РД 52.24.446-95

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХРОМА (VI) В ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДИФЕНИЛКАРБАЗИДОМ

Ростов-на-Дону
1995

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Гидрохимическим институтом, Малым научно-производственным предприятием "Акватест"

2 РАЗРАБОТЧИКИ М.П. Завеса, канд.хим.наук, Л.В. Боева, канд.хим.наук, Л.А. Музыкова

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Начальником ГУЭМЗ Росгидромета Цатуровым Ю.С. 21.07.94

4 ОДОБРЕН Секцией по методам химического и радиологического мониторинга природной среды ЦКПМ Росгидромета 21.06.94, протокол N 1

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выдано Гидрохимическим институтом в 1994 г. N 100

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП в 1995 г. N 446

7 ВЗАМЕН РД 52.24.100-90, РД 52.24.100-94

Введение

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

Соединения хрома присутствуют в водах в растворённом и взвешенном состояниях, соотношения между которыми обусловлены химическим составом вод, температурой, pH, Eh и другими факторами. Во взвеси доминирующее положение занимает сорбированная форма. В растворе хром может присутствовать в двух степенях окисления: Cr(III) и Cr(VI). Cr(III) устойчив в растворе и в реальных условиях существования водных объектов далее не окисляется. Cr(VI), существующий в виде хромат- или дихромат-ионов, относительно устойчив только в аэробных условиях, при дефиците кислорода и в присутствии восстановителей он быстро восстанавливается до Cr(III).

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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХРОМА (VI) В ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДИФЕНИЛКАРБАЗИДОМ

Дата введения 01.01.95 г.

1 Назначение и область применения методики

Настоящий руководящий документ устанавливает фотометрическую методику выполнения измерений массовой концентрации хрома (VI) в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне 1,0 -150 мкг/дм^3. При анализе проб воды с массовой концентрацией хрома(VI), превышающей 150 мкг/дм^3, необходимо соответствующее разбавление пробы дистиллированной водой.

2 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности измерения

В соответствии с ГОСТ 27384 нормы погрешности при выполнении измерений хрома(VI) в природных водах в диапазоне массовых концентраций 0,5 - 5 мкг/дм^3 составляют -65,+100 %; свыше 5 до 100 мкг/дм^3 - ±50 %; свыше 100 мкг/дм^3 - ±25%. При выполнении измерений в сточных водах норма погрешности составляет -65 %,+100 % в диапазоне массовых концентраций от 5 до 10 мкг/дм^3, ±50 % свыше 10 до 1000 мкг/дм^3 и ±25 % свыше 1000 мкг/дм^3.

Установленные для настоящей методики значения характеристик погрешности и ее составляющих приведены в таблице.

При выполнении измерений хрома (VI) в пробах с массовой концентрацией свыше 150 мкг/дм^3 после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot n$, где Δ- погрешность измерения концентрации хрома(VI) в разбавленной

Таблица - Значения характеристик погрешности и ее составляющих Р=0,95)

Диапазон измеряемых концентраций хрома (VI) С, мкг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм^3		Характеристика погрешности, мкг/дм^3 Δ
	случайной $\sigma(\dot{\Delta})$	систематической Δ_c	
Экстракционно-фотометрическое измерение			
1,0-20,0	0,05 С	0,05 С	0,1+0,10 С
свыше 20,0-30,0	0,8	1,0	1,8
Фотометрическое измерение			
20-90	0,035 С	1+0,016 С	1+0,063 С
свыше 90-150	3	1+0,016 С	7

пробе; n - степень разбавления.

3 Метод измерений

Определение основано на взаимодействии хрома (VI) с дифенилкарбазидом в кислой среде, создаваемой трихлоуксусной кислотой, с образованием красно-фиолетового положительно заряженного внутрикомплексного соединения. Оптическую плотность полученного раствора измеряют при 540 нм.

При определении низких концентраций проводят экстракционное концентрирование образовавшегося комплекса изоамиловым спиртом в виде ассоциата с анионом трихлоруксусной кислоты.

Мешающее влияние на определение оказывает железо(III). При содержании железа (III) в воде до 0,5 мг/дм^3 при экстракционно-фотометрическом определении и до 1 мг/дм^3 в фотометрическом варианте, его маскируют, добавляя фторид натрия. При превышении указанных концентраций железа маскирующий эффект фторида

натрия недостаточен и результат анализа может быть завышен.

Другие вещества в тех концентрациях, которые реально присутствуют в природных или очищенных сточных водах, мешающего влияния не оказывают.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Фотоэлектроколориметр типа КФК-2, КФК-2мп (КФК-3) по ТУ 3.3.1766, ТУ 3.3.1860 или спектрофотометр типа СФ-46 (СФ-26).

