ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ (РОСГИДРОМЕТ)

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

РД 52.24.358-2006

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЖЕЛЕЗА ОБЩЕГО В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Ростов-на-Дону
2006

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ «Гидрохимический институт»

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук, А.А.Назарова, канд. хим. наук, Т.С. Евдокимова

3 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 27 марта 2006 г.

4 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выдано метрологической службой ГУ «Гидрохимический институт» 15.02.2006 N 4.24-2006.

5 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ ЦКБ ГМП за номером РД 52.24.358-2006 от 30.03.2006 г.

6 ВЗАМЕН РД 52.24.358-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации железа общего в водах фотометрическим методом с 1,10-фенантролином».

Введение

Железо является одним из самых распространенных элементов земной коры, что обусловливает его постоянное присутствие в природных водах. Наиболее распространенными природными минералами железа являются магнетит (магнитный железняк Fe_3O_4, гематит (красный железняк) Fe_2O_3, пирит (железный колчедан) Fe_2S_3.

Основным природным источником поступления железа в поверхностные воды являются процессы химического выветривания горных пород, сопровождающиеся их растворением. Значительная часть железа поступает также с подземным стоком.

Антропогенное загрязнение водных объектов соединениями железа обусловлено их выносом со сточными водами многих отраслей промышленности, прежде всего горнодобывающих, металлургических, химических предприятий.

Железо является одним из важнейших элементов, принимающих активное участие в биохимических процессах, протекающих в живых организмах. Недостаточное содержание железа в воде может быть лимитирующим фактором в развитии водной растительности. Этим объясняется то, что железо часто включают в группу биогенных элементов.

Соединения железа могут присутствовать в водах в двух степенях окисления - Fe(II) и Fe(III), которые представлены тремя миграционными формами - растворённой, коллоидной и взвешенной. Растворённое железо может находиться в ионной форме, в виде гидроксокомплексов типа $[Fe(OH)_2]^+$; $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$; $Fe_2(OH)_3]^+$; $[Fe_2(OH)_3]^{3+}$; $[Fe(OH)_3]^-$ и комплексных соединений с минеральными и органическими веществами вод (преимущественно в виде комплексов с гуминовыми и фульвокислотами).

На состав и формы нахождения соединений железа в водах оказывают существенное влияние такие факторы как величина pH и Eh, присутствие природных комплексообразователей (гуминовых и фульвокислот), содержание растворенного кислорода, сероводорода, диоксида углерода, а также наличие микроорганизмов, окисляющих и восстанавливающих железо.

Вследствие гидролиза ионы Fe(III) при pH>3 превращаются в гидратированные нерастворимые оксиды железа, которые составляют значительную долю валового содержания железа в водах. Присутствие в водах гуминовых и фульвокислот за счет образования довольно прочных комплексов предотвращает в той или иной степени гидролиз Fe(III) и способствуют поддержанию его в растворенном состоянии. По этой причине в гумифицированных водах содержание растворенного железа как правило выше, чем в водах, где гумусовых веществ мало.

Для Fe (II) более характерной является ионная форма, однако существовать Fe (II) может только при низких значениях окислительно-восстановительного потенциала (при дефиците кислорода) и низких значениях pH. Восстановлению Fe(III) до Fe(II) способствует присутствие гуминовых, танниновых и фульвокислот.

Для обозначения суммарной концентрации всех растворенных форм железа в воде используют термин "железо общее". Термин «валовое содержание» или «валовая концентрация» используется, когда говорят о суммарном содержании в воде как растворенных, так и взвешенных форм железа.

В речных и озерных водах концентрация железа общего в большинстве случаев находится в пределах от 0,01 до 1,0 мг/дм^3. Она подвержена заметным сезонным изменениям, обусловленным как участием этого металла в физико-химических и биологических процессах, активно протекающих в водной среде, так и гидрологическим режимом водного объекта. В болотных, кислых шахтных, грунтовых и термальных водах концентрации железа могут достигать нескольких десятков и даже сотен миллиграммов в кубическом дециметре.

