствора (раствор азотной кислоты по 7.3.2) и каждого из градуировочных растворов (см. 9.3.1) не менее двух раз. Градуировочные растворы анализируют в порядке возрастания массовой концентрации хрома.

Используя программное обеспечение к спектрометру устанавливают градуировочную характеристику в виде зависимости среднеарифметических значений из измеренных значений интенсивности излучения атомов хрома от массовой концентрации хрома.

Примечание — Допускается использовать ранее установленную градуировочную характеристику при условии, что перед началом измерений проб анализируемой воды проведен контроль стабильности градуировочной характеристики по 9.3.4.2 с положительным результатом.

9.3.4.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики — по 7.3.7.2, при этом:

- контроль проводят не реже, чем после измерений 20 проб анализируемой воды;

- для контроля используют градуировочные растворы по 9.3.1 или специально приготовленный контрольный раствор. В качестве контрольного раствора

рекомендуется раствор массовой концентрации хрома в диапазоне от 0,01 до 1,0 мг/дм^3;

- используют метрологические характеристики, приведенные в таблице 8.

9.3.5 Подготовка проб анализируемой воды

9.3.5.1 Подготовка проб природных вод визуально прозрачных, без видимого осадка — по 8.3.6.

9.3.5.2 Подготовка проб природной воды, содержащей видимую невооруженным глазом взвесь или осадок, проб сточной и очищенной сточной воды — по 7.3.8.2 или следующим способом: пробы анализируемой воды тщательно перемешивают, после чего 100 см^3 пробы анализируемой воды вносят в термостойкую колбу (стакан) вместимостью 150—200 см^3, добавляют 2 см^3 азотной кислоты (см. 7.2), если пробу не консервировали, или 1,0 см^3 — если пробу консервировали, 1 см^3 пероксида водорода, затем нагревают в течение 2 ч, не допуская сильного кипения пробы и упаривают содержимое до объема приблизительно 25 см^3. После окончания нагревания пробу анализируемой воды охлаждают, содержимое количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой. Если в обработанной пробе анализируемой воды образовался осадок или взвесь, то пробу воды в зависимости от дисперсности и размеров частиц образовавшегося в ней осадка (взвеси), фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 или 5,0 мкм или через фильтр «белая лента».

9.4 Порядок проведения измерений

9.4.1 Перед каждой серией измерений проб анализируемой воды проводят анализ холостой пробы для определения хрома по 9.4.3, при этом содержание хрома в холостой пробе не должно превышать 0,001 мг/дм^3. Если содержание хрома в холостой пробе для определения хрома превышает 0,001 мг/дм^3, то заменяют используемые реактивы и(или) фильтры и(или) устраняют источник загрязнения бидистиллированной воды.

Примечание — Холостую пробу готовят, используя те же реактивы и в тех же количествах, как при отборе, подготовке пробы анализируемой воды, но заменяя пробу анализируемой воды на бидистиллированную воду.

9.4.2 Анализируют не менее двух аликвот пробы анализируемой воды, подготовленных по 9.3.5.

9.4.3 Аликвоты подготовленной пробы анализируемой воды (см. 9.3.5) и холостой пробы (см. 9.4.1) подают в распылительную камеру спектрометра и измеряют значения интенсивности излучения атомов хрома не менее двух раз, используя программное обеспечение спектрометра, в том числе устраняют мешающие влияния (см. 9.3.3).

Если измеренное значение интенсивности излучения хрома пробы анализируемой воды выходит за пределы градуировочной характеристики (см. 9.3.4.1), то пробы разбавляют бидистиллированной водой.

После измерения каждой аликвоты пробы анализируемой воды в распылительную камеру подают фоновый раствор (раствор азотной кислоты по 7.3.2), добиваясь снижения значений интенсивности излучения до значений, полученных для фонового раствора при градуировке.

9.5 Обработка результатов измерений

9.5.1 Массовую концентрацию общего хрома $X_{общ}$, мг/дм^3, в пробе анализируемой воды устанавливают при помощи стандартного программного обеспечения спектрометра.

9.5.2 Приемлемость результатов измерений — по 7.5.4, при этом используют метрологические характеристики, приведенные в таблице 7.

9.6 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерений с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 7 при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Таблица 7

Диапазон измерений массовой концентрации общего хрома, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений при $P = 0,95$) r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами определений, полученными в условиях воспроизводимости при $P = 0,95$) R, %	Показатель точности (границы* допускаемой относительной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$) $\pm \delta$, %
От 0,001 до 0,01 включ.	21	42	30
» 0,01 » 0,5 »	14	28	20
» 0,5 » 50 »	11	21	15

* Установленные численные значения границ допускаемой погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности (в относительных единицах) $U_{отн}$ при коэффициенте охвата $k = 2$.

9.7 Контроль показателей качества результатов измерений — по 4.8.

9.8 Оформление результатов измерений — по 4.9, при этом:

- значение Δ рассчитывают по формуле

$$\Delta = 0,01\overline{X}\delta, \qquad (23)$$

где δ — доверительные границы допускаемой относительной погрешности по таблице 7, %;

- значение расширенной неопределенности U при коэффициенте охвата $k = 2$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$U = 0,01U_{отн}\overline{X}, \qquad (24)$$

где $U_{отн}$ — расширенная неопределенность (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k = 2$ по таблице 7.

Приложение А
(справочное)

Результаты проведенных межлабораторных испытаний

А.1 Межлабораторные испытания, проведенные *по методу Б* в 1986 году, дали результаты, представленные в таблице А.1.