4.1.2 Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104.

4.1.3 Весы технические лабораторные 4 класса точности по ГОСТ 24104 с пределом взвешивания 200 г.

4.1.4 Плитки электрические с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919.

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

4.1.6 Колбы мерные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 1770 вместимостью 100 $см^3$ - 5

4.1.7 Пипетки градуированные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29227 вместимостью: 1 $см^3$ - 1
2 $см^3$ - 1
5 $см^3$ - 5
10 $см^3$ - 2

4.1.8 Пипетки с одной отметкой не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29169 вместимостью: 5 $см^3$ - 1
10 $см^3$ - 2
20 $см^3$ - 1

4.1.9 Цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью: 25 $см^3$ - 1
100 $см^3$ - 1
250 $см^3$ - 1

4.1.10 Воронки делительные по ГОСТ 25336 вместимостью 250 $см^3$ - 3

4.1.12 Колбы конические по ГОСТ 25336 вместимостью 250 $см^3$ - 6

4.1.13 Пробирки с притертыми пробками по ГОСТ 25336 вместимостью 10 $см^3$ - 6

4.1.14 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336 диаметром: 3-4 см - 6
5-6 см - 1

4.1.15 Стакан химический термостойкий по ГОСТ 25336 вместимостью 250 $см^3$ - 1

4.1.16 Стаканчик для взвешивания (бюкс) по ГОСТ 25336 - 1

4.1.17 Шпатель по ГОСТ 9147 - 1

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Стандартный образец хрома(VI) или дихромат калия по ГОСТ 4220, х.ч..

4.2.2 Фторид натрия по ГОСТ 4463, ч.д.а.

4.2.3 Трихлоруксусная кислота по ТУ 6-09-1926 , ч.

4.2.4 Соляная кислота по ГОСТ 3118, ч.д.а.

4.2.5 1,5-дифенилкарбазид по ГОСТ 5359, ч.д.а.

4.2.6 Изоамиловый спирт по ГОСТ 5830, ч.д.а. (или ч., перегнанный).

4.2.7 Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300.

4.2.8 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.2.9 Фильтры мембранные "Владипор МФА-МА", 0,45 мкм, по ТУ 6-05-1903 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента" по ТУ 6-09-1678.

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

5 Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05. Пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1 % растворе соляной кислоты, а затем в дистиллированной воде. Допустимо использование бумажных фильтров "синяя лента", промытых дистиллированной водой. При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата отбрасывают. Хром (VI) является неустойчивым компонентом, поэтому определение его следует проводить как можно быстрее после отбора пробы. При комнатной температуре в темноте хранить пробу можно не более 2 ч с момента отбора, в холодильнике - не более 8 ч.

Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают раствором соляной кислоты, а затем дистиллированной водой.

6 Подготовка к выполнению измерений

6.1 Приготовление растворов и реактивов

6.1.1 Раствор 1,5-дифенилкарбазида, 0,25 %

0,1 г 1,5-дифенилкарбазида растворяют в 50 $см^3$ этилового спирта. Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более недели.

6.1.2 Раствор трихлоруксусной кислоты, 20 %

50 г трихлоруксусной кислоты растворяют в 200 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 мес.

6.1.3 Раствор фторида натрия, 3 %

3,0 г фторида натрия растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды при слабом нагревании. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде не более 1 мес.

6.1.4 Раствор соляной кислоты, 1 %

7,5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты растворяют в 250 $см^3$ дистиллированной воды.

6.2 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы, аттестованные по процедуре приготовления, готовят из стандартного образца хрома(VI) или из дихромата калия.

При использовании стандартного образца производят разбавление исходного раствора в соответствии с инструкцией по его применению.

Массовая концентрация хрома(VI) в рабочих градуировочных растворах должна составлять 2,50 мг/см^3 и 0,500 мг/дм^3.

Приготовление градуировочных растворов из дихромата калия выполняют в соответствии с 6.2.1-6.2.4.

Для всех градуировочных растворов погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 1 % относительно приписанного значения массовой концентрации хрома(VI).

6.2.1 Основной раствор дихромата калия с массовой концентрацией Cr(VI) 500 мг/дм^3

0,1414 г дихромата калия, высушенного в течение 1 ч при 105 °С, взвешивают на аналитических весах, переносят количественно в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в дистиллированной воде, доводят до метки и перемешивают. Хранят в темной склянке не более 6 мес.