Содержание железа общего в поверхностных водах нормируется. ПДК растворенного железа в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет 0,1 мг/дм^3. В водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения нормируется валовое содержание железа, для них ПДК составляет 0,3 мг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЖЕЛЕЗА ОБЩЕГО В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Дата введения 2006-04-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее - методика) массовой концентрации железа общего растворенного и железа валового в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,02 до 4,00 мг/дм^3 фотометрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией железа превышающей 4,00 мг/дм^3, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие государственные стандарты:

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

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

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

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4.

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Диапазон измерений массовой концентрации железа общего X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,020 до 0,050 включ.	0,002	0,004	0,003	0,008
Св. 0,050 до 1,000 включ.	0,002+0,012·X	0,001+0,056·X	0,031·X	0,003+0,12·X
Св. 1,00 до 4,00 включ.	0,03	0,06+0,007·X	0,02+0,011·X	0,13+0,016·X

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией железа свыше 4,00 мг/дм^3 после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta\ \eta$ где Δ - погрешность измерения концентрации железа в разбавленной пробе; η - степень разбавления.

Предел обнаружения железа общего фотометрическим методом 0,01 мг/дм^3.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

4.1.1 Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-3, КФК-2, СФ-46, СФ-56 и др.)

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

4.1.3 Весы лабораторные обычного (IV) класса точности по ГОСТ 29329-92 с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 500 г.

4.1.4 Государственный стандартный образец состава раствора ионов железа(III) ГСО 7254-96.

4.1.5 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см^3 - 8 шт.
100 см^3 - 2 шт.

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

5 $см^3$ - 4 шт.
10 $см^3$ - 2 шт.

4.1.7 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 $см^3$ - 2 шт.
10 $см^3$ - 2 шт.
25 $см^3$ - 1 шт.
50 $см^3$ - 2 шт.

4.1.8 Цилиндры мерные исполнения 1,3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 $см^3$ - 1 шт.
100 $см^3$ - 1 шт.
250 $см^3$ - 1 шт.
500 $см^3$ - 1 шт.
1 $дм^3$ - 1 шт.

4.1.9 Пробирка коническая (исполнения 1) по ГОСТ 1770-74 - 1 шт.

4.1.10 Стаканы, тип В, исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 $см^3$ - 1 шт.
250 $см^3$ - 1 шт.
600 $см^3$ - 1 шт.
1- 2 $дм^3$ - 1 шт.

4.1.11 Колбы конические плоскодонные КН или П, исполнения 2, ТС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 $см^3$ - 10 шт.

4.1.12 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82 - 1 шт.

4.1.13 Капельница с колпачком (исполнения 2) по ГОСТ 25336-82 - 1 шт.

4.1.14 Чашки выпаривательные 3 по ГОСТ 9147-80 вместимостью 100 $см^3$ - 6 шт.

4.1.15 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм - 6 шт.

4.1.16 Устройство для обработки проб воды УФ-облучением типа УФР с комплектом кварцевых пробирок вместимостью не менее 60 $см^3$

4.1.17 Палочки стеклянные.

4.1.18 Посуда стеклянная для хранения растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 $дм^3$.

4.1.19 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для отбора и хранения проб вместимостью 0,25 $дм^3$

4.1.20 Холодильник бытовой.

4.1.21 Печь муфельная по ТУ 79 РСФСР 337-72.

4.1.22 Щипцы муфельные стальные никелированные или из цветного сплава.

4.1.23 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

4.1.24 Электроплитки с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

4.1.25 Баня водяная.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в *4.1*.

4.2 Реактивы и материалы

При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

4.2.1 1,10-фенантролин, моногидрат $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ по ТУ 6-09-08-399-76, 1,10-фенантролина гидрохлорид $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$ или сульфат $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2SO_4$ по ТУ 6-09-05-90-80.

4.2.2 Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456-79, ч.д.а.

4.2.3 Аммиак водный, концентрированный по ГОСТ 3760-79, ч.д.а.

4.2.4 Аммоний уксуснокислый (ацетат аммония) по ГОСТ 3117-78, ч.д.а.

4.2.5 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

3.3.6 Кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61-75, х.ч.

4.2.7 Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

4.2.8 Калий надсернокислый (персульфат калия) по ГОСТ 4146-74, х.ч.