Таблица А.1

Тип пробы (матрица)	Число лабораторий	Число измерений *n*	Число выбросов	Процент выбросов, %	Опорное значение *массовой концентрации хрома (VI)* X, мг/дм^3	*Среднеарифметическое* значение *массовой концентрации хрома (VI)* $\bar{X}$, мг/дм^3	Стандартное отклонение повторяемости σ_r, мг/дм^3	Коэффициент вариации *в условиях* повторяемости CV_r, %	Стандартное отклонение воспроизводимости σ_R, мг/дм^3	Коэффициент вариации *в условиях* воспроизводимости CV_R, %	Выход, η,%
Поверхностная вода	15	58	14	19,4	0,072	0,067	0,002	3,3	0,004	5,5	93,2
Коммунально-бытовые стоки	18	71	1	1,4	0,180	0,166	1,4	1,4	0,012	6,9	92,1
Очищенные стоки травильного производства	18	72	0	0,0	0,630	0,543	0,021	3,9	0,107	19,7	86,1

Окончание таблицы А.1

Тип пробы (матрица)	Число лабораторий	Число измерений *n*	Число выбросов	Процент выбросов, %	Опорное значение *массовой концентрации хрома (VI) X*, мг/дм^3	*Среднеарифметическое* значение *массовой концентрации хрома (VI)* $\overline{X}$, мг/дм^3	Стандартное отклонение повторяемости σ_r, мг/дм^3	Коэффициент вариации *в условиях* повторяемости CV_r, %	Стандартное отклонение воспроизводимости σ_R, мг/дм^3	Коэффициент вариации *в условиях* воспроизводимости CV_R, %	Выход, η, %
Очищенные стоки гальванического производства	17	67	5	6,9	1,180	1,112	0,020	1,8	0,088	7,9	94,2

Примечания

1 В международном стандарте приведены иные обозначения величин: коэффициент вариации в условиях воспроизводимости обозначен как VC_R, коэффициент вариации в условиях повторяемости — как VC_r, выход — как WFR.

2 Под коэффициентом вариации понимают отношение среднеквадратического отклонения к среднеарифметическому значению результата измерений, выраженное в процентах.

3 Под выходом η понимают отношение $\overline{X}$ к X, выраженное в процентах.

А.2 Результаты межлабораторных испытаний *по методу В*, проведенные в мае 2002 г. с участием 23 лабораторий, представлены в таблице А.2.

Таблица А.2

Тип пробы (матрица)	Число лабораторий	Число измерений	Процент выбросов, %	Опорное значение *массовой концентрации хрома (VI)* X, мкг/дм^3	*Среднеарифметическое* значение *массовой концентрации хрома (VI)* $\overline{X}$, мкг/дм^3	Выход η, %	Стандартное отклонение воспроизводимости σ_R, мкг/дм^3	Коэффициент вариации *в условиях* воспроизводимости CV_R, %	Стандартное отклонение повторяемости σ_r, мкг/дм^3	Коэффициент вариации *в условиях* повторяемости CV_r, %
A	19	34	2,9	8,0	8,5	106,5	0,77	9,0	0,47	5,5
B	20	35	5,4	44,0	44,1	100,3	1,43	3,2	0,56	1,3
C	19	34	0	24,0	23,6	98,5	1,51	6,4	1,23	5,2

Примечания

1 *Расшифровка обозначений типа пробы (матрицы):*

A — питьевая вода с добавкой хрома (VI);

B — питьевая вода с добавкой хрома (VI);

C — необработанная вода с добавкой хрома (VI). *В международном стандарте «необработанная вода» дана как «raw water».*

2 В международном стандарте приведены иные обозначения величин: стандартное отклонение повторяемости обозначено как s_r, стандартное отклонение воспроизводимости — как s_R.

3 Под коэффициентом вариации понимают отношение среднеквадратического отклонения к среднеарифметическому значению результата измерений, выраженное в процентах.

4 Под выходом η понимают отношение $\overline{X}$ к X, выраженное в процентах.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Метод определения содержания *общего* хрома распылением в пламени закись азота — ацетилен *(метод Г.1)*

Б.1 Сущность метода

Метод основан на измерении *резонансного* поглощения *света свободными атомами* хрома на длине волны 357,9 нм *при прохождении света через атомный пар* анализируемой пробы, *образующийся* при распылении в пламени закись азота — ацетилен атомизатора спектрометра.

Для уменьшения мешающих влияний *матрицы* в пробу *анализируемой воды* добавляют *раствор* хлорида лантана.

Примечание — Использование способа упаривания *пробы анализируемой воды при ее подготовке* ведет к увеличению мешающих влияний примесей (см. Б.2), и поэтому, при *массовой* концентрации *хрома* менее 0,1 мг/дм^3 применяют методы *Д (раздел 8) или* Д.1 (приложение Д), *или Е (раздел 9).*

Б.2 Мешающие влияния

Перечень ионов и их максимальные концентрации, не оказывающие влияния на определение *общего* хрома *(далее — хрома),* приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1

Наименование иона	*Массовая* концентрация, мг/дм^3
Сульфат	10000
Хлорид	12000
Натрий, калий	9000
Магний, кальций	2000
Железо	500
Никель, медь, кобальт, алюминий, цинк	100

Общее содержание сухого остатка пробы воды не должно превышать 15 г/дм^3, а ее проводимость *(электропроводность)* должна быть ниже 2000 мСм/м.

Примечание — Влияние различных примесей в разных концентрациях, а также влияние матрицы проб рекомендуется устанавливать методом стандартных добавок.