6.2.2 Промежуточный раствор дихромата калия с массовой концентрацией Cr(VI) 50,0 мг/дм^3

Отбирают 10 см^3 основного раствора дихромата калия с массовой концентрацией 500 мг/дм^3 с помощью пипетки с одной отметкой, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Хранят в темной склянке не более 1 мес.

6.2.3 Рабочий раствор дихромата калия с массовой концентрацией Cr(VI) 2,50 мг/дм^3

Отбирают 5,0 см^3 промежуточного раствора дихромата калия с массовой концентрацией 50,0 мг/дм^3 с помощью пипетки с одной отметкой, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор используют в день приготовления.

6.2.4 Рабочий раствор дихромата калия с массовой концентрацией Cr(VI) 0,500 мг/дм^3

Отбирают 20,0 см^3 рабочего раствора дихромата калия с массовой концентрацией Cr(VI) 2,50 мг/дм^3 с помощью пипетки с одной отметкой, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор используют в день приготовления.

6.3 Установление градуировочных зависимостей

6.3.1 Установление градуировочной зависимости для выполнения измерений Cr (VI) в водном растворе

В мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают с помощью пипеток 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 см^3 раствора с массовой концентрацией хрома 2,50 мг/дм^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Массовая концентрация хрома (VI) в полученных растворах составит соответственно 25,0; 50,0; 75,0; 100; 125; 150 мкг/дм^3 . Содержимое колб переносят в конические колбы вместимостью 250 см^3 и выполняют определение хрома(VI), как описано в разделе 7 с измерением оптической плотности водного раствора. Одновременно выполняют холостой опыт, используя 100 см^3 дистиллированной воды.

Градуировочную зависимость устанавливают в координатах: оптическая плотность - концентрация хрома(VI) в мкг/дм^3 графически или рассчитывают методом наименьших квадратов. Градуировочную зависимость устанавливают не реже 1 раза в три месяца и, в обязательном порядке, при использовании новых партий 1,5-дифенилкарбазида и трихлоруксусной кислоты, а также другого прибора.

6.3.2 Установление градуировочной зависимости для выполнения измерений Cr(VI) с экстракционным концентрированием

В мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают с помощью пипеток 0,4; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0 см^3 раствора с массовой концентрацией хрома 0,500 мг/дм^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Концентрация хрома(VI) в полученных

растворах составит соответственно 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0 мкг/дм^3 . Содержимое колб переносят в делительные воронки вместимостью 250 см^3 и выполняют определение хрома(VI) с экстракционным концентрированием, как описано в разделе 7. Одновременно выполняют холостой опыт, используя 100 см^3 дистиллированной воды.

Градуировочную зависимость устанавливают в координатах: оптическая плотность - концентрация хрома(VI) в мкг/дм^3 графически или рассчитывают методом наименьших квадратов. Градуировочную зависимость устанавливают не реже 1 раза в три месяца и, в обязательном порядке, при использовании новых партий 1,5-дифенилкарбазида и трихлоруксусной кислоты, а также другого прибора.

7 Выполнение измерений

В конические колбы вместимостью 250 см^3 приливают цилиндром вместимостью 100 см^3 анализируемой воды, 2 см^3 раствора фторида натрия, 5 см^3 раствора трихлоруксусной кислоты и 5 см^3 раствора дифенилкарбазида.

Пробу тщательно перемешивают и выдерживают 15 мин для развития окраски.

Если через 15 мин развивается красно-фиолетовя окраска, то проводят измерение оптической плотности водного раствора на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре в кювете с толщиной слоя 5 см при 540 нм относительно холостого раствора. Холостой опыт выполняют аналогично, используя 100 см^{3}дистиллированной воды.

Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, повторяют определение с меньшей аликвотой анализируемой воды, разбавленной до объема 100 см^3 дистиллированной водой.

В случае отсутствия заметного красно-фиолетового окрашивания раствора, определение проводят с экстракционным концентрированием.

Растворы переносят в делительные воронки вместимостью 250 см^3, добавляют 12 см^3 изоамилового спирта и экстрагируют пробу в

течение 1 мин. После расслоения фаз экстракт сливают в пробирку с притертой пробкой, фильтруя через воронку с фильтром, предварительно смоченным изоамиловым спиртом, для отделения следов воды. Измеряют оптическую плотность экстракта на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре в кювете с толщиной слоя 2 см при 540 нм относительно экстракта холостого раствора. Холостой опыт выполняют аналогично, используя 100 $см^3$ дистиллированной воды.

Окраска экстракта недостаточно устойчива, поэтому измерение оптической плотности необходимо проводить сразу после отделения экстракта или хранить его в холодильнике до окончания анализа серии проб (но не более 1 ч).