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

4.2.10 Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента" по ТУ 6-09-1678-86.

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

4.2.12 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72

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

5 Метод измерений

Метод измерения основан на восстановлении Fe(III) гидроксиламином до Fe(II) и взаимодействии последнего с 1,10-фенантролином в кислой среде (pH около 3) с образованием окрашенного в оранжево-красный цвет комплекса с максимумом в спектре поглощения при 510 нм. Для разрушения комплексов железа с органическими и неорганическими лигандами используют предварительную термическую обработку или облучение пробы ультрафиолетом.

При анализе пробы, отфильтрованной через мембранный фильтр, определяют содержание растворенного общего железа. Валовое содержание (сумму растворенных и взвешенных форм) определяют, анализируя тщательно перемешанную нефильтрованную пробу.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации железа в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

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

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

6.5 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием или без профессионального образования, но имеющие стаж работы в лаборатории не менее 2 лет, освоившие методику.

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура окружающего воздуха (22±5) °С ;

атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);

влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;

напряжение в сети (220±10) В;

частота переменного тока в сети питания (50±1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения железа общего производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Для определения растворенных форм железа общего пробу как можно быстрее после отбора (не позже 4 ч) фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 5-7 мин в 1 %-ном растворе соляной кислоты и двукратным кипячением в дистиллированной воде. Первые порции фильтрата отбрасывают. Пробу консервируют концентрированной соляной кислотой из расчета 2 $см^3$ на каждые 100 $см^3$ воды и проверяют pH с помощью универсальной индикаторной бумаги. Если pH будет больше 2, добавляют по каплям необходимое количество кислоты до достижения указанного значения pH. Пробы хранят до анализа в полиэтиленовой посуде не более 1 мес.

Для определения суммарного содержания в воде всех форм железа (валового железа) пробу не фильтруют, подкисляют соляной кислотой и хранят до анализа в полиэтиленовой посуде не более 1 мес.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор 1,10-фенантролина

К 1,00 г моногидрата фенантролина ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$), 1,18 г гидрохлорида ($C_{12}H_8N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$) или 1,34 г сульфата фенантролина ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2SO_4$) приливают 250 см^3 дистиллированной воды, 1,0 см^3 концентрированной соляной кислоты, перемешивают до растворения. Хранят в холодильнике не более 3 мес.

10.1.2 Раствор гидрохлорида гидроксиламина, 10 %-ный

10 г гидрохлорида гидроксиламина ($NH_2OH \cdot HCl$) растворяют в 90 см^3 дистиллированной воды. Хранят в темной склянке в холодильнике не более 3 мес.

10.1.3 Аммонийно-ацетатный буферный раствор

Способ 1. Растворяют 250 г ацетата аммония в 250 см^3 дистиллированной воды и добавляют 700 см^3 ледяной уксусной кислоты.

Способ 2. 250 см^3 аммиака водного смешивают с 900 см^3 ледяной уксусной кислоты.

Хранят в склянке с плотной притертой пробкой не более 3 мес.

10.1.4 Раствор персульфата калия, 4 %-ный

2 г персульфата калия ($K_2S_2O_8$) вносят в колбу, в которую предварительно помещают 50 см^3 дистиллированной воды и 0,5 см^3 концентрированной серной кислоты, и перемешивают до растворения. Раствор хранят в темноте в склянке с притертой пробкой не более 2 недель.

10.1.5 Раствор соляной кислоты, 1 %-ный

5 см^3 соляной кислоты смешивают с 200 см^3 дистиллированной воды. Используют для очистки фильтров.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят из стандартного образца (ГСО) с массовой концентрацией железа 1,00 мг/см^3. Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку. Для приготовления градуировочного раствора № 1 отбирают 5 см^3 образца с помощью

чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 5 $см^3$ и переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Добавляют 1,0 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация железа в градуировочном растворе № 1 составит 50 $мг/дм^3$ (если концентрация железа в ГСО не равна точно 1,00 $мг/см^3$, рассчитывают массовую концентрацию железа в градуировочном растворе № 1 в соответствии с концентрацией конкретного образца). Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают 10 $см^3$ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация железа в градуировочном растворе № 2 составит 5,00 $мг/дм^3$. Раствор хранят не более 10 дней.

