
МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ
32460—
2013

ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

Определение содержания в воде

Издание официальное



Москва
Стандартинформ
2014

Предисловие

Цели, основные принципы и порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 – 92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 – 2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Федеральным бюджетным учреждением здравоохранения «Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (ФБУЗ «Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ» Роспотребнадзора); Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ»)

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 14 ноября 2013 г. № 44-2013)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004 – 97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004 – 97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Туркменистан	TM	Туркменстандартлары
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2013 г. № 825-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32460-2013 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 августа 2014 г.

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок – в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно 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

© Стандартиформ, 2014

В Российской Федерации 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

ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

Определение содержания в воде

Hydrogen peroxide. Determination in water

Дата введения — 2014—08—01

1 Область применения

Настоящий стандарт может быть применен для определения содержания пероксида водорода в оборотных водах и системах охлаждения оборудования, питьевой воде и пресной воде бассейнов и аквапарков при его массовой концентрации от 5,0 до 120 мкг/дм³ фотометрическим методом. Метод основан на ферментативной реакции пероксидазного окисления красителя лейкокристаллического фиолетового с образованием окрашенного соединения с максимумом поглощения при 591 нм. Использование ферментативной реакции позволяет определить пероксид водорода в присутствии других окислителей, поскольку (в условиях проведения анализа) в отсутствие пероксидазы пероксид водорода в реакцию с данным красителем не вступает.

Определение содержания пероксида водорода в воде необходимо, поскольку позволяет контролировать окислительно-восстановительное состояние вод. Например, присутствие пероксида водорода при массовой концентрации до 100 мкг/дм³ является признаком биологической полноценности природной воды. Отсутствие пероксида водорода в природной воде является признаком ухудшения биологического качества воды.

При анализе проб с массовой концентрацией вещества, превышающей верхний предел данного диапазона, необходимо разбавление исходной пробы воды дистиллированной водой. Методика может применяться в организациях и на предприятиях, осуществляющих контроль состояния вод разного типа.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 199–78 Реактивы. Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 1770–74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки.

Общие технические условия

ГОСТ 3118–77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10929–76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

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

ГОСТ 29227–91 (ИСО 835-1–81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные.

Часть 1. Общие требования

П р и м е ч а н и е — 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 ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. 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 Характеристики погрешности измерений

Относительная расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата 2)

$U_{\text{отн}} = 20 \%$

Примечание — Указанная неопределенность соответствует границам относительной суммарной погрешности $\pm 20\%$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Издание официальное

4 Описание метода

Измерение концентрации пероксида водорода в пробах воды основано на его взаимодействии с красителем лейкокристаллическим фиолетовым в присутствии пероксидазы. В результате реакции образуется окрашенное соединение с максимумом поглощения при 591 нм. Количественный анализ проводят на основе зависимости величины поглощения при 591 нм от массовой концентрации определяемого вещества в градуировочных растворах.

Градуировку проводят с помощью серии растворов пероксида водорода заданной концентрации.

5 Средства измерений, реактивы и материалы

5.1 Средства измерений

Весы аналитические лабораторные типа ВЛА-200М 2-го класса точности по ГОСТ Р 53228 или другие весы лабораторные.

Разновес типа Г01-20 1-го класса по ГОСТ Р 53228.

UV-Vis Спектрофотометр Agilent 8453, зарегистрирован в государственном реестре средств измерений под № 15647 – 96 (сертификат US.C37.004.A N7490).

Кюветы для спектрофотометра с толщиной слоя поглощения 1,0 см.

Колбы мерные: 2-1000-2, 2-500-2, 2-200-2, 2-100-2 по ГОСТ 1770 с погрешностью $\pm 0,80$; $\pm 0,50$; $\pm 0,20$; $\pm 0,20\text{ см}^3$ соответственно.

Пипетки градуированные вместимостью 0,2, 1, 2, 5, 10 см^3 2-го класса точности 1-1-2-5 по ГОСТ 29227.

Пробирки стеклянные градуированные с шлифованной пробкой вместимостью 10 мл по ГОСТ 25336.

Склянки из темного стекла вместимостью 200 – 250 см^3 для отбора проб воды.

Цилиндры мерные 2-500, 2-100, 2-25 по ГОСТ 1770.

Палочки стеклянные длиной 12 – 16 см.

Примечание — Допускается применение других типов средств измерений с метрологическими и техническими характеристиками не ниже указанных.

5.2 Реактивы и материалы

Пероксид водорода по ГОСТ 10929, 33 %-ный раствор.

Краситель лейкокристаллический фиолетовый ($\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{N}_3$).

Пероксидаза (лиофилизированный порошок) по ТУ 6-09-10-850.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Кислота соляная, х.ч., по ГОСТ 3118.

Кислота уксусная, фиксанал по ТУ 6-09-2540-72.