Б.3 Средства измерений, *вспомогательное оборудование*, реактивы, *материалы* — по 7.2 *со следующими дополнениями*:

Закись азота.

Оксид лантана La_2O_3, х. ч. *или лантан хлористый 7-водный ($LaCl_3 \cdot 7H_2O$).*

Кислота соляная (HCl, ρ = 1,18 г/см^3) *по ГОСТ 14261, ос. ч. или по ГОСТ 3118,* х. ч.

Б.4 Подготовка посуды *и мембранных фильтров*

Б.4.1 Стеклянную посуду перед применением выдерживают 24 ч в азотной кислоте (см. Б.5.2), затем тщательно промывают бидистиллированной или деионизованной водой *(далее — бидистиллированная вода).* Если в анализируемой пробе воды предполагается низкая концентрация хрома (например, в грунтовой воде), стеклянную посуду выдерживают в азотной кислоте (см. Б.5.2) вплоть до проведения испытаний. Не допускается использовать стеклянную посуду, обработанную смесями, содержащими хром.

Б.4.2 Мембранные фильтры осторожно обрабатывают азотной кислотой (см. Б.5.2), затем тщательно промывают *бидистиллированной* водой.

Б.5 Подготовка к проведению измерений

Б.5.1 *Приготовление* раствора хлорида лантана *массовой концентрации* 20 г/дм^3

В мерную колбу *вместимостью* 1000 см^3 вносят 23,5 г оксида лантана, *медленно и осторожно* добавляют 200 см^3 соляной кислоты (см. Б.3), *взбалтывая до* растворения оксида лантана, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Примечания

1 Следует соблюдать меры безопасности. Реакция между оксидом лантана (La_2O_3) и соляной кислотой протекает с сильным выделением тепла.

2 Допускается готовить раствор из 7-водного хлористого лантана, заменив 23,5 г оксида лантана на 54,0 г 7-водного хлористого лантана.

Срок хранения раствора — не более 3 мес.

Б.5.2 *Приготовление раствора* азотной кислоты *молярной концентрацией* 1,5 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 вносят 500 см^3 *бидистиллированной* воды, добавляют 100 см^3 азотной кислоты (см. 7.2) и доводят до метки *бидистиллированной* водой.

Б.5.3 *Приготовление* исходного раствора хрома *массовой концентрацией* ρ (Cr) = 1 г/дм^3

Исходный раствор хрома массовой концентрацией 1 г/дм^3 готовят из ГСО состава раствора хрома в соответствии с инструкцией по применению или следующим способом: в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 вносят (2,825 г $\pm$ 0,001) г высушенного бихромата калия, растворяют в *небольшом количестве бидистиллированной* воды, добавляют (5 $\pm$ 1) см^3 азотной кислоты (см. 7.2) и доводят *до метки бидистиллированной* водой. 1 см^3 полученного раствора содержит 1,00 мг хрома.

Примечания

1 Бихромат калия ($K_2Cr_2O_7$) сушат при температуре (105 $\pm$ 2) °С в течение 2 ч.

2 Бихромат калия может быть канцерогеном.

Раствор хранят в темном месте в емкости из полиэтилена или из боросиликатного стекла — не более года.

Раствор стабилен, если его pH *находится* в интервале от 1 до 2.

Б.5.4 *Приготовление* стандартного раствора хрома *массовой концентрацией* ρ (Cr) = 50 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 вносят (50,00 $\pm$ 0,01) см^3 исходного раствора хрома (см. Б.5.3), добавляют 1 см^3 азотной кислоты (см. 7.2), доводят до метки *бидистиллированной* водой и перемешивают.

Срок хранения раствора в темном месте — не более 1 мес.

Б.5.5 Приготовление градуировочных растворов *хрома*

Перед каждой серией измерений из стандартного раствора хрома (см. Б.5.4) готовят не менее пяти градуировочных растворов, охватывающих заданный диапазон определяемых концентраций, следующим способом: в мерные колбы вместимостью 100 см^3 вносят 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 и 20,0 см^3 стандартного раствора хрома (см. Б.5.4). Затем в каждую колбу в зависимости от предварительной обработки пробы *анализируемой* воды (см. Б.5.7.1 или Б.5.7.2) добавляют 2 или 10 см^3 азотной кислоты (см. 7.2) и 10 см^3 раствора хлорида лантана (см. Б.5.1), доводят до метки *бидистиллированной* водой и перемешивают. *Массовая* концентрация хрома в полученных *градуировочных* растворах составляет соответственно: 0,50; 1,25; 2,50; 5,00 и 10 мг/дм^3.

Примечание — Аналогично готовят градуировочные растворы хрома для других диапазонов определяемых концентраций хрома.

Б.5.6 Градуировка прибора — по *7.3.7*, при этом:

- используют градуировочные растворы по Б.5.5;
- *в качестве фонового раствора* применяют бидистиллированную воду.

Примечание — Градуировку в других диапазонах массовой концентрации проводят аналогично, используя соответствующие градуировочные растворы, приготовленные аналогично Б.5.5.

Б.5.7 Подготовка пробы анализируемой воды

Б.5.7.1 *При определении* растворенных *форм* хрома пробу *анализируемой воды* подготавливают по *3.4,* после чего в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 10 см^3 раствора хлорида лантана (см. Б.5.1) и доводят до метки отфильтрованной подкисленной пробой *анализируемой* воды (см. 3.4) *($V_к$, см^3)* либо другой подходящей аликвотой, соответствующей предполагаемой концентрации хрома в пробе *анализируемой* воды, и перемеши- вают.