10.3 Установление градуировочных зависимостей

10.3.1 Установление градуировочных зависимостей в диапазоне от 0,02 $мг/дм^3$ до 1,00 $мг/дм^3$

Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ градуированными пипетками вместимостью 1; 2 и 10 $см^3$ вносят 0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0 $см^3$ градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией железа 5,00 $мг/дм^3$, добавляют по 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, доводят объём растворов до меток дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Массовые концентрации железа в полученных образцах равны соответственно 0; 0,020; 0,050; 0,100; 0,200; 0,400; 0,600; 1,00 $мг/дм^3$. Далее выполняют обработку полученных образцов, как описано в 11.1 - 11.3. Оптическую плотность измеряют в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности образцов, содержащих раствор железа.

Градуировочные зависимости оптической плотности образцов от массовой концентрации железа рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочные зависимости устанавливают один раз в год, а также при замене измерительного прибора.

10.3.2 Установление градуировочных зависимостей в диапазоне от 1,00 мг/дм^3 до 4,00 мг/дм^3

Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 50 см^3 градуированной пипеткой вместимостью 5 см^3 вносят 0; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 см^3 градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией железа 50,0 мг/дм^3,
добавляют по 1 см^3 концентрированной соляной кислоты, доводят объём растворов до меток дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Массовые концентрации железа в полученных образцах равны соответственно 0; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50; 3,00; 4,00 мг/дм^3. Далее выполняют обработку полученных образцов, как описано в 11.1 - 11.3. Оптическую плотность измеряют в кюветах с толщиной поглощающего слоя 2 см относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности образцов, содержащих раствор железа.

Градуировочные зависимости оптической плотности образцов от массовой концентрации железа рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочные зависимости устанавливают один раз в год, а также при замене измерительного прибора.

10.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.4.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при использовании новых партий реактивов, но не реже одного раза в квартал. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочных зависимостей по 10.3 (не менее 3 образцов). Допускается проводить контроль стабильности одной градуировочной зависимости, если другие зависимости не используются для расчета результатов анализа проб воды.

Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующих условий:

$$|X-C| \leq \sigma_R, \qquad (1)$$

где X - результат контрольного измерения массовой концентрации железа в образце, мг/дм^3;

C - приписанное значение массовой концентрации железа в образце, мг/дм^3;

σ_R - показатель воспроизводимости для концентрации C, мг/дм^3 (таблица 1).

Если условие стабильности не выполняется для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (1), устанавливают новую градуировочную зависимость.

10.4.2 При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации железа в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это говорит о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

11 Выполнение измерений

11.1 Выполнение измерений с разрушением органической матрицы кипячением

Отбирают пипеткой 50 см^3 законсервированной анализируемой воды (фильтрата при определении железа общего растворенного и тщательно перемешанной нефильтрованной пробы при определении железа валового) и помещают ее в коническую или плоскодонную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 1 см^3 раствора гидрохлорида гидроксиламина и кипятят 15-20 мин для перехода всех соединений железа в ионное со-

стояние. Объем пробы после кипячения не должен превышать 25 $см^3$, в противном случае продолжают кипячение до достижения этого объема. После охлаждения добавляют концентрированный раствор аммиака до pH около 4 по универсальной индикаторной бумаге, переносят пробу в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, приливают 3 $см^3$ буферного раствора, 1 $см^3$ раствора 1,10-фенантролина и доводят объем раствора до метки на колбе. Для каждой пробы выполняют два параллельных измерения.

Если для анализа брали нефильтрованную пробу, то при переносе в мерную колбу ее фильтруют через бумажный фильтр, предварительно промытый 20-25 $см^3$ 1 %-ного раствора соляной кислоты.

Одновременно с серией анализируемых проб выполняют обработку двух холостых проб, используя 50 $см^3$ дистиллированной воды с добавкой 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты.

Через 20 мин измеряют оптическую плотность холостых и анализируемых проб по отношению к дистиллированной воде на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 510 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами - при 490 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 или 2 см в зависимости от интенсивности окраски пробы.

Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости (4 $мг/дм^3$), повторяют измерение с меньшей аликвотой анализируемой воды. Объем аликвоты (от 1 до 25 $см^3$) выбирают таким образом, чтобы концентрация железа в разбавленной пробе находилась в диапазоне от 1 до 4 $мг/дм^3$. К аликвоте добавляют необходимое количество соляной кислоты с таким расчетом, чтобы ее концентрация соответствовала концентрации в исходной пробе, и доводят объем аликвоты в мерной колбе дистиллированной водой до 50 $см^3$.

11.2 Выполнение измерений с разрушением органической матрицы прокаливанием

Отбирают по 50 $см^3$ законсервированной анализируемой воды (или меньший объем, если концентрация железа в пробе превышает 5 $мг/дм^3$), помещают в две фарфоровые чашки и выпаривают на

кипящей водяной бане. Чашки с сухим остатком помещают в муфельную печь и прокаливают при температуре от 400 °С до 450 °С в течение 2 ч. К прокаленному остатку добавляют пипеткой 2 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:1, смачивая им стенки чашки, и оставляют на 10 мин, периодически перемешивая. Добавляют 10 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают и количественно переносят пробы в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ через воронку с бумажным фильтром, предварительно промытым 20-25 $см^3$ 1 %-ного раствора соляной кислоты. Чашку и фильтр промывают дважды по 5 $см^3$ дистиллированой воды, помещая промывные воды в те же колбы.

К полученным растворам добавляют по 1 $см^3$ раствора гидрохлорида гидроксиламина, перемешивают и добавляют концентрированный раствор аммиака до pH около 4 по универсальной индикаторной бумаге. Приливают 3 $см^3$ буферного раствора, 1 $см^3$ раствора 1,10-фенантролина, доводят объем растворов до 50 $см^3$ и через 20 мин выполняют измерение оптической плотности, как описано в 11.1.
Одновременно с серией анализируемых проб выполняют обработку двух холостых проб, используя 50 $см^3$ дистиллированной воды с добавкой 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты.

11.3 Выполнение измерений с разрушением органической матрицы УФ-облучением

Для разрушения органической матрицы УФ-облучением по 50 $см^3$ законсервированной отфильтрованной анализируемой воды (для выполнения измерений содержания валового железа использовать данный способ не рекомендуется) или меньшие аликвоты, доведенные до 50 $см^3$ дистиллированной водой, вносят в две кварцевые пробирки, добавляют в каждую по 0,5 $см^3$ раствора персульфата калия, помещают пробы в устройство для обработки проб воды УФ-облучением и облучают 25-30 мин.

После облучения полностью переносят пробы в конические или плоскодонные колбы вместимостью 100 $см^3$, добавляют 1 $см^3$ раствора гидрохлорида гидроксиламина и перемешивают. Затем добавляют концентрированный раствор аммиака до pH около 4 по универсальной

индикаторной бумаге, приливают 3 $см^3$ буферного раствора, предварительно ополоснув им кварцевую пробирку, 1 $см^3$ раствора 1,10-фенантролина и через 20 мин выполняют измерение оптической плотности, как описано в 11.1.

Одновременно с серией анализируемых проб выполняют обработку двух холостых проб, используя 50 $см^3$ дистиллированной воды с добавкой 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты.

11.4 Устранение мешающих влияний

Выполнению измерений мешают сильные окислители, цианиды, нитриты, полифосфаты, цинк при концентрациях в 10 и более раз превышающих содержание железа, кобальт и медь в концентрациях свыше 5 $мг/дм^3$, никель - свыше 2 $мг/дм^3$ (что маловероятно для поверхностных вод суши), взвешенные и окрашенные вещества.

Мешающее влияние окислителей, цианидов, нитритов и полифосфатов устраняется при выполнении операций, предусмотренных в ходе анализа (кипячение пробы с кислотой, добавление избытка гидроксиламина), металлов - добавлением избытка 1,10-фенантролина. При кипячении пробы происходит также разрушение минеральных и органических комплексов железа.