Натрий уксуснокислый 3-водный (ацетат натрия), ч.д.а., по ГОСТ 199.

Примечание — Допускается применение реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, с квалификацией чистоты не ниже указанной.

6 Требования безопасности

6.1 Пероксид водорода в пробах природных вод анализируется с соблюдением требований безопасности, установленных в [1].

6.2 При проведении работ по отбору проб следует руководствоваться требованиями безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007.

Эксплуатация спектрофотометра и проведение измерений требует соблюдения правил электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и инструкцией по эксплуатации прибора.

7 Требования к квалификации персонала

7.1 К приготовлению градуировочных растворов допускаются лица, имеющие квалификацию химика, инженера или техника-химика и опыт работы в химической лаборатории.

7.2 К выполнению измерений допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже инженера-химика или химика, прошедшие соответствующие курсы обучения и стажировку в лабораториях, аккредитованных на выполнение анализов с применением данной методики.

7.3 Весь персонал должен пройти проверку знаний по технике безопасности, в том числе при работе в химической лаборатории, включая общие правила работы с едкими и токсичными веществами, правила пожарной безопасности и промышленной санитарии.

8 Условия выполнения измерений

8.1 Отбор проб, хранение и обращение с ними

8.1.1 Отбор и хранение проб выполняют в соответствии с ГОСТ Р 51592. Объем отбираемой пробы должен составлять не менее 1000 см³.

8.1.2 Пробу (исходную) отбирают в чистую склянку из темного стекла. Склянку с пробой воды снабжают этикеткой, на которой указывают номер и вид пробы, дату и место отбора.

8.1.3 Отобранную в точке отбора исходную пробу воды разделяют в лаборатории на параллельные пробы приблизительно одинакового объема (например, на две пробы приблизительно по 500 см³ или на большее количество – k проб, которые в дальнейшем считают параллельными пробами).

8.1.4 Пробы можно хранить до 3 сут при температуре от 0 °C до 5 °C.

8.1.5 Подготовку проб и приготовление растворов проводят в вытяжном шкафу при температуре окружающего воздуха 18 °C – 22 °C.

8.1.6 Подготовленные пробы перед проведением обработки выдерживают не менее 1 ч при температуре окружающего воздуха 18 °C – 22 °C, после чего фильтруют.

8.2 Подготовка к выполнению измерений

8.2.1 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия: температура окружающего воздуха $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$; атмосферное давление 84,0 – 106,7 кПа (630 – 800 мм рт.ст.); относительная влажность воздуха ниже 85 % при 25 °C; напряжение в сети питания переменного тока $(220 \pm 22) \text{ В}$; концентрации мешающих определению и агрессивных компонентов в воздухе не должны превышать предельно допустимых концентраций для воздуха рабочей зоны.

8.2.2 Подготовка посуды

Стеклянную посуду перед употреблением тщательно моют горячей водой с содой, ополаскивают водопроводной, а затем дистиллированной водой.

8.2.3 Приготовление растворов

8.2.3.1 Основной раствор пероксида водорода (раствор I) 0,005 моль/дм³ 0,5 см³ концентрированного раствора пероксида водорода разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе на 1000 см³. Раствор хранят при температуре 3 °C – 5 °C в течение одного месяца.

П р и м е ч а н и е – Содержание пероксида водорода в исходном растворе определяют спектрофотометрически. К 0,5 см³ исходного раствора добавляют 9,5 см³ дистиллированной воды и измеряют оптическую плотность полученного раствора при 300 нм в кювете толщиной 1,0 см по отношению к дистиллированной воде (D_{300}). Исходную концентрацию пероксида водорода ($C_{\text{исх}}$, моль/дм³) определяют по формуле $C_{\text{исх}} = 20 D_{300}$.

8.2.3.2 Рабочий раствор пероксида водорода (раствор II) $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³

0,5 см³ раствора I разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе на 250 см³. Готовят непосредственно перед анализом.

8.2.3.3 Ацетатный буферный раствор 0,1 моль/дм³, pH 4,5

В мерную колбу вместимостью 500 см³ помещают 177 см³ раствора ацетата натрия (концентрация 0,1 моль/дм³ или 13,7 г/дм³) и доводят до метки раствором уксусной кислоты (концентрация 0,1 моль/дм³), приготовленным из фиксанала. Буферный раствор хранят при комнатной температуре в течение недели.

8.2.3.4 Раствор красителя лейкокристаллического фиолетового

50 мг красителя переносят в мерную колбу на 100 см³, добавляют 1,1 мл концентрированной соляной кислоты и доводят объем до 100 см³ дистиллированной водой. Раствор хранят при температуре 3 °C – 5 °C.