Примечание — В международном стандарте растворенные формы хрома даны как «водорастворимый хром»*.*

Б.5.7.2 *При определении общего* хрома пробы *анализируемой* воды обрабатывают азотной кислотой (см. 7.2) *в соответствии с требованиями 3.3. После этого* к 90 см^3 обработанной пробы *анализируемой воды ($V_п$, см^3)*, либо другой подходящей аликвоте, соответствующей предполагаемой концентрации хрома в анализируемой пробе *воды*, добавляют 1 см^3 пероксида водорода (см. 7.2) и 2 см^3 азотной кислоты (см. 7.2). *Затем* нагревают *на песчаной бане или электроплитке с закрытой спиралью не доводя* до *сильного* кипения, упаривают до объема приблизительно 50 см^3 *и охлаждают. Не допускается* упаривать пробу *воды* до сухого остатка.

Если проба *анализируемой воды* имеет низкую концентрацию хрома, указанную обработку *(упаривание)* пробы проводят в микроволновой печи, при этом следует *соблюдать* руководство (инструкцию) по эксплуатации изготовителя.

К упаренному раствору добавляют 10 см^3 азотной кислоты (см. 7.2), *затем* раствор *количественно* переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 10 см^3 раствора хлорида лантана (см. Б.5.1), доводят до метки *бидистиллированной* водой *($V_к$, см^3)* и перемешивают.

Примечание — В международном стандарте общий хром дан как «кислотно-растворимый хром».

Б.5.8 *Подготовка* холостой пробы *для определения хрома*

Холостую пробу *для определения хрома* готовят, используя те же реактивы и в тех же количествах, как при отборе и подготовке пробы *анализируемой воды*, но заменяя пробу анализируемой воды на *бидистиллированную* воду.

Б.5.9 Подготовка прибора к измерениям

Подготовку атомно-абсорбционного спектрометра к измерениям проводят в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора.

Расход газов (ацетилена и окислителя — закиси азота) и скорость распыления устанавливают для каждого конкретного прибора в соответствии с рекомендациями изготовителя.

Б.6 Проведение измерений — по 7.4, при этом после каждого измерения *абсорбции пробы анализируемой воды вместо азотной кислоты* впрыскивают *бидистиллированную* воду *(фоновый раствор)*.

Б.7 Обработка результатов измерений — по 7.5.1, 7.5.2, 7.5.4 со следующими уточнениями

Массовую концентрацию хрома $X_{общ}$, мг/дм^3, в пробе анализируемой воды рассчитывают по формуле

$$X = (A_s - A_{so}) \frac{V_n}{V_k b}, \qquad (Б.1)$$

где A_s — *среднеарифметическое значение из измеренных значений* абсорбции хрома аликвоты анализируемой пробы *воды*;

A_{so} — *среднеарифметическое значение из измеренных значений* абсорбции холостой пробы *для определения хрома*;

$V_п$ — *объем аликвоты пробы анализируемой воды, взятый для подготовки пробы (как правило 90 см^3), см^3;*

$V_к$ — *конечный* объем *аликвоты* пробы *анализируемой воды*, подготовленный для измерений по Б.5.7.1 или Б.5.7.2, см^3;

b — *угловой коэффициент* (наклон) градуировочной характеристики, дм^3/мг.

Б.8 Метрологические характеристики

Использованию метода в лаборатории должно предшествовать установление неопределенности измерений по [2] или [3], при этом численные значения расширенной неопределенности U с коэффициентом охвата k = 2 не должны превышать численных значений норм погрешности по ГОСТ 27384.

Результаты межлабораторных испытаний *по методу Г.1*, проведенные в январе 1985 года, приведены в таблице Б.2.

Таблица Б.2

Тип пробы	Число лабораторий	Число измерений *n*	*Опорное значение массовой* концентрации хрома *X*, мг/дм^3	*Среднеарифметическое* значение *массовой концентрации хрома* $\bar{X}$, мг/дм^3	Выход η, %	Стандартное отклонение повторяемости σ_r, мг/дм^3	Коэффициент вариации *в условиях* повторяемости CV_r, %	Стандартное отклонение воспроизводимости σ_R, мг/дм^3	Коэффициент вариации *в условиях* воспроизводимости CV_R, %
Стандартный раствор	11	43	15,0	14,64	97,5	0,084	0,6	0,798	5,5
Вода с добавкой	14	56	2,0	2,06	103,0	0,053	2,6	0,218	10,6

Примечания

1 Стандартный раствор приготовлен на деионизованной воде путем введения добавки хрома.

Вода *с добавкой* — хозяйственно-бытовая сточная вода после биологической очистки с добавкой хрома. Подготовка проб — по Б.5.7.2; при измерениях использована лампа с полым катодом.

2 В международном стандарте приведены иные обозначения величин: стандартное отклонение повторяемости обозначено как s_r, стандартное отклонение воспроизводимости — как s_R, выход — как y.

3 Под коэффициентом вариации понимают отношение среднеквадратического отклонения к среднеарифметическому значению результата измерений, выраженное в процентах.

4 Под выходом η понимают отношение $\bar{X}$ к X, выраженное в процентах.

Б.9 Контроль показателей качества результатов измерений — по 4.8.

Б.10 Оформление результатов измерений — *аналогично* 7.8 *с учетом Б.8.*

Приложение В
(рекомендуемое)

Метод определения содержания *общего* хрома с использованием атомной абсорбции с электротермической атомизацией *(метод Д.1)*

В.1 Сущность метода — по 8.1.

Примечание — Метод Д.1 применяют и для определения содержания *общего* хрома в питьевых водах.