При анализе сильно окрашенных проб или проб, содержащих большие количества органических веществ, кипячение с кислотой не всегда обеспечивает полноту разрушения комплексов железа. В этом случае проводят разрушение органической матрицы пробы с помощью УФ-облучения (см. 11.3) или прокаливания (см.11.2). Последний способ предпочтителен при анализе загрязненных поверхностных или сточных вод. Если проба после термической обработки или УФ-облучения (до добавления 1,10-фенантролина!!!) имеет окраску или опалесцирует, следует учесть собственное поглощение пробы. Для этого проводят аналогичную обработку третьей аликвоты пробы, за исключением добавления раствора 1,10-фенантролина, измеряют ее оптическую плотность и вычитают ее из оптической плотности проб, в которые добавлен 1,10-фенантролин.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют фильтрованием пробы.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 По соответствующей градуировочной зависимости находят массовую концентрацию ионов железа, отвечающую полученному значению оптической плотности.

Массовую концентрацию железа общего или железа валового X, мг/дм^3, в анализируемой воде рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C \cdot 50 \cdot 1{,}02}{V} \qquad (2)$$

где C - массовая концентрация ионов железа, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм^3;

V - объём аликвоты пробы, взятый для выполнения измерений, см^3;

1,02 - коэффициент, учитывающий разбавление пробы при консервации.

12.2 Массовую концентрацию взвешенных форм железа рассчитывают по разности между массовой концентрацией железа общего растворенного и железа валового.

12.3 Результат измерения массовой концентрации железа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

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

где $\bar{X}$ - среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r (2,77 σ_r). Значения σ_r приведены в таблице 1. При превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 13.2 ;

$\pm \Delta$ - границы характеристики погрешности измерения данной массовой концентрации железа общего, мг/дм^3 (таблица 1).

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

12.4 Допустимо представлять результат в виде

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

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

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

12.5 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

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

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

$$r_к = |X_1 - X_2|, \qquad (5)$$

где X_1 и X_2 – результаты измерений массовой концентрации железа в пробе воды, мг/дм^3.

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

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

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

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п\ . \qquad (7)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (7) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным $3{,}6 \cdot \sigma_r$. В случае повторного превышения предела повторяемости, поступают в соответствии с разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

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

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

$$К_к = \left| \bar{X}' - \bar{X} - C \right|, \qquad (8)$$

где $\bar{X}'$ – результат контрольного измерения массовой концентрации железа в рабочей пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

$\bar{X}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации железа в рабочей пробе, мг/дм^3;

С – величина добавки, мг/дм^3.

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

$$К = \sqrt{(\Delta_{лX'})^2 + (\Delta_{лX})^2}, \qquad (9)$$

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

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

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лX'} = 0{,}84 \cdot \Delta_{X'}$ и $\Delta_{лX} = 0{,}84 \cdot \Delta_X$

13.3.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \leq K, \qquad (10)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77\sigma_R. \qquad (11)$$

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

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

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

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

Факс: (8632) 22-44-70
Телефон (8632) 22-66-68
E-mail ghi@aaanet.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 4.24-2006

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации железа общего в водах фотометрическим методом с 1,10-фенантролином.*
разработанная ГУ *«Гидрохимический институт» (ГУ ГХИ)*
и регламентированная *РД 52.24.358-2006*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 с изменениями 2002 г.

Аттестация осуществлена по результатам *экспериментальных исследований*

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1 Диапазон измеряемых концентраций, значения показателей точности и ее составляющих при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измеряемых массовых концентраций железа общего X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,020 до 0,050 включ.	0,002	0,004	0,003	0,008
Св. 0,050 до 1,000 включ.	0,002+0,012·X	0,001+0,056·X	0,031·X	0,003+0,12·X
Св. 1,00 до 4,00 включ.	0,03	0,06+0,007·X	0,02+0,011·X	0,13+0,016·X

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности Р=0,95

Диапазон измеряемых массовых концентраций железа общего X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, при вероятности Р=0,95) R, мг/дм^3
От 0,020 до 0,050 включ.	0,005	0,011
Св. 0,050 до 1,000 включ.	0,005+0,033·X	0,003+0,15·X
Св. 1,00 до 4,00 включ.	0,08	0,16+0,019·X

2 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.358-2006.

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

Дата выдачи свидетельства 15 февраля 2006 г.

Главный метролог ГУ ГХИ А.А. Назарова