8 Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию хрома (VI) в анализируемой пробе воды C_x, $мкг/дм^3$, находят по соответствующей градуировочной зависимости.

При разбавлении проб найденный результат умножают на величину 100/V, где V - объем аликвоты пробы, взятый для анализа, $см^3$.

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

$$C_x \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (P = 0{,}95), \qquad (1)$$

где Δ - характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации хрома (VI) (таблица).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

9 Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности проводят с использованием метода добавок. Периодичность контроля - не менее одной контрольной

на 15-20 рабочих проб за период, в течение которого условия проведения анализа неизменны.

Для выполнения контроля измеряют концентрацию хрома(VI) в пробе без добавки (C_x) и в пробе с известной добавкой ($C_{хд}$).

Добавка ($C_д$) к пробе должна составлять не более 100 % от содержания хрома (VI) в пробе. Пробу с добавкой анализируют одновременно с рабочими пробами.

Результат контроля признают удовлетворительным, если

$$|C_{хд} - C_x - C_д| \le K_п \qquad (2)$$

Норматив контроля $K_п$ рассчитывают по формуле

$$K_п = \Delta_c + 2{,}77\,\sigma\left(\overset{\circ}{\Delta}\right) \ (P=0{,}95) \qquad (3)$$

где Δ_c и $\sigma\left(\overset{\circ}{\Delta}\right)$ - характеристика систематической и случайной составляющих погрешности измерения концентрации хрома (VI) в пробе без добавки C_x (таблица).

При превышении норматива повторяют измерение с использованием другой пробы. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

10 Требования безопасности

10.1 При выполнении измерений массовой концентрации хрома(VI) в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в "Правилах по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета", Л., Гидрометеоиздат, 1983, или в "Типовой инструкции по технике безопасности для гидрохимических лабораторий служб Роскомвода", М., 1995.

10.2 По степени воздействия на организм вредные вещества,

используемые при выполнении определений, относятся ко 2, 3 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

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

10.4 Оператор, которому поручено приготовление растворов и реактивов и выполнение анализа, должен быть проинструктирован о мерах предосторожности при работе с используемыми реактивами и оборудованием.

11 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием или без профессионального образования, но имеющие стаж работы в лаборатории не менее 6 мес. и освоившие методику анализа.

12 Затраты времени на проведение анализа

12.1 Затраты времени на экстракционно-фотометрическое определение

На приготовление растворов и реактивов в расчете на 100 определений - 1,0 чел.-ч.

На установление градуировочной зависимости - 2,0 чел.-ч.

На определение хрома(VI) в единичной пробе - 0,8 чел.-ч.; в серии из 10 проб - 3,0 чел.-ч.

12.2 Затраты времени на фотометрическое определение

На приготовление растворов и реактивов в расчете на 100 определений - 1,0 чел.-ч.

На установление градуировочной зависимости - 1,5 чел.-ч.

На определение хрома(VI) в единичной пробе - 0,5 чел.-ч.; в серии из 10 проб - 2,0 чел.-ч.

Затраты времени на подготовку посуды включены в затраты времени на проведение анализа.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 100
об аттестации МВИ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ массовой концентрации хрома (VI) в водах фотометрическим методом с дифенилкарбазидом.

ОСНОВАНА на взаимодействии хрома (VI) с дифенилкарбазидом в кислой среде, создаваемой трихлоуксусной кислотой, с образованием красно-фиолетового положительно заряженного внутрикомплексного соединения.

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом, МНПП "Акватест".

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.446-95.

АТТЕСТОВАНА в соответствии с ГОСТ Р 8.563 (ГОСТ 8.010).

АТТЕСТАЦИЯ проведена Гидрохимическим институтом на основании результатов экспериментальных исследований в 1990 г., и метрологической экспертизы материалов в 1994 г.

В результате аттестации МВИ установлено:

1. МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

Значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Диапазон измеряемых концентраций хрома (VI), C, мкг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм^3		Характеристика погрешности, мкг/дм^3, Δ
	случайной, $\sigma\left(\overset{\circ}{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
Экстракционно-фотометрическое измерение			
1,0-20,0	0,05 C	0,05 C	0,1+0,10 C
свыше 20,0-30,0	0,8	1,0	1,8
Фотометрическое измерение			
20-90	0,035 C	1+0,016 C	1+0,063 C
свыше 90-150	3	1+0,016 C	7

2. Оперативный контроль погрешности измерений проводят в соответствии с разделом 9 РД 52.24.446-95.

gost.e-ecolog.ru

3. Дата выдачи свидетельства март 1994 г.

Главный метролог ГУ ГХИ А.А. Назарова