В.2 Мешающие влияния

В.2.1 При необходимости наличие мешающих влияний устанавливают путем анализа проб *воды*, к которым были добавлены хром и возможные мешающие вещества [см. Б.2 (приложение Б)].

В.2.2 Если есть основания предполагать наличие мешающего влияния матрицы, рекомендуется проводить *определение хрома в пробах анализируемой воды* с использованием метода стандартных добавок.

В.3 Средства измерений, *вспомогательное оборудование*, реактивы, *материалы* — по 8.2.

В.4 Подготовка посуды и мембранных фильтров — по Б.4 (приложение Б).

В.5 Подготовка к проведению измерений

В.5.1 *Приготовление* стандартного раствора хрома *массовой концентрацией* ρ (Cr) = 0,5 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 вносят (10,00 $\pm$ 0,01) см^3 стандартного раствора хрома (см. Б.5.4), добавляют 10 см^3 азотной кислоты (см. 7.2), доводят до метки *бидистиллированной или деионизированной* водой *(далее — бидистиллированная вода)* и перемешивают.

Срок хранения раствора в темном месте — не более 1 мес.

В.5.2 *Приготовление* градуировочных растворов хрома

Непосредственно перед измерениями готовят не менее пяти градуировочных растворов.

Диапазон линейности градуировочной характеристики зависит от типа используемого атомно-абсорбционного спектрометра, поэтому необходимо проверять диапазон линейности градуировочной характеристики перед ее использованием. Если линейность градуировочной характеристики нарушена, то в качестве верхней границы ее диапазона выбирают наибольшую *массовую* концентрацию *хрома*, которая еще находится в диапазоне линейности, и соответствующим образом изменяют весь диапазон.

Например, для диапазона от 0,005 до 0,025 мг/дм^3 градуировочные растворы готовят следующим способом: в мерные колбы вместимостью 100 см^3 вносят 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см^3 стандартного раствора хрома массовой концентрации 0,5 мг/дм^3 (см. В.5.1), в каждую колбу в зависимости от предварительной обработки пробы воды [см. Б.5.7.1 или Б.5.7.2 (приложение Б)] добавляют *соответственно* 2 или 10 см^3 азотной кислоты (см. 7.2), доводят до метки *бидистиллированной* водой и перемешивают. Массовая концентрация хрома в полученных градуировочных растворах составляет соответственно 0,005; 0,010; 0,020 и 0,025 мг/дм^3.

Градуировочные растворы готовят непосредственно перед применением *и используют не позднее 8 ч с момента их приготовления.*

В.5.3 Градуировка прибора — *по 8.3.5*, при этом:

- используют градуировочные растворы по В.5.2;
- *в качестве фонового раствора* используют холостую пробу (см. В.5.4).

Примечание — Градуировку в других диапазонах массовой концентрации проводят аналогично, используя соответствующие градуировочные растворы, приготовленные аналогично В.4.2.

В.5.4 Подготовка пробы анализируемой воды — по Б.5.7 (приложение Б), за исключением добавления в пробу *анализируемой воды* раствора хлорида лантана.

Холостую пробу *для определения хрома* готовят, используя те же реактивы и в тех же количествах, как при отборе и подготовке пробы *анализируемой воды*, но заменяя пробу анализируемой воды на *бидистиллированную* воду.

В.5.5 Подготовка прибора к измерениям — по 8.3.4.

В.6 Проведение измерений

В.6.1 Проведение прямого измерения — по 8.4.

В.6.2 При использовании метода стандартных добавок (см. В.2.2) применяют, например, следующую процедуру:

В четыре мерные колбы вместимостью 10 $см^3$ вносят 5 $см^3$ подготовленной пробы *анализируемой* воды (см. В.5.4), *затем* в каждую колбу добавляют 0,5 $см^3$ азотной кислоты (см. 7.2), соответственно 0,0; 0,10; 0,30; 0,60 $см^3$ стандартного раствора хрома (см. В.5.1), доводят до метки *бидистиллированной водой* и перемешивают.

Измеряют абсорбцию каждого раствора *в соответствии с требованиями* 8.4.

Строят график, откладывая по оси ординат *измеренное* значение абсорбции, а по оси абсцисс — *массовую* концентрацию хрома.

В.7 Обработка результатов измерений — по Б.7 (приложение Б).

При использовании метода стандартных добавок *массовую* концентрацию хрома в пробе *анализируемой воды* рассчитывают как концентрацию (без учета знака) в точке пересечения графика *(см. В.6.2)* с осью абсцисс, принимая во внимание *измеренное* значение *абсорбции* холостой пробы *(см. В.5.4)* и разбавление пробы *анализируемой воды* в процессе ее предварительной подготовки. Альтернативно при наличии компьютерной *(микропроцессорной)* системы *сбора и* обработки информации массовую концентрацию хрома определяют *в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора.*

В.8 Метрологические характеристики

Использованию метода в лаборатории должно предшествовать установление неопределенности измерений по [2] или [3], при этом численные значения расширенной неопределенности U с коэффициентом охвата k = 2 не должны превышать численных значений норм погрешности по ГОСТ 27384.

Результаты межлабораторных испытаний *по методу Д.1*, проведенные в январе 1985 г., приведены в таблице В.1.