8.2.3.5 Раствор пероксидазы 0,04 %

10 мг пероксидазы растворяют в 25 см³ ацетатного буферного раствора (см. 8.2.3.3). Раствор можно хранить в течение двух недель при температуре 3 °C – 5 °C.

8.2.3.6 Градуировочные растворы

Градуировочные растворы готовят непосредственно перед каждой серией анализов в пробирках вместимостью 10 см³ (под серией понимают измерения, выполненные в течение одного рабочего дня). В пронумерованные пробирки помещают по 5 см³ дистиллированной воды (V_1), добавляют по 1 см³ ацетатного буферного раствора pH 4,5 ($V_{\text{буф}}$), по 0,2 см³ раствора красителя лейкокристаллического фиолетового ($V_{\text{кр}}$) и определенный объем (см. таблицу 1) рабочего раствора пероксида водорода (раствор II, $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³). Добавляют по 0,2 см³ раствора пероксидазы ($V_{\text{ферм}}$) и доводят до 10 см³ дистиллированной водой (V_2). Фотометрируют через 15 мин.

В таблице 1 указаны данные для приготовления градуировочных растворов с заданным значением массовой концентрации определяемого вещества. Указанные в таблице аликвоты отбирают соответствующими пипетками по 5.1. Время хранения градуировочных растворов не может превышать одного дня.

Т а б л и ц а 1 – Характеристика градуировочных растворов

№	V_1 , см ³	V_2 , см ³	$V_{\text{буф}}$, см ³	$V_{\text{кр}}$, см ³	$V_{\text{ферм}}$, см ³	$V_{\text{р-ра II}}$, см ³	$C(\text{H}_2\text{O}_2)$, мкмоль/дм ³	$C(\text{H}_2\text{O}_2)$, мг/дм ³
	5,0	3,6	1,0	0,2	0,2	0,00	0,0	0,0
	5,0	3,4	1,0	0,2	0,2	0,2	0,2	6,8
	5,0	3,2	1,0	0,2	0,2	0,4	0,4	13,6
	5,0	3,0	1,0	0,2	0,2	0,6	0,6	20,4
	5,0	2,8	1,0	0,2	0,2	0,8	0,8	27,2
	5,0	2,6	1,0	0,2	0,2	1,0	1,0	34,0
	5,0	2,1	1,0	0,2	0,2	1,5	1,5	51,0
	5,0	1,6	1,0	0,2	0,2	2,0	2,0	68,0
	5,0	1,1	1,0	0,2	0,2	2,5	2,5	85,0
	5,0	0,6	1,0	0,2	0,2	3,0	3,0	102,0

Относительная погрешность приготовления градуировочных растворов не превышает $\pm 4\%$.

8.2.4 Подготовка спектрофотометра (колориметра) к работе

Включают и настраивают спектрофотометр (колориметр) в соответствии с инструкцией по эксплуатации и описанием, прилагаемым к прибору. Кюветы перед измерением промывают несколько раз дистиллированной водой.

8.2.5 Проведение градуировки

Приготовленные градуировочные растворы фотометрируют в последовательности 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, измеряя оптическую плотность при 591 нм относительно раствора 0. Толщина поглощающего слоя 1,0 см.

Проводят три параллельных измерения для каждого раствора, заливая в кюветы новые порции раствора. Вычисляют средние значения оптической плотности каждого раствора как среднее арифметическое результатов трех измерений.

Результаты параллельных измерений оптической плотности признают приемлемыми при выполнении для каждого раствора условия

$$\frac{D_{\text{max}} - D_{\text{min}}}{D} \cdot 100 \leq K_D, \quad (1)$$

где D_{max} , D_{min} и D – наибольшее, наименьшее и среднее значения оптической плотности раствора соответственно;

K_D – норматив (соответствующий вероятности $P=0,95$), %;

$K_D = 10\%$.

При невыполнении этого условия необходимо выявить причины низкой сходимости результатов измерений, устранить их, после чего повторить измерения.

Далее при компьютерной обработке результатов измерений проводят вычисление коэффициентов линейной регрессии для определения градуировочной зависимости для данного

диапазона вида $D = a \times C + b$, где a и b – эмпирические коэффициенты. Коэффициенты a и b определяют по следующим формулам:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i) (D_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n D_i)}{\sum_{i=1}^n (C_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i)^2}, \quad (2)$$

$$b = \sum_{i=1}^n D_i - a \sum_{i=1}^n C_i \quad (3)$$

где D_i – среднее значение оптической плотности для i -го градуировочного раствора;

C_i – массовая концентрация определяемого вещества в i -м градуировочном растворе согласно таблице 1;

n – количество градуировочных растворов.

Коэффициенты a и b и статистические характеристики могут быть определены с помощью специального или стандартного программного обеспечения. В условиях автоматической обработки данных с помощью приборного программного обеспечения градуировочная зависимость может быть определена и другими статистическими и математическими методами.