Таблица В.1

Тип пробы	Число лабораторий	Число измерений	*Опорное значение массовой* концентрации *хрома X*, мкг/дм^3	*Среднеарифметическое* значение *массовой концентрации хрома* $\overline{X}$, мкг/дм^3	Выход η, %	Стандартное отклонение повторяемости σ_r, мкг/дм^3	Коэффициент вариации *в условиях* повторяемости CV_r, %	Стандарт- ное отклонение воспроизводимости σ_R, мкг/дм^3	Коэффициент вариации *в условиях* воспроизводимости CV_R, %
Стандартный раствор	18	71	25,0	23,99	96,03	0,689	2,96	3,586	14,9
Вода с добавкой	18	72	10,0	10,94	109,4	0,690	6,2	4,045	37,0

Примечания

1 Стандартный раствор приготовлен на деионизованной воде путем введения добавки хрома.

Вода *с добавкой* — питьевая вода с добавкой хрома. В качестве источника света в атомно-абсорбционном спектрометре использовалась лампа с полым катодом.

2 В международном стандарте приведены иные обозначения величин: стандартное отклонение повторяемости обозначено как s_r, стандартное отклонение воспроизводимости — как s_R, выход — как y.

3 Под коэффициентом вариации понимают отношение среднеквадратического отклонения к среднеарифметическому значению результата измерений, выраженное в процентах.

4 Под выходом η понимают отношение $\overline{X}$ к X, выраженное в процентах.

В.9 Контроль показателей качества результатов измерений — по 4.8.

В.10 Оформление результатов измерений — *аналогично 8.8 с учетом В.8.*

Приложение Г
(рекомендуемое)

Градуировочные растворы общего хрома для метода Е

Г.1 Градуировочные растворы общего хрома для метода Е приведены в таблице Г.1.

Т а б л и ц а Г.1

Массовая концентрация исходного раствора, мг/дм^3	*Объем отбираемой аликвотной порции исходного раствора, см^3*	*Вместимость мерной колбы для приготовления градуировочного раствора, см^3*	*Массовая концентрация хрома в градуировочном растворе, мг/дм^3*
0,1	*1,0*	*100*	*0,001*
0,1	*5,0*	*100*	*0,005*
1,0	*1,0*	*100*	*0,01*
10	*1,0*	*100*	*0,1*
*1000**	*1,0*	*100*	*10*
*1000**	*5,0*	*100*	*50*
** Используют ГСО состава водного раствора хрома (VI) по 4.3.*			

Приложение Д
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененных в нем международных стандартов

Д.1 Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта ИСО 9174:1998 приведено в таблице Д.1.

Таблица Д.1

Структура международного стандарта ИСО 9174:1998			Структура настоящего стандарта		
Раздел 1			Раздел 1		
Раздел 2			Раздел 2		
Раздел 3			Приложение Б		
Подразделы	Пункты	Подпункты	Разделы	Подразделы	Пункты
3.1	—	—	—	—	Б.1
3.2	—	—	Приложение Б		Б.3
—	3.2.1	—			Б.3
—	3.2.2	—	7	7.2	—
—	3.2.3	—	Приложение Б		Б.5.2
—	3.2.4	—	7	7.2	
—	3.2.5	—	Приложение Б		Б.5.1
—	3.2.6	—	—	—	—
—	—	3.2.6.1	Приложение Б		Б.5.3
—	—	3.2.6.2			Б.5.4
3.3	—	—	7	7.2	—
—	3.3.1	—		7.2	—
—	3.3.2	—	Приложение Б		Б.4
—	3.3.3	—			Б.4
3.4	—	—	3	—	—
—	3.4.1	—	3	3.1	—
—	3.4.2	—	Приложение Б		Б.5.7.2
—	3.4.3	—			Б.5.7.1
3.5	—	—	7	7.4, Б.6	—
—	3.5.1	—	Приложение Б		Б.5.8
—	3.5.2	—			Б.5.5
—	3.5.3	—	7	—	7.3.7; Б.5.6
—	3.5.4	—		7.4; Б.6	—

Окончание таблицы Д.1

Структура международного стандарта ИСО 9174:1998			Структура настоящего стандарта		
3.6	—	—	Приложение Б		Б.7
3.7	—	—			Б.2
3.8	—	—			Б.10
Раздел 4			Приложение В		
Подразделы	Пункты	Подпункты	Разделы	Подразделы	Пункты
4.1	—	—	Приложение В		В.1
4.2	—	—			В.2
—	4.2.1	—			В.4.1
4.3	—	—	8	8.2	—
—	4.3.1	—		8.2	—
—	4.3.2	—		8.2	—
—	4.3.3	—		8.2	—
4.4	—	—	3	3.1	—
4.5	—	—	Приложение В		В.5
—	4.5.1		8	—	8.3.7
—	4.5.2	—	Приложение В		В.4.2
—	4.5.3	—	8	—	8.3.5, В.4.3
—	—	4.5.3.1		—	8.4, В.5
—	—	4.5.3.2	Приложение В		В.6.2
4.6	—	—			В.6; Б.7
—	4.6.1	—	7	—	7.5.1
—	4.6.2	—	Приложение В		В.7
—	4.6.3	—	Приложение В		В.7
4.7	—	—			В.1
4.8	—	—			В.9
Приложение А		А.1	—		—
		А.2			—
Приложение В		В.1	Приложение Б		Б.8
		В.2	Приложение В		В.7

Примечания

1 Указанное в таблице изменение структуры настоящего стандарта относительно структуры примененного международного стандарта обусловлено приведением в соответствие с требованиями ГОСТ Р 1.5 и включением требований других международных стандартов — ИСО 11083:1994, ИСО 18412:2005.

2 Прочерк, проставленный для приложения А ИСО 9174:1998, означает, что его требования не включены в настоящий стандарт. Содержание требований с обоснованиями их невключения в настоящий стандарт приведено в приложении Е.

Д.2 Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта ИСО 11083:1994 приведено в таблице Д.2.

Таблица Д.2

Структура международного стандарта ИСО 11083:1994		Структура настоящего стандарта		
Раздел 1		Раздел 1		
Раздел 2		Подраздел 5.1		
Раздел 3		Подраздел 5.3		
Подразделы	Пункты	Разделы	Подразделы	Пункты
3.1	—	5	—	5.4.6
3.2	—		—	5.4.4
3.3	—		—	5.4.2
3.4	—		—	5.4.3
3.5	—		—	5.4.7
3.6	—		—	5.4.8
3.7	—		5.3	—
3.8	—		—	5.4.5
3.9	—		—	5.4.9
3.10	—		5.3	—
3.11	—	Приложение Б		Б.5.3
3.12	—	4	—	4.4.10
3.13	—	5	5.3	—
Раздел 4		Подраздел 5.3		
Подразделы	Пункты	Разделы	Подразделы	Пункты
4.1	—	4	4.3	—
4.2	—		4.3	—
4.3	—	5	5.3	—
4.4	—		5.3	—
Раздел 5		Пункты 5.4.14, 5.4.14.1		
Подразделы	Пункты	Разделы	Подразделы	Пункты
5.1	—	5	—	5.4.14.2
5.2	—		—	5.4.14.3
Раздел 6		Подраздел 5.2		
Раздел 7		Подраздел 5.5		
Подразделы	Пункты	Разделы	Подразделы	Пункты
7.1	—	5	—	5.5.1
7.2	—		—	5.5.2
7.3	—	5	—	5.4.12

Окончание таблицы Д.2

Структура международного стандарта ИСО 11083:1994		Структура настоящего стандарта		
Раздел 8		Подраздел 5.6		
Подразделы	Пункты	Разделы	Подразделы	Пункты
8.1	—	5	5.6	—
8.2	—	Приложение А		А.1
Раздел 9		Подраздел 5.9		
Примечания 1 Указанное в таблице изменение структуры настоящего стандарта относительно структуры примененного международного стандарта обусловлено приведением в соответствие с требованиями ГОСТ Р 1.5 и включением требований других международных стандартов — ИСО 9174:1998 и ИСО 18412: 2005. 2 Прочерк, проставленный для подраздела 3.11 ИСО 11083:1004, означает, что его требования не включены в настоящий стандарт. Содержание требований подраздела 3.11, а также последнего абзаца подраздела 8.1 с обоснованиями их невключения в настоящий стандарт приведено в приложении Е.				

Д.3 Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта ИСО 18412:2005 приведено в таблице Д.3.

Таблица Д.3

Структура международного стандарта ИСО 18412:2005		Структура настоящего стандарта		
Раздел 1		Раздел 1		
Раздел 2		Раздел 2		
Раздел 3		Подраздел 6.2		
Раздел 4		Подраздел 6.1		
Раздел 5		Подраздел 6.3		
Подразделы	Пункты	Разделы	Подразделы	Пункты
5.1	—	4	4.3	—
5.2	—		4.3	—
5.3	—		4.3	—
5.4	—	6	—	6.4.1
5.5	—	4	4.3	—
5.6	—	5	—	5.4.5
5.7	—	—	—	—
5.8	—	4	—	4.4.21
5.9	—	6	—	6.4.2

Окончание таблицы Д.3

<table>
<tr><td colspan="2">Структура международного стандарта ИСО 18412:2005</td><td colspan="3">Структура настоящего стандарта</td></tr>
<tr><td colspan="2">Раздел 6</td><td colspan="3">—</td></tr>
<tr><td>Подразделы</td><td>Пункты</td><td>Разделы</td><td>Подразделы</td><td>Пункты</td></tr>
<tr><td>6.1</td><td>—</td><td rowspan="2">4</td><td>4.3</td><td>—</td></tr>
<tr><td>6.2</td><td>—</td><td>4.3</td><td>—</td></tr>
<tr><td>6.3</td><td>—</td><td rowspan="2">6</td><td>6.3</td><td>—</td></tr>
<tr><td>6.4</td><td>—</td><td>6.3</td><td>—</td></tr>
<tr><td colspan="2">Раздел 7</td><td colspan="3">Раздел 3</td></tr>
<tr><td colspan="2">Раздел 8</td><td colspan="3">Подраздел 6.5</td></tr>
<tr><td>Подразделы</td><td>Пункты</td><td>Разделы</td><td>Подразделы</td><td>Пункты</td></tr>
<tr><td>8.1</td><td>—</td><td rowspan="2">6</td><td>6.5</td><td>—</td></tr>
<tr><td>8.2</td><td>—</td><td>—</td><td>6.4.6</td></tr>
<tr><td colspan="2">Раздел 9</td><td colspan="3">Подраздел 6.6</td></tr>
<tr><td colspan="2">Раздел 10</td><td colspan="3">—</td></tr>
<tr><td colspan="2">Раздел 11</td><td colspan="3">Подраздел 4.9</td></tr>
<tr><td colspan="2">Приложение А</td><td colspan="2">Приложение А</td><td>А.2</td></tr>
<tr><td colspan="5">Примечания
1 Указанное в таблице изменение структуры настоящего стандарта относительно структуры примененного международного стандарта обусловлено приведением в соответствие с требованиями ГОСТ Р 1.5 и включением требований других международных стандартов — ИСО 9174:1998 и ИСО 11083:1994.
2 Прочерк, проставленный для подраздела 5.7 и раздела 10 ИСО 18412:2005, означает, что указанные требования не включены в настоящий стандарт. Содержание требований с обоснованиями невключения в настоящий стандарт приведено в приложении Е.</td></tr>
</table>

Приложение Е
(справочное)

Требования международных стандартов, не вошедшие в настоящий стандарт

Е.1 Требования ИСО 9174:1998, не вошедшие в настоящий стандарт

В настоящий стандарт не включено приложение А в связи с тем, что анализ активного ила и осадков не входит в область применения настоящего стандарта. Полный текст приложения А приведен ниже:

«Приложение А
(справочное)

Предварительная обработка и минерализация проб активного ила и осадков

А.1 Предварительная обработка проб ила и осадков

После отбора пробы активного ила и осадков хранят в емкостях, в которые они были отобраны (см. 3.4.1), в холодильнике или замораживают до последующей обработки.

Если анализ должен быть проведен на сухом остатке, пробу рекомендуется заморозить в сухом состоянии или высушить при (105 ± 2) °С в течение 24 ч. Высушенный образец гомогенизируют.

Примечание — Высушенные пробы ила или осадков могут быть гигроскопичными и поэтому должны быть высушены перед анализом, если они хранились продолжительное время.

А.2 Минерализация

В качестве способа обработки проб, альтернативного описанному в 3.4.2, может быть использован следующий:

В емкость вместимостью около 100 $см^3$ (бесцветная бутыль, изготовленная из термостойкого стекла или стекла, эквивалентного ему по качеству) вносят точно взвешенную порцию пробы. Емкость и пробка к ней должны выдерживать давление 200 кПа (120 °С). Максимально допустимая масса высушенной пробы — 1 г или эквивалентная ей масса влажной пробы. Добавляют 20 $см^3$ азотной кислоты (3.2.2). Колбу закрывают герметичной пробкой и нагревают при 120 °С (200 кПа) в течение 30 мин, следуя инструкции изготовителя автоклава (в качестве альтернативы автоклаву может быть использована микроволновая печь). Раствор охлаждают до комнатной температуры, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки водой. После того как нерастворимая часть образца выпадет в осадок, проводят анализ прозрачной жидкой фазы».

Е.2 Требования ИСО 11083:1994, не вошедшие в настоящий стандарт

Е.2.1 Последний абзац пункта 8.1 ИСО 11083:1994 не включен в настоящий стандарт в связи с тем, что требования к представлению результатов отличаются от применяющихся в Российской Федерации (см. 4.9 настоящего стандарта). Исключенный текст указанного абзаца пункта 8.1 приведен ниже:

«Результат округляют до 0,1 мг, если они превышают 10 $мг/дм^3$, и до 0,01 мг, если они ниже 10 $мг/дм^3$».

Е.3 Требования ИСО 18412:2005, не вошедшие в настоящий стандарт

Е.3.1 Пункт 5.7 не включен в настоящий стандарт из-за необходимости использования в Российской Федерации для приготовления градуировочных растворов государственного стандартного образца состава ионов хрома (VI) с аттестованным значением. Полный текст указанного пункта приведен ниже:

«5.7 Исходный раствор хромата калия, ρ [Cr(VI)] = 1 $г/дм^3$

В мерной колбе вместимостью 1000 мл растворяют 3,735 г хромата калия (K_2CrO_4) в воде (5.1) и разбавляют до метки водой (5.1).

При хранении при комнатной температуре раствор устойчив, по меньшей мере, 1 год».

Е.3.2 Раздел 10 ИСО 18412:2005 не включен в настоящий стандарт в связи с тем, что требования к представлению результатов отличаются от применяющихся в Российской Федерации (см. 4.9 настоящего стандарта). Полный текст раздела 10 приведен ниже:

«**10 Выражение результатов**

Результаты округляют до соответствующего числа значащих цифр, например 1 мкг/дм^3.

ПРИМЕРЫ

Хром (VI) = 5 мкг/дм^3

Хром (VI) = 12 мкг/дм^3».

Приложение Ж
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам Российской Федерации, использованным в настоящем стандарте в качестве нормативных ссылок

Таблица Ж.1

Обозначение ссылочного национального стандарта Российской Федерации	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта и условное обозначение степени его соответствия ссылочному национальному стандарту
ГОСТ Р 51592—2000	ИСО 5667-1:1982 «Качество воды. Отбор проб. Часть 1. Руководство по сос- тавлению программы отбора проб», NEQ; ИСО 5667-2:1991 «Качество воды. Отбор проб. Часть 2. Руководство по мето- дам отбора проб», NEQ; ИСО 5667-3:1994 «Качество воды. Отбор проб. Часть 3. Руководство по хра- нению и обращению с пробами», NEQ
ГОСТ Р 52501—2005	ИСО 3696:1987 «Вода для аналитического лабораторного применения. Пара- метры и методы тестирования», MOD
Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов: - MOD — модифицированные стандарты; - NEQ — неэквивалентные стандарты.	

Библиография

[1] РМГ 76—2004 Рекомендации по межгосударственной стандартизации «Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа». Приняты Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 26 от 08.12.2004 г.)

[2] Руководство Е ВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях» (2-е издание, 2000) — пер. с англ. — СПб, ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002

[3] Р 50.1.060—2006 Рекомендации по стандартизации «Государственная система обеспечения единства измерений. Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений»

УДК 543.63:544:632:006.354 ОКС 13.060.45 Н09 ОКП 01 3100 01 3300

Ключевые слова: питьевая вода, природная вода, подземная вода, поверхностная вода, сточная вода, методы испытаний, фотометрия, атомная спектрометрия, хром (VI), общий хром

gost.e-ecolog.ru