Градуировочную зависимость признают приемлемой при выполнении условия

$$\frac{|D_i - D_i^{pac}|}{D_i^{pac}} \cdot 100 \leq B, \quad (4)$$

где D_i^{pac} – величина оптической плотности, полученная расчетным путем по градуировочной характеристике, исходя из известного значения массовой концентрации определяемого вещества в i -м градуировочном растворе C_i , мг/дм³; $B = 8\%$.

9 Выполнение измерений

9.1 В две пробирки вместимостью 10 см³ помещают по 5 см³ пробы воды, добавляют в каждую пробирку по 1 см³ ацетатного буферного раствора pH 4,5 и по 0,2 см³ раствора красителя лейкокристаллического фиолетового. В одну из пробирок добавляют 0,2 см³ раствора пероксидазы, затем дистиллированной водой доводят объемы растворов в пробирках до 10 см³. Через 15 мин растворы фотометрируют при 591 нм.

Параллельная проба (без фермента) необходима для определения эквивалентной концентрации окислителей, способных вступать во взаимодействие с красителем в отсутствие пероксидазы.

9.2 Измеряют значения оптической плотности, как и в случае проведения градуировки, при 591 нм относительно раствора сравнения, состав которого приведен в таблице 1 (раствор № 0). Оптическую плотность каждого раствора измеряют три раза, вычисляют среднее арифметическое значение оптической плотности для каждого из анализируемых растворов (D_1 и D_2). Результаты трех измерений оптической плотности признают приемлемыми при выполнении условия (1).

При каждом анализе проводят измерения массовой концентрации по двум (или трем) параллельно отобраным пробам. При выполнении серии анализов (более 10 – 20 проб) проводят процедуру рандомизации: очередность анализа проб определяют с помощью ряда случайных чисел таким образом, чтобы параллельные пробы анализировались в разное время и в разной последовательности.

10 Обработка результатов измерений

Из среднего значения оптической плотности раствора, анализируемого на содержание пероксида водорода (D_1), вычитают значение оптической плотности (D_2) параллельной пробы, в которую не добавляли пероксидазу.

По градуировочной зависимости для значения $D = (D_1 - D_2)$ находят массовую концентрацию пероксида водорода в каждой (ниже j -й) пробе, мкг/дм³, используя формулу:

$$C = \frac{D-b}{a} . \quad (5)$$

Для определения содержания других окислителей (кроме H_2O_2) по формуле (5) подставляют значение $D = D_2$ (оптическая плотность раствора, в которую пероксидаза не была добавлена).

Вычисляют среднее значение массовой концентрации определяемого вещества для k параллельно отобранных и проанализированных проб воды:

$$\bar{C} = \frac{\sum_{j=1}^k C_j}{k} . \quad (6)$$

Результаты измерений C_j признают приемлемыми при выполнении условия

$$\frac{C_j^{\max} - C_j^{\min}}{\bar{C}} \times 100 \leq d_n , \quad (7)$$

где $C_j^{\max}$ и $C_j^{\min}$ – максимальное и минимальное значение массовой концентрации определяемого вещества (пероксид водорода) в k параллельно отобранных пробах воды, мкг/дм^3 ;

d_n – норматив (соответствующий вероятности $P=0,95$), %.

Для двух проб $d_n = 12$ %; для трех – $d_n = 15$ %.

11 Оформление результатов измерений

Результат измерения массовой концентрации определяемого вещества представляют в следующем виде:

$$(\bar{C} \pm 0,20 \times \bar{C}) \text{ мкг/дм}^3 . \quad (8)$$

12 Контроль погрешности измерений

Контроль проводят в целях оценки возможности применения данной методики для вод, ранее не подвергавшихся анализу, а также при сомнении в результатах измерений.

Для контроля отбирают удвоенное количество воды (четыре пробы). Две пробы анализируют согласно разделам 9 – 11, получая результат измерений $\bar{C}$. В две другие пробы добавляют раствор пероксида водорода, формируя добавки D , мкг/дм^3 , размер которых должен быть в интервале $(0,8 - 1,2) \bar{C}$. Получают результат измерений для проб с добавкой $\bar{C}_D$.

Результат контроля признается удовлетворительным (для $P=0,90$) при выполнении условия

$$100 |\bar{C}_D - \bar{C} - D| / D \leq R , \quad (9)$$

$$R = 18 \% .$$

Библиография

[1] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета (Л.: Гидрометеиздат, 1983).

УДК 661.7:006.86:547.626

МКС 13.040

Ключевые слова: пероксид водорода, вода, спектрофотометр

Подписано в печать 01.04.2014. Формат 60x84^{1/8}.
Усл. печ. л. 1,40. Тираж 31 экз. Зак. 1325.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru