

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и
мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
"ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ"

РУКОВОДСТВО ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД СУШИ

Часть 1

Под редакцией канд.хим.наук Л.В. Боевой

Том I

Ростов-на-Дону 2009

УДК 543.31 :543.38
ББК

Рецензент: зав.лабораторией методов мониторинга загрязнения атмосферы Государственного учреждения "Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова", канд. хим. наук Вольберг Н.Ш.

Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши, часть 1/ Под ред. Л.В. Боевой. – Ростов-на-Дону, Изд. -2009. - 1150 с., ил.

ISBN

Руководство включает последние редакции метрологически аттестованных и утвержденных Росгидрометом методик РД 52.24...., широко используемых при проведении мониторинга состояния и загрязнения поверхностных вод суши, а также ряд общих разделов, касающихся отбора проб воды, обеспечения и оценки качества измерений, краткой характеристики свойств и поведения определяемых веществ в поверхностных водах.

Руководство предназначено для специалистов лабораторий, осуществляющих анализ поверхностных вод суши. Руководство также может использоваться в качестве методического пособия в лабораториях, осуществляющих анализ питьевых, подземных, очищенных сточных вод.

Табл. 117. Ил. 50. Библ. 72 назв.

© ГУ ГХИ, Росгидромет

Информационные данные

1. РАЗРАБОТАН Государственным учреждением «Гидрохимический институт» (ГУ ГХИ)

2. РАЗРАБОТЧИКИ:

канд. хим. наук Л.В.Боева (сборник в целом);

д-р хим.наук А.Г.Страдомская (разделы 1.1, 1.2, 1.3, 3.3, 11.1-11.5);

канд. хим. наук А.А.Назарова (разделы 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 2.3, 2.4, 2.5, 3.3, 4.1, 4.2, 4.4, 5.2, 6.1, 10.3);

канд. хим. наук Т.В. Князева (разделы 6,2, 7.1, 7.3);

канд. хим. наук Л.И. Минина (разделы 6.5, 7.4, 7.9);

Н.С. Тамбиева (разделы 6.2, 6.6, 8.2, 9.2, 14.3);

Т.С. Евдокимова (разделы 6.3, 6.5, 7.4, 7.6 - 7.9, 7.11, 8.4, 10.4);

Е.Л.Селютина (разделы 6.4, 6.6, 13.3, 14.2, 14.3);

И.А. Рязанцева (разделы 4.3, 6.5, 7.12, 8.3, 11.3 – 11.5, 12.3, 12.4);

Ю.А.Андреев (разделы 8.2, 10.3);

В.А. Волненко (раздел 8.2);

О.В Болотова (раздел 8.2).

Нормативные ссылки

В настоящем руководстве использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения.

ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений.

ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений.

ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений.

ГОСТ Р ИСО 5725-5-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения правильности стандартного метода измерений.

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

ГОСТ Р 8.563-96. ГСИ. Методики выполнения измерений.

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

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

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 21400-75. Стекло химическое лабораторное. Технические требования. Методы испытаний.

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

ГОСТ 8.315-97. ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.

ГОСТ 12.1.004-79. ССБТ. Организация обучения работающих безопасности труда. Общие положения.

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 Р 52029-2003. Вода. Единица жесткости.

ИСО 6439-90. Качество воды. Определение фенольного индекса с 4-аминоантипирином. Спектрофотометрические методы после перегонки.

а также на нормативные документы, приведенные в разделах методик «Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы» и приложениях.

Список сокращений

ПДК – предельно-допустимая концентрация
КХА – количественный химический анализ
СКО – среднее квадратичное отклонение
ОК – образцы для контроля
КВЭ – количество вещества эквивалента
МВИ – методика выполнения измерений
ААС – атомно-абсорбционная спектрофотометрия
АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия
ИВА – инверсионная вольтамперометрия
АС – аналитический сигнал
РОВ – растворенные органические вещества
ВОВ – взвешенные органические вещества
ПАУ – полициклические ароматические соединения
СПАВ – синтетические поверхностно-активные вещества
БПК – биохимическое потребление кислорода
ХПК – химическое потребление кислорода

Введение

Современная хозяйственная деятельность сопряжена с производством и применением весьма широкого круга веществ, значительная часть которых в том или ином виде попадает в окружающую среду, в том числе и природные воды. Хотя и не все из этих веществ обладают высокой токсичностью, каждое чужеродное соединение в определенной степени смещает природное равновесие, оказывая неблагоприятное воздействие на водные экосистемы. Наличие адекватного методического обеспечения, позволяющего с достаточной надежностью определять конкретные вещества на фоне сложной водной матрицы, является неотъемлемой и весьма важной частью системы мониторинга загрязнения водных объектов.

С развитием, совершенствованием системы мониторинга в целом изменяются и требования к методическому обеспечению. На протяжении многих лет развитие систем мониторинга шло по экстенсивному пути – увеличению числа контролируемых водных объектов, расширению перечня определяемых показателей. В эти годы основная задача развития методической базы заключалась в разработке новых методов определения как можно большего числа показателей, особое внимание уделялось разработке высокоинформативных методов, таких как газовая и жидкостная хроматография, атомная абсорбция, эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой, и т.п. В последние годы все большее внимание уделяется вопросам обеспечения качества анализа, совершенствованию уже существующих методик с целью повышения достоверности и сопоставимости информации о составе и степени загрязнения объектов окружающей среды.

Первое издание "Руководства по химическому анализу поверхностных вод суши" было подготовлено в 1938-1940 гг.. Как отмечено в предисловии ко второму изданию [1], целью первого сборника была "унификация приемов и методов анализа природных вод в системе Гидрометслужбы". Второе издание под названием "Химический анализ вод суши" вышло в 1954 г. После этого в виде отдельных брошюр издавались методики и инструкции, главным образом, по определению загрязняющих веществ.

В 1973 г. было выпущено третье, переработанное и дополненное издание "Руководства..." [2], в котором были опущены некоторые методы, признанные устаревшими или неэффективными, и включен ряд

методик определения загрязняющих веществ. Использование методик из этого сборника, как и последующего, было обязательным для всех лабораторий системы Гидрометслужбы. Объем этого "Руководства..." был невелик и содержал он сравнительно небольшой перечень методик – в основном определение главных ионов, соединений биогенных элементов, несколько методик определения загрязняющих веществ. Собственно и наблюдения за содержанием загрязняющих веществ в то время были относительно немногочисленны и проводились на ограниченном числе водных объектов.

Организация Общегосударственной службы наблюдений и контроля за загрязнением объектов окружающей среды (ОГСНК, в настоящее время ГСН – Государственная служба наблюдений за состоянием окружающей природной среды) и довольно бурное развитие её в первые годы после образования, включающее существенное увеличение контролируемых водных объектов, числа определяемых показателей, образование новых лабораторий, вскоре потребовало издания нового "Руководства..." [3], объем которого был значительно увеличен и включал методики определения многих загрязняющих веществ. Это "Руководство..." на момент издания вполне отвечало задачам, стоящим перед ОГСНК, уровень включенных в него методик соответствовал мировому. Так, впервые в этом сборнике появились методы газовой хроматографии, атомно-абсорбционной спектрофотометрии. "Руководство..." выпуска 1977 г. стало основой методического обеспечения как для лабораторий Гидрометслужбы (Госкомгидромета с 1978 г.), так и лабораторий других ведомств на довольно длительный период, хотя за это время разрабатывались и новые методики, внедрявшиеся в лабораториях взамен или наряду с методиками, имевшимися в этом "Руководстве...". Значительная часть методик из этого сборника в несколько переработанном (усовершенствованном) виде используется и в настоящее время.

В середине 80-х наступил очередной этап совершенствования методической базы системы мониторинга окружающей среды – были начаты работы по метрологической аттестации, в результате которой были определены реально достижимые характеристики методик (воспроизводимость, правильность, точность). Проведенная оценка метрологических характеристик методик позволила также уточнить область применения методик – диапазон определяемых концентраций, мешающие влияния сопутствующих веществ. Переработанные Гидрохимическим институтом метрологически аттестованные методики

издавались с 1984 по 1994 годы под шифром РД 52.24... отдельными брошюрами.

Более кардинальная переработка действующих методик была проведена в 1994-1995 гг. В некоторых случаях в методики были внесены существенные коррективы текста, в основном касающиеся мешающих влияний и способов их устранения, требований к консервации и хранению проб, а также уточнения некоторых операций, недостаточно четко изложенных в предыдущих редакциях методик. Новые редакции методик были зарегистрированы под шифром РД 52.24....95 и действовали до 2005-2007 гг. Особенно важным в этих редакциях методик является то, что в них были введены процедуры оперативного контроля погрешности, алгоритмы которых позволяют не только обнаружить ошибки оператора, непригодность или загрязнение реактивов, но и оценить применимость методики для анализа данного типа воды. Разумеется, в это время не только совершенствовались существующие методики, но и разрабатывались новые с учетом всех современных требований к методическому обеспечению системы мониторинга объектов окружающей среды. Некоторые методики были признаны неудовлетворительными по той или иной причине и исключены из практики лабораторий.

Последний пересмотр методик (2004-2007 гг.) был обусловлен двумя причинами. Первая – накопленный за прошедшие годы опыт использования методик в практической работе лабораторий, выявленные за это время недостатки потребовали внесения соответствующих исправлений или дополнений в тексты методик, переаттестации некоторых из них. Вторая причина – введение международных стандартов серии ИСО 5725 в качестве национальных стандартов ГОСТ Р 5725, ч. 1-6, а также разработка нового ГОСТ Р 8.563, что вызвало необходимость переработки всей нормативно-методической базы в области мониторинга состояния поверхностных вод суши с целью приведения ее в соответствие с указанными стандартами. В настоящем издании "Руководства" помещены последние редакции РД 52.24.....

1. Отбор, предварительная обработка, хранение проб

1.1. Выбор места, времени и частоты отбора проб

Отбор проб является одной из наиболее ответственных стадий получения гидрохимической информации, определяющей, в конечном счете, адекватность этой информации реальному состоянию водных объектов. Именно на этой стадии возможно формирование существенных погрешностей, исправить которые в дальнейшем невозможно. Причины возникновения их многочисленны и разнообразны: недостаточная репрезентативность проб; несоблюдение правил и техники отбора; изменение химического состава отобранных проб воды в промежутке между моментом их отбора и анализом. Сложность и многоаспектность проблемы отбора проб в зависимости от целей исследования не позволяют дать здесь исчерпывающие рекомендации по проведению этого важного этапа гидрохимических исследований. Поэтому ниже приводятся лишь общие представления о выборе места, времени и способа отбора проб и их предварительной подготовки, обеспечивающие репрезентативность отобранной пробы и адекватность состава отобранной пробы составу пробы, поступившей на анализ.

Более детально вопросы организации и проведения отбора проб поверхностных вод суши рассматриваются в соответствующих нормативных документах: ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ Р 51592, ГОСТ 17.1.5.04, [4], [5].

При выборе местоположения пунктов (станций) наблюдений, обеспечивающего отбор репрезентативных проб, т.е. проб по химическому составу в наибольшей степени соответствующих данному участку водного объекта, необходимо провести предварительные исследования. Эти исследования должны включать как сбор информации обо всех факторах, влияющих на качество воды (наличие населенных пунктов, сельскохозяйственных и промышленных производств, выпусков сточных вод, водозаборов, сведения о географии, топографии, климате, гидрологии и гидрогеологии), так и экспериментальные исследования, включающие определение основных параметров, а также ряда загрязняющих веществ, присутствие которых возможно в значительных концентрациях. Исследования должны быть проведены по

возможности на всей акватории данного водного объекта, а не только в местах предполагаемого размещения пунктов наблюдений.

Расположение пунктов наблюдений на водном объекте устанавливается с учетом существующего использования реки для нужд различных водопользователей. Одновременно следует учитывать доступность места отбора при любых погодных условиях, удаленность от лаборатории, производящей анализ, трудоемкость отбора и его стоимость.

Качество воды в различных водных объектах редко бывает постоянным во времени, как правило, оно подвержено изменениям, которые могут быть вызваны естественными причинами или являться результатом деятельности человека; они могут носить циклический или случайный характер. При этом изменения величин ряда параметров могут быть взаимосвязаны, другие же могут изменяться независимо.

Случайные изменения обусловлены нерегулярными причинами и предсказать их зачастую невозможно. Они могут быть результатом аварий, утечек, стихийных природных явлений и пр.

Циклические ежегодные изменения могут определяться режимами выпадения дождей, таянием снегов или сезонными изменениями температуры. Сезонный рост и отмирание растительности также являются причиной циклических изменений в составе воды, при этом скорости процессов самоочищения и нитрификации в значительной степени зависят от температуры.

Наблюдаются также и суточные циклы естественного происхождения, связанные с процессом фотосинтеза, от них зависит рН воды и содержание растворенного кислорода.

Промышленная, сельскохозяйственная и бытовая деятельность человека может вызвать циклические изменения, обусловленные циклами водосбросов и водозаборов.

Амплитуда колебаний параметров качества воды в водоемах и водотоках различна. Она наиболее велика в водотоках, причем тем больше, чем ближе точка отбора пробы к источнику, вызывающему изменения. Перемешивание воды по мере удаления от этого источника сглаживает неоднородности. Однако вследствие увеличения расстояния между источником, вызывающим изменения, и точкой отбора проб будет происходить не только снижение амплитуды колебаний, но и разбавление, а значения некоторых параметров уменьшатся за счет процессов самоочищения, образования отложений и адсорбции.

Это необходимо учитывать, если пункты отбора проб используются с целью контроля качества воды.

В водоемах масса воды и хорошее горизонтальное перемешивание обеспечивают незначительный водообмен вблизи места отбора проб, однако, во многих водоемах обнаружены явно выраженные сезонные изменения, обусловленные термической стратификацией, термическим перемешиванием и биологической активностью.

Непостоянство состава воды и характер его изменения должны обязательно учитываться при выборе времени и частоты отбора проб.

Если изменения носят циклический характер и отбор проб производится также циклично, то можно оценить произошедшие за цикл изменения качества воды.

Программа отбора может предусматривать случайный выбор времени отбора, но в этом случае следует отбирать пробы более или менее равномерно в течение года причем, чем больше будет отобрано проб, тем более адекватной будет оценка качества воды. Однако при этом возрастает и стоимость работ. В итоге должен быть выбран вариант минимальной достаточности, чтобы с одной стороны получить достоверную информацию, а с другой – насколько возможно сократить расходы на ее получение.

Выбор частоты наблюдений целесообразно проводить на основании предварительных исследований, включающих на первом этапе сбор информации обо всех влияющих на качество воды факторах, а также о требованиях, предъявляемых к качеству воды в данном месте. Если собранных данных недостаточно, проводят исследование, полная схема которого выглядит следующим образом:

- 1) еженедельный отбор проб в течение года;
- 2) ежедневный отбор проб непрерывно в течение 1 недели каждую 13-ю неделю (4 периода отбора в течение года);
- 3) отбор проб каждый час в течение 1 суток с периодичностью 13 недель (4 периода в течение года, 24 пробы за период);
- 4) отбор проб каждые 4 часа в течение 1 недели с периодичностью 13 недель (42 пробы за период).

Используя указанную выше схему, приспособленную к местным условиям, можно получить разнообразные статистические характеристики годовых, квартальных, ежедневных и месячных распределений. Данные варианты исследования рекомендуются для рек, которые подвержены наибольшим изменениям.

Для озер рекомендуются следующие варианты предварительного исследования: 5 последовательных дней в самое теплое время года, 5 последовательных дней каждые 13 недель.

Информация, полученная при предварительном исследовании, позволит выбрать обоснованные временные интервалы для формирования долгосрочных программ наблюдений.

Если описанные выше варианты предварительного исследования по той или иной причине реализовать сложно, можно принять для первого года наблюдений следующую частоту отбора проб: для рек – каждые 2 недели; для озер – каждые 2 месяца.

Пробы воды из открытых водоемов и водотоков обязательно следует отбирать в поверхностном слое (20-50 см от поверхности воды), кроме того, на водных объектах с достаточной глубиной следует отбирать пробы в придонном слое (приблизительно 50 см от дна). Вначале следует отбирать пробу из поверхностного горизонта, а затем – более глубоких слоев.

Если по тем или иным причинам отбор проб в водотоке на нескольких вертикалях невозможен или нецелесообразен, следует отбирать поверхностную пробу на стрежне потока или на середине реки. Такая проба обычно в наибольшей степени характеризует состав воды водного объекта в данном пункте. При отборе проб в глубоководных объектах необходимо учитывать термальную стратификацию. В таких водоемах (озера, водохранилища) проводят отбор проб по глубинам на выбранных горизонтах (обычно 0,5; 2; 5; 10 м и т.д.).

1.2. Виды проб

В зависимости от программы исследований пробы могут быть разовыми (нерегулярными) и серийными (регулярными). Разовые пробы, как правило, отбирают при проведении рекогносцировочных обследований до внедрения программы систематического отбора проб. Серийные пробы, которые отбираются в установленной пространственно-временной взаимосвязи, позволяют получать более надежную и полную информацию о состоянии водных объектов.

При проведении исследований отбирают простые (точечные, единичные, разовые) и смешанные (объединенные, составные средние) пробы.

Точечную пробу получают при однократном отборе требуемого количества воды. Эта проба характеризует состав и свойства воды в

конкретном месте водного объекта в данный момент времени. Смешанная проба состоит из серии точечных проб, отобранных по пространственному или временному принципам, и характеризует среднее содержание определяемых компонентов и свойств за определенный период времени или для рассматриваемого участка водного объекта. Для корректного отбора смешанных проб необходимо располагать сведениями о возможном распределении и изменении измеряемых параметров водных масс, а также о свойствах (устойчивости) компонентов, которые предполагается определять в данной пробе.

Смешанная проба тем точнее, чем меньше интервалы между отдельно взятыми составляющими её пробами; наилучший результат можно получить при автоматизированном непрерывном отборе проб. Не рекомендуется отбирать смешанную пробу за период более суток. Смешанную пробу не следует применять для определения компонентов и характеристик воды, легко подвергающихся изменениям (растворенные газы, рН и т.д.).

Общий объем проб в зависимости от задач исследования может колебаться от 1-2 до 15-20 дм³ и более. Пробы для определения ряда веществ (например, кислорода, сероводорода, нефтепродуктов, тяжелых металлов и др.) отбирают в отдельную посуду, пробы для определения ряда компонентов можно группировать по способам консервации и хранения.

1.3. Способы отбора проб и используемые технические средства

Выбор технических средств и способа отбора проб определяется местными условиями. При этом возможны ситуации, изложенные ниже.

Отбор проб с мостов. Такой отбор имеет свои плюсы и минусы. К мостам обычно имеется хороший доступ, можно точно определить место взятия пробы, контролировать точку отбора как по вертикали, так и по горизонтали, можно безопасно производить отбор проб при любых погодных условиях и при любом состоянии потока. Неудобства связаны с движением дорожного транспорта, а также судов по реке, кроме того, сложно производить отбор с больших глубин.

Отбор проб с судов. Отбор проб с судов (катеров, лодок) является оптимальной формой отбора проб, поскольку может быть осуществлен в любой точке продольного или поперечного сечения реки или

водоема. Но при этом необходима точная привязка точки отбора проб к наземным ориентирам. Кроме того, необходимо следить, чтобы судно не нарушило донные отложения и они не попали в пробу, а также за тем, чтобы отбор проб производился с передней части судна против течения реки или против ветра при отборе на водоемах. Отбор проб с судна невозможен в период ледостава и ледохода. В период устойчивого ледостава отбор проб проводят со льда через пробуренные лунки (скважины).

Во избежание загрязнения проб нефтепродуктами, металлами и другими распространенными веществами при отборе с катеров и моторных лодок моторист не должен контактировать с пробоотборными и фильтровальными устройствами и контейнерами для хранения проб. Это же относится и к водителям автомашин, на которых осуществляется выезд на отбор проб, либо их доставка. В случае же крайней необходимости перед отбором и предварительной обработкой проб они должны надеть чистые одноразовые резиновые перчатки.

Отбор проб в районе брода. При отборе проб в узких и мелких водотоках неизбежно нарушаются придонные слои вод. Поэтому оператор должен входить в воду ниже по течению от места отбора и отбирать пробу перед собой, развернувшись против течения.

Отбор проб с берега. Эту форму отбора проб следует применять только при отсутствии других возможностей. Пробу предпочтительно отбирать в местах с быстрым течением или с внешнего берега излучины реки, где обычно она глубокая и быстрая. По возможности место отбора следует оборудовать мостками.

Отбор проб с использованием канатных (люлечных) переправ. Для отбора проб могут быть приспособлены канатные (люлечные) переправы, с помощью которых осуществляют измерения скорости потока. Их применяют на малых реках с высокой скоростью потока.

Отбор проб с вертолета. Преимуществом отбора проб с вертолета является возможность взятия пробы из любой точки реки или озера, в том числе в труднодоступных районах, до которых трудно или невозможно добраться наземным или водным транспортом. С вертолета также можно отбирать пробы в период ледохода на крупных реках. Недостатком такого отбора является высокая стоимость работ.

Пробы из поверхностного слоя (горизонта) воды обычно отбирают открытыми емкостями: эмалированными ведром, кружкой и т.д., не допуская попадания в них плавающих на поверхности предметов, поверхностной пленки, хотя можно использовать и батометры раз-

личных конструкций. Если существует опасность попадания в пробу загрязнений с поверхности воды, использование батометров является обязательным. Допускается отбор проб непосредственно в сосуды для хранения проб (например, для определения кислорода, сероводорода, нефтепродуктов, летучих соединений). Для отбора проб с глубинных горизонтов применяют только батометры. Обычно к батометрам крепятся специальные термометры для одновременного измерения температуры воды в точке отбора.

Батометры должны удовлетворять следующим основным требованиям:

- вода, проходящая сквозь батометр, не должна задерживаться внутри;
- батометр должен плотно закрываться, чтобы проба воды внутри сосуда не имела сообщения с водой снаружи;
- материал, из которого изготовлен батометр, должен быть химически стойким и исключать возможность изменения состава отобранной пробы за время её нахождения в сосуде;
- составные части батометра должны легко очищаться.

Батометры изготавливают разной конфигурации – вертикальной и горизонтальной. Последние удобны при отборе проб из мелководных объектов, из придонного горизонта. В настоящее время существуют батометры с автоматическим управлением, что позволяет отбирать пробы как в определенной точке, так и смешанные по вертикали или горизонтали.

Идеальным материалом для батометров является тефлон, который химически инертен и в то же время не склонен сорбировать на поверхности вещества из объема пробы. Батометр может быть изготовлен практически целиком из тефлона, либо иметь металлический корпус с тефлоновым вкладышем внутри (такой вкладыш может быть сменным, одноразовым). Для большинства определяемых в воде веществ вполне подходят также стеклянные батометры, например, давно использующиеся батометры Молчанова, Рутнера и др. Они также характеризуются невысокой адсорбционной способностью и достаточной инертностью. При кратковременном пребывании пробы внутри такого батометра, как правило, загрязнения пробы не происходит. При отборе проб для определения солевого состава, соединений азота, некоторых металлов допустимо использовать емкости из неокрашенного полипропилена.

Отобранную батометром воду обычно переливают в сосуды для хранения с помощью пластикового шланга, который опускают на дно

сосуда. Для определения некоторых веществ необходимо исключить соприкосновение пробы с атмосферным воздухом. В этом случае при заполнении можно применять специальную насадку – пробку с двумя трубками, одна из которых доходит до дна сосуда. Из открытых емкостей пробы либо разливают по сосудам для хранения, либо отбирают с помощью сифона, если необходимо предотвратить соприкосновение пробы с атмосферным воздухом.

При отборе аликвот пробы из пробоотборного устройства следует придерживаться определенной последовательности:

- отбирают и фиксируют пробу для определения растворенного кислорода;
- заполняют склянки для определения сероводорода и сульфидов, диоксида углерода или карбонатов;
- фиксируют или консервируют пробу для определения сероводорода и сульфидов;
- выполняют измерения рН, диоксида углерода или карбонатов;
- определяют вкус, цвет и запах воды, при возможности – прозрачность;
- наполняют водой посуду для определения других показателей в соответствии с программой наблюдений.

Прозрачность по диску и температуру воды обычно определяют до отбора пробы с поверхности, но температуру можно измерять и одновременно с отбором, либо в уже отобранной пробе.

1.4. Фильтрация, консервирование и хранение проб

Под действием физических, химических и биологических процессов в отобранной пробе происходят значительные изменения в составе воды. В результате имеет место исчезновение одних и продуцирование других компонентов, в частности изменение содержания растворенного кислорода, диоксида углерода, соединений азота, фосфора, кремния под действием бактерий, водорослей и других водных организмов; окисление, сорбция, осаждение (главным образом органических веществ и тяжелых металлов), испарение летучих органических веществ, деполимеризация биополимеров и т.д.

Скорость и направленность этих процессов зависят от многих причин (температура воды в момент отбора, сезон года, воздействие солнечного света, тип воды, природа исследуемого компонента, материал сосуда, интенсивность перемешивания, и др.), поэтому весьма

важно предусмотреть все меры, позволяющие свести к минимуму скорости процессов, изменяющих первоначальный химический состав проб воды. В любом случае выполнять анализ проб следует как можно быстрее после их отбора.

Несмотря на многочисленные исследования, проведенные в этом направлении, не существует универсальных рекомендаций, которые бы охватили все случаи и аспекты и не имели исключений. Бесспорным является факт, что хранение проб в течение длительного времени возможно лишь для весьма ограниченного числа компонентов. Существуют показатели, определение которых должно выполняться либо немедленно, либо в течение первых двух – трех часов после отбора проб (анализ "первого дня").

Ниже приведены общие, обычно применяемые приемы, способствующие предохранению проб после их отбора.

Для определения растворенных веществ пробу воды на месте отбора необходимо профильтровать через мембранные фильтры с размером пор 0,45 мкм, иногда допускается фильтрование через бумажные фильтры. Преимуществом фильтрования через мембранные фильтры является удаление при этом значительной части микроорганизмов, фитопланктона, что способствует более длительной сохранности проб, прежде всего предназначенных для определения соединений биогенных элементов. Фильтры перед употреблением должны быть тщательно промыты.

Во многих случаях (определение пестицидов, нефтепродуктов, полициклических ароматических углеводородов и т.д.) необходимо анализировать нефильтрованные пробы. Для веществ, выделяемых из воды экстракцией, лучше всего выполнять эту операцию на месте отбора проб и транспортировать в лабораторию экстракты, которые хранятся значительно дольше.

Одним из эффективных и широко применяемых способов сохранения проб является их охлаждение и замораживание. Охлаждение рекомендуется проводить до температуры 2-5 °С, хранить пробы в темноте. Этот способ, однако, эффективен лишь в течение относительно короткого промежутка времени. Глубокое замораживание проб (от -20 °С до -40 °С) позволяет увеличить период хранения, однако требует соблюдения определенных правил при проведении процесса замораживания и последующего оттаивания проб. Для некоторых компонентов (например, для летучих соединений) этот способ предохранения неприемлем.

Чаще всего для предохранения проб применяют их консервирование. Однако следует помнить, что законсервированные пробы должны быть проанализированы в возможно короткий срок. Универсального консервирующего вещества не существует. Чаще всего, для этой цели используют кислоты, щелочи или органические растворители, применяемые в дальнейшем в качестве экстрагентов. Эффективным консервантом является хлорид ртути (HgCl_2), однако из-за токсичности его следует избегать. При использовании консервантов рекомендуется проведение холостого определения (дистиллированной воды с консервантом). Объем консервантов должен учитываться при расчёте концентраций определяемого компонента в пробе. Чтобы уменьшить разведение пробы следует использовать концентрированные растворы консервантов. При определении микро- и субмикрокомпонентов (например, тяжелых металлов), когда чистота консерванта имеет принципиальное значение, остаток консерванта или его часть следует доставлять в лабораторию вместе с законсервированными им пробами.

В каждом конкретном случае способ консервирования должен согласовываться с используемым далее методом анализа. Общие рекомендации по консервации и хранению проб приведены в таблице 1.1. В некоторых случаях сразу после отбора проводят фиксацию определяемого компонента с последующим окончанием анализа в стационарной лаборатории.

Контейнеры, используемые для хранения проб, выбирают с учётом их соответствия определяемым веществам (в частности, исключения возможности загрязнения проб определяемым веществом, либо потерь последнего за счет сорбции стенками сосуда). Контейнеры должны обеспечивать возможность их очистки и повторного использования, должны быть прочными, легко закрываться и повторно открываться, и т.д. Рекомендации по типу используемого материала контейнеров также приведены в таблице 1.1.

Подготовку (очистку) контейнеров проводят в зависимости от определяемых показателей с использованием кислот, щелочей, хромовой смеси, моющих средств, растворителей. Перед заполнением отобранной водой их, как правило, 2-3 раза этой водой ополаскивают.

Таблица 1.1

Рекомендуемые условия и сроки хранения проб воды

Показатели	Материал контейнера ¹⁾	Фильтрация проб	Способ и условия хранения	Рекомендуемое время хранения	Примечания
Температура					Измерения выполняют непосредственно в водном объекте, или в сосуде вместимостью не менее 1 дм ³ немедленно после отбора
Запах	С	Не фильтровать	Заполнить склянку, вместимостью не менее 500 см ³ , до краёв и герметично закрыть	6 ч	
Прозрачность	С, П	Не фильтровать		1 сут.	
Водородный показатель (рН)	П	Не фильтровать	Не консервировать	2 ч	Рекомендуется произвести анализ на месте отбора проб
Окислительно-восстановительный потенциал	С	Не фильтровать			Измерения выполняют непосредственно в водном объекте или в проточной ячейке немедленно после отбора
Электропроводность	П			1 сут.	
Цветность	С, П	Фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм или бумажный фильтр «синяя лента»	1. Без консервирования и охлаждения 2. Охладить до 10 °С	6 ч 3 сут.	

Показатели	Материал контейнера ¹⁾	Фильтрование проб	Способ и условия хранения	Рекомендуемое время хранения	Примечания
Взвешенные вещества, общее содержание примесей, сухой остаток	С, П		Охладить до 3-6 °С	7 сут.	Определение лучше проводить сразу после отбора
Растворённый кислород	С	Не фильтровать, взбалтывать и перемешивать пробы перед отбором аликвоты недопустимо	Зафиксированные пробы хранить в тёмном месте	1 сут.	Фиксация кислорода немедленно после отбора
Карбонаты, диоксид углерода	С	Не фильтровать			Измерения выполняют сразу после отбора
Калий	С, П	Фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм	Охладить до 3-6 °С	2 нед.	
Натрий	П	При необходимости фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм или бумажный фильтр «синяя лента»	Не консервировать	От 1 до 6 мес. в зависимости от концентрации	
Жесткость, кальций, магний	С, П	То же	Не консервировать	То же	
Гидрокарбонаты, щелочность	С, П	«-»	Склянку заполнить до краев так, чтобы в ней не остался воздух и герметично закрыть. Хранить при: 3-6 °С выше 18 °С	3 сут. 1 сут.	При pH<8 и температуре воды в момент отбора менее 10 °С допускается хранить при 3-6 °С до 7 сут

Показатели	Материал контейнера ¹⁾	Фильтрование проб	Способ и условия хранения	Рекомендуемое время хранения	Примечания
Сульфаты	С,П	«-»	Хранить при 3-6 °С	Не более 1 мес.; (загрязненные — не более 7 сут.)	Если в воде присутствуют значительные количества других соединений минеральной или органической серы, определение необходимо выполнить в течение суток
Хлориды	С, П	«-»		От 1 до 6 мес. в зависимости от концентрации	
Алюминий	П	Для определения растворенных форм фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм	Консервировать серной или азотной кислотой до pH<2	1 мес.	
Железо общее	П	То же	Консервировать соляной или азотной кислотой до pH<2	То же	
Кадмий	П	«-»	То же	«-»	
Марганец	П	«-»	Консервировать азотной кислотой до pH<2	«-»	
Медь	П	«-»	Консервировать азотной или соляной кислотой до pH<2	«-»	
Молибден	П	«-»	То же	«-»	
Мышьяк	С, П	«-»	Консервировать соляной кислотой до pH<2	«-»	

Показатели	Материал контейнера ¹⁾	Фильтрование проб	Способ и условия хранения	Рекомендуемое время хранения	Примечания
Никель	П	«-»	Консервировать соляной или азотной кислотой до pH<2	«-»	
Ртуть	С	«-»	Консервировать раствором дихромата калия в азотной кислоте (1:1) и хранить при 3-5 °С	14 сут.	
Свинец	П	«-»	Консервировать азотной или соляной кислотой до pH<2	1 мес.	
Хром (VI)	С	Фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм или бумажный фильтр «синяя лента»	Хранить при: 18-20 °С 3-5 °С	2 ч 8 ч	
Хром общий	П	Для определения растворенных форм фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм	Консервировать серной или азотной кислотой до pH<2		
Бериллий, ванадий, кобальт, серебро	П	То же	Консервировать азотной кислотой до pH<2	1 мес.	
Нитриты	С, П	При необходимости фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм или бумажный фильтр «синяя лента»	1. Не консервировать 2. Охладить до 3-6 °С 3. Заморозить при температуре от -20 до -40 °С	2 ч. 1 сут. Длительное хранение	

Показатели	Материал контейнера ¹⁾	Фильтрование проб	Способ и условия хранения	Рекомендуемое время хранения	Примечания
Нитраты	С, П	То же	1. Не консервировать 2. Охладить до 3-6 °С 3. Заморозить при температуре от -20 до -40 °С 4. Консервировать серной кислотой до pH<2 и хранить при температуре: 18 °С и более 3-6 °С	1 сут. 3 сут. Длительное хранение 3 сут. 10 сут.	Перед выполнением измерений нейтрализовать раствором гидроксида натрия
Азот общий	С	Для определения растворенных форм фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм	1. Не консервировать 2. Заморозить при температуре от -20 до -40 °С 3. Консервировать серной кислотой до pH<2 и хранить при 3-6 °С	1 сут. Длительное хранение 5 сут.	
Аммиак и ионы аммония	С, П	Фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм или бумажный фильтр «синяя лента»	1. Не консервировать 2. Заморозить при температуре от -20 до -40 °С 3. Консервировать серной кислотой до pH<2 и хранить при 3-6 °С	6 ч Длительное хранение 3-4 сут.	
Фосфаты, полифосфаты	С (П-при консервировании пробы замораживанием)	Для определения растворенных форм фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм	1. Не консервировать 2. Заморозить при температуре от -20 до -40 °С 3. Добавить хлороформ и хранить при 3-6 °С	4 ч Длительное хранение 3 сут.	
Фосфор общий	То же	То же	1. Не консервировать 2. Заморозить при температуре от -20 до -40 °С	6-8 ч Длительное хранение	

Показатели	Материал контейнера ¹⁾	Фильтрование проб	Способ и условия хранения	Рекомендуемое время хранения	Примечания
			3.Добавить хлороформ и хранить при 3-6 °С	10 сут.	
Кремний	П	«-»	1.Не консервировать 2.Охладить и хранить при 3-6 °С. 3.Заморозить при -20 °С	1 сут. 5-7 сут. 1 мес.	Пробы после размораживания должны до анализа не менее 10 часов находиться при температуре выше 18 °С
Сероводород и сульфиды	С	Фильтрование недопустимо, взвешенные вещества удаляют осаждением с гидроксидом алюминия	1.Зафиксировать добавлением раствора N,N'-диметил-п-фенилендиамина и раствора хлорида железа (III) 2.Законсервировать растворами гидроксида натрия и ацетата кадмия	3 сут. 2 нед.	Фиксировать сероводород или консервировать пробу следует сразу после отбора
Фториды	П	При необходимости фильтровать через мембранный фильтр 0,45 мкм или бумажный фильтр «синяя лента»	Не консервировать	1 мес.	
Бораты	П	То же	То же	То же	
Цианиды	С		1.Не консервировать, хранить при 3-6 °С 2.Консервировать гидроксидом натрия и хранить при 3-6 °С	1 сут. 5 сут.	
Тиоцианаты	С		1.Не консервировать, хранить при 3-6 °С 2.Консервировать	1 сут. 5 сут.	

Показатели	Материал контейнера ¹⁾	Фильтрация проб	Способ и условия хранения	Рекомендуемое время хранения	Примечания
			гидроксидом натрия и хранить при 3-6 °С		
БПК	С		Охладить до 3-6 °С	4-6 ч	
ХПК	С		Консервировать серной кислотой до pH<1 и хранить при температуре не выше 5-6 °С	Загрязнённые – 3 сут., незагрязнённые – 5 сут.	
Нефтепродукты	С	Не фильтровать	1.Консервировать четыреххлористым углеродом или хлороформом и хранить при 3-6 °С 2.Экстрагировать четыреххлористым углеродом или хлороформом в течение 1 сут после отбора	2 нед. 1 мес.	Аликвота пробы отбирается в отдельную склянку и используется для анализа целиком
Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)	С	Не фильтровать	1.Консервировать н-гексаном и хранить при 3-6 °С 2.Экстрагировать н-гексаном в течение 1 сут после отбора и хранить при 3-6 °С	2 нед. 1 мес.	Аликвота пробы отбирается в отдельную склянку и используется для анализа целиком
Метан	С		Консервировать серной кислотой или хлоридом ртути (II) и хранить при: 4 °С 25 °С	20 сут. 15 сут.	Аликвота пробы отбирается в отдельные герметично закрытые флаконы.
Летучие ароматические углеводороды, хлорзамещенные углеводороды	С		Консервировать сульфатом натрия и хранить при: 18-20 °С 4-6 °С	10 сут. 20 сут.	То же
Ацетон	С		1.Не консервировать	6 ч	

Показатели	Материал контейнера ¹⁾	Фильтрация проб	Способ и условия хранения	Рекомендуемое время хранения	Примечания
			2.Консервировать серной кислотой до pH<2	7 сут.	
Фенолы летучие	С	Не фильтровать	1.Не консервировать 2.Охладить до 3-6 °С 3.Экстрагировать бутилацетатом и хранить экстракт в тёмном прохладном месте 4.Добавить раствор серной кислоты, сульфата меди и сульфита натрия	4 ч 1 сут. 1 мес. 2 нед.	Для определения фенолов без отгонки Для определения фенолов газохроматографическим методом
Ди- и полихлорфенолы	С	Не фильтровать	1.Добавить раствор серной кислоты, сульфата меди и сульфита натрия 2.Экстрагировать толуолом в течение 1 сут после отбора пробы и хранить экстракт в тёмном прохладном месте	3 нед. 1 мес.	
Анионные синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ)	С		1.Не консервировать 2.Консервировать хлороформом и хранить при: 3-6 °С выше 18 °С	8 ч 7 сут. 1 сут.	
Неионогенные СПАВ	С	Не фильтровать	1.Не консервировать 2.Консервировать смесью изобутанола (н-бутанола) и хлороформа 3.Экстрагировать смесью изобутанола (н-бутанола)	4 ч 10 сут. 1 мес.	

Показатели	Материал контейнера ¹⁾	Фильтрование проб	Способ и условия хранения	Рекомендуемое время хранения	Примечания
			и хлороформа, экстракт отделить от пробы воды		
α-,β-и γ-ГХЦГ, дигидрогептахлор, дикофол, 4,4'-ДДТ, 4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДД, трифлуралин, гексахлорбензол	С	Не фильтровать	1.Охладить до 5-7 °С 2.Экстрагировать н-гексаном и хранить при 5-7 °С: неочищенные экстракты очищенные	10 сут. 10 сут. 3 мес.	
Пропазин, атразин, симазин, прометрин	С		1.Не консервировать 2.Экстрагировать н-гексаном, осушить экстракты и хранить при 5-7 °С	1 сут. 3-5 сут.	
Дикотекс, 2,4-Д	С		1.Не консервировать 2.Экстрагировать н-гексаном, осушить экстракты и хранить при 5-7 °С	2 ч 3-5 сут.	
Далапон-натрий, ТЦА	С		1.Не консервировать 2.Консервировать серной кислотой до pH <5 3.Экстрагировать н-гексаном, осушить экстракты и хранить при 5-7 °С	1 сут. 10-12 сут. 1 мес.	
Пропанил, 3,4-дихлоранилин	С		1.Не консервировать 2.Консервировать серной кислотой до pH <5 и хранить при: 18-20 °С 5-7 °С 3.Экстрагировать н-гексаном, осушить экстракты и хранить при 5-7 °С	1 сут. 10 сут. 15 сут. 1 мес.	
Эптам, молинат, триаллат,	С		1.Хранить при 5-7 °С	3 сут.	

Показатели	Материал контейнера ¹⁾	Фильтрование проб	Способ и условия хранения	Рекомендуемое время хранения	Примечания
тиобенкарб			2.Экстрагировать н-гексаном, осушить экстракты и хранить при 5-7 °С	1 мес.	
Фенмедифам	С		1.Хранить при 5-7 °С 2.Экстрагировать этилацетатом, осушить экстракты и хранить при 5-7 °С	5 сут. 10 сут.	
Хлоридазон	С		1.Хранить при 5-7 °С 2.Экстрагировать хлороформом, осушить экстракты и хранить при 5-7 °С	5 сут. 10 сут.	
Метанол	С		1.Охладить до 3-6 °С. 2.Законсервировать серной кислотой до pH<2 и охладить до температуры ниже 10 °С	1 сут. 5 сут.	Рекомендуется произвести анализ не позднее 4 ч с момента отбора пробы
Формальдегид	С		1.Хранить при температуре: выше 10 °С ниже 10 °С. 3.Консервировать серной кислотой до pH<2	6 ч 2 сут. 2 нед.	
Ксантогенаты	С		1.Не консервировать 2.Хранить при 3-6 °С 3.Экстрагировать толуолом, отделить экстракты и хранить в темноте	3-4 ч 1 сут. 10 сут.	

¹⁾С — стеклянная посуда, П — пластиковая (полиэтиленовая, полипропиленовая, тефлоновая)

Более детально вопросы отбора и предварительной подготовки проб, учитывающие специфические особенности определения конкретных компонентов, представлены в соответствующих разделах руководства.

Транспортировка проб должна осуществляться в специальной таре, исключающей возможность их разлива и боя сосудов. Для этой цели обычно используются деревянные ящики с ячейками для каждой пробы и мягкий материал для прокладок. Поступившие в лабораторию пробы следует зарегистрировать в специальном документе (журнале).

1.5. Контроль качества пробоотбора

Основными факторами, влияющими на качество пробоотбора (если не рассматривать правильность выбора места и времени отбора), являются следующие:

- загрязнение пробы из-за неподготовленного оборудования для отбора и фильтрования проб, а также недостаточно чистой посуды для хранения и транспортирования проб;
- использование загрязненных консервирующих веществ, либо неправильное консервирование пробы;
- неквалифицированная работа оператора;
- несоблюдение условий и сроков хранения и транспортирования проб.

Контроль качества пробоотбора заключается, главным образом, в проведении анализа холостых полевых проб, хотя может быть использован и другой алгоритм, например для оценки потерь какого-либо компонента в процессе предварительной обработки и хранения проб. Для общей оценки качества отбора проб (посуда, фильтры, пробоотборник) отбирают холостые пробы, которые готовят следующим образом.

Пробоотборник промывают 2-3 раза дистиллированной (бидистиллированной) водой. Последней порцией заполняют склянку для отбора проб воды и далее поступают с ней как с обычной пробой. Если требуется по методике анализа, пробу фильтруют, затем добавляют консервирующие вещества, хранят, обрабатывают и анализируют как обычную пробу воды. Эту же партию дистиллированной (бидистиллированной) воды анализируют в лаборатории (лабораторная холостая проба). Сравнение результатов анализа холостой полевой про-

бы и холостой лабораторной пробы позволяет выявить загрязнения, возникшие за счет отбора, обработки и транспортирования проб. Холостую полевую пробу считают загрязненной, если содержание определяемого компонента относительно холостой лабораторной пробы превышает величину предела обнаружения используемой методики.

Для выяснения конкретного источника загрязнения (пробоотборник, посуда, консерванты, транспортирование) в случае необходимости проводят анализ отдельных холостых проб. Более подробно способы и виды контроля качества пробоотбора изложены в [6].

2. Обеспечение и оценка качества аналитических работ

2.1. Общие требования к лабораторным помещениям, средствам измерений, вспомогательному оборудованию, посуде, реактивам

Высокое качество анализа и, как следствие, достоверность получаемой информации об измеряемых величинах показателей и концентрациях компонентов в анализируемых пробах воды требуют соблюдения многих условий, среди которых – соответствие необходимым требованиям лабораторных помещений, используемых средств измерения и вспомогательного оборудования, посуды, реактивов, методов анализа и т.д. Ниже представлены некоторые общие требования, предъявляемые к этим элементам системы обеспечения качества аналитических работ.

Лабораторные помещения. При организации новой лаборатории или реконструкции существующей, прежде всего, должны быть определены задачи, которые лаборатория будет решать. Исходя из задач, формируются требования к методам анализа и средствам измерений, которыми лаборатория должна быть обеспечена. В свою очередь, перечень реализуемых методов анализа и необходимое для этого оборудование определяют требования к количеству и обустройству лабораторных помещений.

Аналитическая лаборатория должна быть размещена в достаточно просторных, светлых и удобных помещениях, соответствующих гигиеническим и санитарным нормам и требованиям техники безопасности. Средняя норма площади на каждого аналитика должна составлять около 12 м^2 [7], а при установке сложного оборудования она может быть $14\text{-}15 \text{ м}^2$ и более. Длина лабораторного стола должна быть не менее 1,5 м, а при проведении серийных (массовых) анализов – до 3 м. В лаборатории должно быть достаточное количество вытяжных шкафов, обеспечивающих эффективную очистку воздуха рабочих мест.

Кроме общей площади, важно также определить количество помещений с учётом требований по размещению и эксплуатации измерительных приборов, а также совместимости определений отдельных компонентов во избежание загрязнения проб воды. Например, в по-

мещении, где проводят определение аммонийного азота, нельзя хранить или использовать растворы аммиака или аммиачного буфера, нельзя в одном помещении проводить экстракцию органическими растворителями и определение ХПК или летучих органических веществ. В помещении, где получают дистиллированную или бидистиллированную, воду не должно проводиться определений с использованием летучих веществ. Нельзя проводить работы с использованием агрессивных веществ (например, концентрированных кислот) в помещении, где установлены сложные приборы, компьютеры, и т.п.

Лабораторные помещения, в которых непосредственно выполняются аналитические работы, оборудуются силовым электропитанием, контуром заземления, водопроводом и канализацией. При монтаже силовых электроустановок должны приниматься во внимание предполагаемые нагрузки на сеть.

При отсутствии централизованного горячего водоснабжения должны быть установлены водонагреватели. В лаборатории должна быть обеспечена нормальная температура в течение всего года (оптимально 20-22 °С, допустимо от 17-18 °С до 26-27 °С). Более низкая и более высокая температура не только снижают эффективность работы персонала, но и могут негативно повлиять на стабильность работы приборов, протекание химических реакций, степень экстракции и т.д.

В лаборатории должен быть вентилируемый склад для хранения запасов реактивов, посуды, запасного оборудования, должны иметься сейфы для хранения токсичных веществ, а также металлические ящики и шкафы с вытяжкой для хранения легковоспламеняющихся и летучих реактивов, требующихся для ежедневной работы.

Весьма важным является рациональное размещение приборов и оборудования, обеспечивающее к ним свободный доступ, эффективность использования, лёгкость обслуживания и ремонта.

Аналитические весы, как правило, должны устанавливаться в отдельной, так называемой весовой комнате на специальных столиках, сводящих к минимуму вибрационные воздействия.

Мебель, устанавливаемая в лабораторных помещениях, должна обладать устойчивостью к воздействию химических реактивов и воды, иметь термостойкое покрытие там, где располагаются нагревательные приборы. Рабочие столы и вытяжные шкафы, предназначенные для работы с открытым огнем и пожаро-взрывоопасными веществами, должны быть полностью покрыты несгораемым материалом, а при работе с кислотами, щелочами – антикоррозийным материалом и иметь бортики.

Важным условием нормальной работы лаборатории является наличие достаточного количества дистиллированной, бидистиллированной или особым образом очищенной воды, что требует установки дистиллятора, бидистиллятора или устройства для получения особо чистой воды соответствующей производительности.

Средства измерений и вспомогательное оборудование. Для анализа вод применяются методики, основанные на различных физических и физико-химических методах: фотометрии, спектрофотометрии, нефелометрии, люминесценции, ионометрии, газовой, жидкостной и тонкослойной хроматографии, вольтамперометрии, атомной абсорбции, эмиссионного спектрального анализа и др. Кроме этого для выполнения анализов используются такие средства измерения, как весы различных классов точности, секундомеры, ареометры, термометры, разновесы и т.п.

Помимо средств измерений для реализации методик анализа требуется многочисленное вспомогательное оборудование: термостаты, шкафы сушильные, муфель, бани водяные и песчаные, электроплитки, ультразвуковые бани, шейкеры разных видов, СВЧ-минерализаторы, центрифуги лабораторные, генератор водорода, компрессор воздушный, насосы вакуумные, холодильники, установки и устройства для фильрования через мембранные фильтры и др.

Все имеющиеся в лаборатории средства измерений и вспомогательное оборудование должны быть снабжены руководствами по эксплуатации, доступными для персонала. Конкретные виды средств измерений и вспомогательного оборудования обычно указываются в методиках анализа, однако их допускается заменять аналогичными при условии, что допускаемая погрешность аналогов не превышает таковую у рекомендуемых средств измерения.

Все используемые средства измерения должны быть в обязательном порядке аттестованы (поверены) и иметь свидетельство о поверке или клеймо. Используемая при проведении аналитических работ мерная посуда должна быть поверена на заводе-изготовителе и иметь класс точности не ниже 2. Если клеймо о поверке отсутствует, мерную посуду градуируют (калибруют), учитывая тепловое расширение воды и стекла. Подробное описание процедуры калибрования и коэффициенты теплового расширения приводятся в пособиях по технике лабораторных работ [8]. Неисправное или не поверенное оборудование следует снабдить этикеткой с указанием о его непригодности.

Лабораторная посуда и оборудование из стекла. Стекло является основным конструкционным материалом для изготовления лабора-

торной посуды, приборов, аппаратуры и оборудования [9]. По сравнению с другими материалами оно обладает многими преимуществами. Стекло, особенно кварцевое и типа «пирекс», обладает высокой термической устойчивостью, которая зависит от его химического состава, однородности, коэффициента линейного расширения, а также от формы, размеров и состояния поверхности изделия. Стекло отличается высокой химической устойчивостью к большинству органических растворителей, растворам минеральных кислот, за исключением фтороводородной (плавиковой) и фосфорной, но концентрированные щелочи постепенно разрушают поверхность стекла, особенно при повышенных температурах. Твердость и гладкость поверхности стеклянных изделий облегчает их очистку.

По химическим и физико-химическим свойствам стекло весьма разнообразно. Основные требования, предъявляемые к химико-лабораторному стеклу, – химическая и термическая стойкость. Химической стойкостью стекла называют способность его противостоять действию различных химических реагентов, термической стойкостью – способность выдерживать колебания температуры. Максимальная разность температур, которую выдерживает, не растрескиваясь, стекло, является мерой его термической устойчивости. По ГОСТ 21400 стекло в зависимости от химической и термической стойкости подразделяют на шесть групп: ХС1, ХС2, ХС3 – химически стойкое 1-го, 2-го и 3-го классов соответственно; ТХС1, ТХС2 – термически и химически стойкое 1-го и 2-го классов соответственно; ТС – термически стойкое (стекло боросиликатное). В таблице 2.1 приведен состав некоторых из перечисленных видов стекла [9].

Таблица 2.1

Состав химико-лабораторных стекол (в %)

Группа стекла	Марка стекла	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂
ХС3	№ 29	68,8	-	3,7	7,5	3,5	3,5	10	3,0	0,2	-
ХС3	Л-80	71,5	2,0	2,5	6,5	2,5	-	14,5	0,5	-	-
ХС3	АМ	72,0	-	1,5	10,0	2,5	-	14,0	-	-	-
ТХС1	ТХС1	72,4	8,4	3,6	2,0	-	4,5	5,1	1,8	-	1,9
ТХС2	Л-50	74,5	6,6	5,5	0,7	-	4,5	4,2	4,0	-	-
ТС	Пирекс	80,64	12,0	2,0	0,36	-	-	4,0	1,0	-	-

При использовании изделий из стекла для выполнения химического анализа следует учитывать его состав и свойства. Выбирать посуду следует из такого стекла, которое будет устойчиво в условиях

анализа, и не будет вносить загрязнений в пробу. Например, при определении бора подходит стекло ХСЗ № 29, но не рекомендуется боросиликатное стекло, которое в свою очередь целесообразно использовать для определения алюминия. При определении металлов вместо стекла лучше использовать кварцевую посуду, однако она дороже и не всегда доступна. В некоторых случаях стекло целесообразно заменить на пластиковую посуду (полиэтиленовую, полипропиленовую, тефлоновую) – например, при работе со щелочными растворами, при определении металлов.

Очистка и мытье лабораторной посуды. Важным условием получения правильных результатов анализа является чистота используемой химической посуды. Основным визуальный признак чистоты стеклянной посуды – смачиваемость её стенок дистиллированной водой, однако при определении микроконцентраций некоторых соединений чистоту посуды следует проверять специальными способами, описанными в методиках. Посуду следует мыть сразу после использования и хранить только в чистом виде.

Способов очистки посуды существует много – от механической очистки с помощью ершей, ватных или тряпичных тампонов и до использования различных химических реактивов. В любом случае, однако, посуда промывается водопроводной водой (иногда и до и после использования химических реактивов) и ополаскивается бидистиллированной или другой специально очищенной водой. При выборе же конкретного способа очистки следует учитывать, от чего посуда должна быть очищена и для чего она будет далее использоваться.

Один из часто используемых способов очистки – очистка хромовой смесью. Это один из лучших способов очистки от органических загрязнений, в частности жирового налета. Для большей эффективности используют подогретую хромовую смесь. После очистки хромовой смесью посуда должна многократно (12-15 раз!) отмываться водопроводной водой. Следует иметь в виду, что хромовая смесь эффективно удаляет вещества, способные сравнительно легко окисляться, поэтому ее не следует использовать для очистки, например, от нефтепродуктов, содержащих трудноокисляемые алканы. Очистка от неорганических загрязнений хромовой смесью неэффективна, а в некоторых случаях противопоказана.

Альтернативой хромовой смеси является концентрированная серная кислота – одна или в смеси с пероксидом водорода [8]. Таким способом также очищают посуду от органических загрязнений.

Одним из эффективных способов очистки посуды является пропаривание – обработка посуды струей пара. Для реализации этого способа изготавливаются специальные устройства.

Часто для очистки лабораторной посуды, имеющей налёт на стенках, применяют карбонат натрия (кальцинированную соду) в сочетании со щёткой или ершом. Для очистки от соединений металлов посуду обычно очищают кислотами – азотной, соляной. Используют для очистки и концентрированные растворы щелочей, например, при необходимости удалить со стенок посуды кремневые кислоты, для обезжиривания и др.

При определении органических веществ часто для мытья посуды применяют органические растворители: этанол, ацетон, диэтиловый эфир, гексан, тетрахлорид углерода и др. Разумеется, эти растворители сами должны быть достаточно чистыми.

С осторожностью следует относиться к использованию для мытья химической посуды бытовых моющих средств, содержащих в своем составе смесь различных соединений. Применение порошкообразных моющих средств должно быть исключено, жидкие допускается использовать в некоторых случаях для очистки сильнозагрязненной посуды.

В ряде случаев при очистке и мытье посуды применяются специфические способы, а также имеют место некоторые ограничения в использовании очищающих средств. Такие случаи обычно оговариваются в соответствующих методиках. Оптимальным вариантом является наличие отдельного комплекта посуды для каждого анализа.

Реактивы. Реактивами называют химические вещества высокой или относительно высокой чистоты, применяемые для проведения химических анализов. Реактивы могут быть твердыми, жидкими, газообразными веществами. Реактивы классифицируют по количеству допустимых в них примесей на «чистые» (ч.), «чистые для анализа» (ч.д.а.), и «химически чистые» (х.ч.). Квалификация «химически чистый» дается наиболее чистым веществам, которые можно приготовить в заводских или лабораторных условиях. Применяются также реактивы с обозначениями очищенный и особой чистоты (ос.ч) [8].

Реактивы, используемые в лаборатории, следует хранить в сосудах, плотно закрытых навинчивающимися крышками или пробками, а некоторые реактивы требуют дополнительной герметизации стыка пробки с сосудом путем парафинирования. Сосуды с реактивами должны иметь этикетки, на которых должны быть указаны название реактива, его квалификация, масса реактива, номер технических ус-

ловий или стандарта, в соответствии с которым он изготавливается, номер партии, дата выпуска, срок хранения, при необходимости – условия хранения, изготовитель. В некоторых случаях указывается химическая формула вещества, перечень допустимых примесей и их содержание.

При работе с реактивами их следует оберегать от загрязнений. Не следует оставлять сосуд с реактивом открытым дольше, чем требуется для отбора необходимой навески. Отбор реактива из банки следует проводить с использованием подходящих по размеру и материалу чистых ложек или шпателей. Недопустимо брать реактив руками, отбирать несколько реактивов одним и тем же шпателем, не вымыв его, а также сыпать обратно в банку случайно рассыпанный реактив.

Склянки с растворами реактивов должны иметь этикетки или надписи на стекле специальным карандашом, защищенные от стирания или смывания. На этикетках следует указывать наименование реактива, концентрацию раствора, при необходимости – растворитель, использованный для приготовления раствора. Для растворов, имеющих ограничения по срокам хранения, следует также указывать дату приготовления. Иногда на этикетке полезно указать, для чего предназначен раствор. Например, раствор соляной кислоты с одной и той же концентрацией может быть приготовлен из реактивов разной квалификации и использоваться в разных целях. Указание, для чего раствор предназначен, позволит избежать ошибок.

Хранить растворы реактивов следует в плотно закрытых склянках темного или светлого стекла, либо пластиковых флаконах, в зависимости от свойств реактива. Условия и сроки хранения растворов реактивов обычно указываются в методиках. Не следует нарушать их, а также использовать реактивы более низкой квалификации для приготовления раствора, потому что это может серьезно исказить результаты анализа. Если при выполнении работы предполагается использовать лишь часть раствора, нужно отлить из склянки столько, сколько потребуется для данной работы. Выливать обратно в склянку неиспользованный избыток раствора не следует. Пробки от склянок с растворами следует класть так, чтобы часть пробки, соприкасающаяся с раствором, не касалась стола. Пробки можно положить в чистую и сухую чашку, либо на чистый сухой бумажный фильтр. При случайном загрязнении пробки ее следует вымыть, высушить и после этого закрыть склянку.

2.2. Общие требования к методам анализа

В настоящее время для анализа вод разработаны и более или менее широко используются несколько десятков методик, при этом для ряда показателей могут использоваться 2-3, а то и более методик, различающихся по чувствительности, точности и селективности. При анализе природных вод, характеризующихся сложным составом, низкими, часто следовыми, концентрациями растворенных веществ, которые следует определять на фоне большого числа посторонних примесей, чувствительность и селективность методик имеют принципиальное значение.

При выборе конкретных методик анализа следует принимать во внимание ряд приведенных ниже требований. Прежде всего, методики должны быть метрологически аттестованы в установленном порядке; приписанные им характеристики погрешности не должны превышать нормы погрешности по ГОСТ 27384.

Методики должны быть настолько чувствительны, чтобы с одной стороны, позволять определять концентрации веществ на уровне наименьшей из существующих предельно допустимых концентраций (ПДК) или, по крайней мере, максимально близкие к ПДК концентрации, с другой – позволять определять вещества в концентрациях, реально существующих в природных водах. Последнее важно как для оценки реального состояния водного объекта в настоящее время, так и наблюдений за его изменением, а также решения различных прикладных задач (например, расчет фоновых концентраций, трансграничных переносов, выноса веществ в моря и др.).

Перечень компонентов, которые требуется определять при осуществлении мониторинга загрязнения поверхностных вод суши, может быть условно представлен следующими группами:

- макрокомпоненты (главные ионы, кислород, диоксид углерода, кремний, некоторые интегральные показатели – ХПК, БПК, и т.д), т.е. компоненты, концентрации которых находятся в основном на уровне единиц, десятков, а то и сотен мг/дм^3 , редко опускаясь до десятых долей мг/дм^3 ;

- микрокомпоненты (соединения азота, фосфора, нефтепродукты, ряд наиболее распространенных металлов, значительная часть прочих органических и неорганических веществ). Концентрации этих веществ, преимущественно, колеблются от единиц до десятков или сотен мкг/л , иногда они находятся в концентрациях, не обнаруживаемых существующими методами;

– субмикрокомпоненты – токсичные органические и неорганические вещества, для которых установлены весьма низкие значения ПДК – от единиц до десятых или сотых долей мкг/дм³ (ряд пестицидов, ПАУ, ртуть и другие токсичные металлы, сероводород и т.п.);

– наноконпоненты – ксенобиотики, присутствие которых в окружающей среде нормируется на очень низком уровне – в основном, сотые, тысячные доли микрограмма в кубическом дециметре – или вообще не допускается (часть пестицидов, полихлордифенилдиоксины и т.п.).

Определение макрокомпонентов обычно не представляет большой проблемы; в основном их определяют достаточно простыми и распространенными титриметрическими, фотометрическими, ионометрическими методами, возможно при экономической целесообразности использование и других, более современных, методов – пламенной атомной абсорбции, ионной хроматографии, капиллярного электрофореза.

Микрокомпоненты сейчас преимущественно определяются фотометрическими (в том числе ИК-фотометрическими) методами. Используют также метод люминесценции (флуоресценции), атомную абсорбцию с электротермической или (после концентрирования пробы) пламенной атомизацией, инверсионную вольтамперометрию; для органических веществ – жидкостную и газовую хроматографию. Замена для этой группы компонентов наиболее распространенного фотометрического метода на более производительные и современные пока проблематична по ряду причин, одна из которых – недостаточная чувствительность.

Определение органических субмикрокомпонентов базируется преимущественно на методах газовой и жидкостной хроматографии после предварительного концентрирования. Металлы можно напрямую определять методами атомной абсорбции с электротермической атомизацией, инверсионной вольтамперометрии; с концентрированием – фотометрическим, атомно-абсорбционным с пламенной атомизацией, атомно-эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой.

Для определения наноконпонентов обычно используют достаточно сложные и дорогие методы на основе газовой и жидкостной хроматографии с масс-селективным детектором.

Поскольку природные воды, как загрязненные, так и незагрязненные, являются многокомпонентными системами с переменным и не до конца известным составом, применяемые методики должны быть максимально селективны; при использовании высокоселектив-

ных методик вопрос повышения чувствительности может быть решен путем концентрирования пробы, но если методика малоселективна, концентрирование становится невозможным. В методике должны быть обязательно указаны возможные мешающие влияния и способы их устранения.

При выборе наиболее подходящей методики следует принимать во внимание и цели, для достижения которых требуется данная методика. С одной стороны, целью работ, проводимых лабораторией, может быть мониторинг состояния и загрязнения водных объектов и решение связанных с этим прикладных задач, с другой – целью может быть проведение государственного экологического контроля. Для реализации этих целей могут применяться разные подходы.

Государственный экологический контроль предполагает определение соответствия содержания веществ в пробах воды установленным нормативам. Эти нормативы могут быть больше или меньше, но используемые методики анализа должны позволять с достаточной надежностью определять вещества на уровне норматива; при этом концентрации ниже норматива, в общем, неважны. При проведении мониторинга состояния и загрязнения водных объектов подход должен быть другой. В данном случае получение результатов как можно более близких к истинному содержанию компонента в воде принципиально необходимо, поскольку эти данные не только констатируют определенное состояние водной среды, но они применяются для расчета фоновых концентраций, для различных прикладных работ, в частности расчета выноса веществ, трансграничных переносов, балансовых расчетов. Существует вполне определенное влияние характеристик методики на получаемый результат при анализе объектов, где реально присутствующие концентрации определяемого показателя ниже предела обнаружения данной методики или равны ему. В этом случае, как правило, подавляющее число результатов имеет завышенное значение относительно действительного содержания. Если при этом и селективность методики недостаточна, можно получить довольно высокий результат даже при отсутствии в воде искомого компонента.

Разумеется, не для всех веществ сейчас существуют методики, позволяющие достоверно оценить реальное содержание в воде или достичь значений ниже ПДК, однако следует использовать методику с максимальной чувствительностью и селективностью из существующих. Пояснить сказанное можно на примере определения нитратов в природных водах. Для организаций, контролирующих качество природной воды для питьевого водоснабжения, для которой ПДК

нитратного азота составляет 10 мг/дм^3 [10], вполне приемлемым будет использование не слишком чувствительного и недостаточно селективного салицилатного метода [11], но для лабораторий, целью которых является определение истинного содержания нитратов в природной воде этот метод непригоден, поскольку реальное содержание нитратов в природной воде в определенные периоды может быть намного ниже минимальной концентрации, определяемой с его помощью. В данном случае приемлем лишь метод, основанный на восстановлении до нитритов, который практически абсолютно селективен и весьма чувствителен. Это относится и ко многим другим показателям, ПДК для которых довольно высоки, а реальное содержание в воде может изменяться от полного отсутствия до сотен (или даже больше) мкг/дм^3 .

Если целью работы лаборатории являются оба вида работ, то следует использовать методики по более жесткому варианту.

Наконец, при выборе методики должен быть учтен экономический фактор. В небольших лабораториях при ограниченном количестве проб может оказаться экономически нецелесообразным использование дорогого и сложного, хотя и весьма производительного оборудования (например, ионного хроматографа для определения главных ионов), выгоднее остановиться на более доступных, хотя и более трудоемких методах титриметрии, фотометрии. Однако при этом выбор следует проводить среди методик с близкими величинами минимально определяемой концентрации и точности. Нельзя выбирать недостаточно чувствительную или существенно менее точную методику исходя только из того, что она проще и дешевле.

2.3. Погрешность анализа

Каждому виду измерений присуща некоторая погрешность, которая в лучшем случае может быть лишь снижена до приемлемого уровня, но не может быть исключена совсем. Определение величины погрешности и ее составляющих является обязательной и очень важной составляющей разработки методики.

Существует несколько вариантов классификации погрешностей, в зависимости от принципа, положенного в их основу:

- по способу вычисления (относительные и абсолютные);
- по величине и знаку (положительные и отрицательные);

- по типу связи между погрешностью и концентрацией (постоянные, пропорциональные);
- в зависимости от характера причин, их вызывающих (случайные, систематические, грубые);
- по источникам происхождения (методические, инструментальные, погрешности пробоотбора и т.д.);
- по способу оценки (погрешность единичного измерения, погрешность среднего значения, погрешность метода).

Классификация погрешностей в зависимости от характера вызывающих их причин является наиболее важной.

Систематические погрешности вызываются факторами, действующими одинаковым образом при многократном повторении одних и тех же измерений. Каждая из систематических погрешностей анализа однозначна и постоянна по значению (положительная или отрицательная).

Случайные погрешности обязаны своим происхождением неопределенному ряду причин, действие которых неодинаково в каждом опыте и не может быть учтено. Общая случайная погрешность не постоянна ни по численному значению, ни по знаку.

Грубая погрешность (промах) – явная погрешность анализа, допущенная из-за небрежности или некомпетентности аналитика.

По ГОСТ Р ИСО 5725-1 погрешности разной природы связаны следующим образом с основными метрологическими характеристиками методик – показателями качества результатов количественного химического анализа (КХА):

- точность результатов КХА представляет собой характеристику качества измерений, отражающую близость результатов к истинным значениям определяемых величин; чем меньше общая погрешность, тем выше точность измерений;
- правильность результатов КХА представляет собой характеристику качества измерений, отражающую близость к нулю значений систематической составляющей погрешности;
- прецизионность (повторяемость, воспроизводимость) результатов КХА представляет собой характеристику качества измерений, отражающую близость друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях;
- воспроизводимость результатов КХА представляет собой характеристику качества измерений, отражающую близость друг к другу результатов измерений какого-либо показателя в одном и том же объекте, по одной и той же методике, но в различных условиях (раз-

ное время, разные аналитики, реактивы, экземпляры средств измерений);

– повторяемость (сходимость) результатов параллельных измерений представляет собой характеристику качества измерений, отражающую близость друг к другу результатов измерений какого-либо показателя в одной и той же пробе в одинаковых условиях и практически одновременно (параллельные измерения).

Количественные характеристики показателей качества результатов КХА следующие [12]:

показатель точности (погрешности) – среднее квадратичное отклонение (СКО) погрешности $\sigma(\Delta)$ (точечная оценка), границы интервала $\pm\Delta$ (Δ_n , Δ_v), в котором погрешность находится с заданной вероятностью P (интервальная оценка);

показатель правильности – СКО неисключенной систематической составляющей погрешности $\sigma(\Delta_c)$ (точечная оценка); границы интервала $\pm\Delta_c$ ($\Delta_{сн}$, $\Delta_{св}$), в котором неисключенная систематическая составляющая погрешности находится с заданной вероятностью P (интервальная оценка);

показатель воспроизводимости – СКО всех результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости σ_R ;

показатель повторяемости (сходимости) – СКО результатов единичных измерений, полученных в условиях повторяемости, σ_r .

Связь точечной и интервальной оценок может быть представлена выражением

$$\pm\Delta = z \cdot \sigma(\Delta), \quad (2.1)$$

где z – квантиль распределения, зависящий от типа последнего [12].

Результат КХА является по сути своей вероятностной переменной и способы оценивания погрешностей результатов анализа основаны на методах математической статистики и теории ошибок, центральным понятием которых является понятие случайной величины и ее распределения. Распределение, характеризующееся симметрией относительно частоты результатов анализа с нулевой ошибкой, называют нормальным, а закон распределения – нормальным законом распределения случайных величин Гаусса. Распределение Гаусса называется нормальным потому, что большинство явлений случайного характера в природе подчиняются этому закону.

Случайные погрешности и сами результаты КХА тоже, как правило, распространены по нормальному закону, но при оценивании характеристик погрешности конкретной методики необходимо, прежде всего, экспериментально подтвердить это положение.

При отсутствии значимой систематической составляющей зависимость величины погрешности или ее случайной составляющей от величины измеряемого параметра (например, концентрации) подчинена некоторым общим закономерностям. Погрешность, выраженная в относительных единицах, при увеличении измеряемого параметра от предела обнаружения методики до сравнительно больших значений вначале резко уменьшается, затем скорость ее уменьшения замедляется и наконец она перестает изменяться. Наиболее близко такая кривая описывается степенной зависимостью (рисунок 2.1). Если погрешность выражена в абсолютных единицах, вблизи минимально определяемых значений параметра она остается практически постоянной или меняется, но незначительно, а затем начинает возрастать с большей или меньшей скоростью. С практической точки зрения использовать сложные зависимости неудобно, поэтому обычно выбирают из диапазона измеряемых величин такие интервалы, в которых с определенными допущениями можно принять величину погрешности постоянной или выразить ее в виде линейной зависимости.

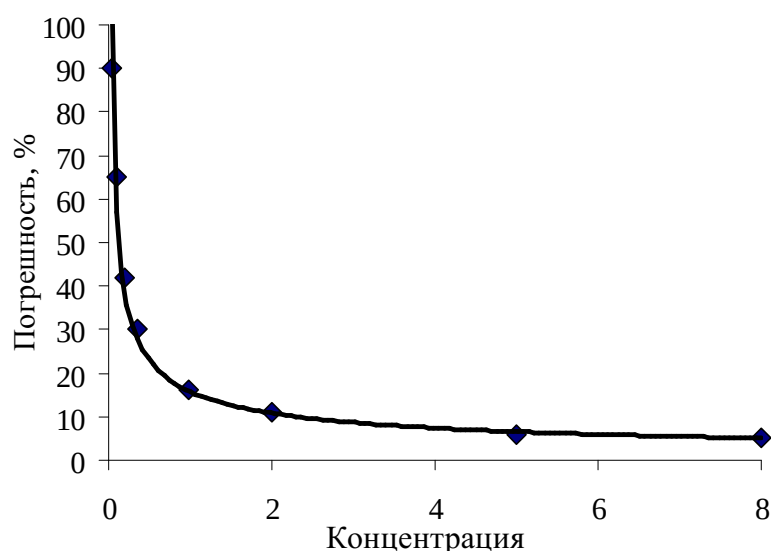


Рис. 2.1. Характерный вид зависимости погрешности КХА от концентрации в относительных единицах

Метрологические характеристики методик анализа устанавливаются и оцениваются при разработке методик. В качестве средств оценивания характеристик погрешности применяют стандартные образцы по ГОСТ 8.315, аттестованные смеси [13], в том числе растворы с установленными значениями содержаний компонентов

и характеристиками их погрешностей; другие аттестованные методики; рабочие пробы воды с известной добавкой, разбавленные в определенном соотношении рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента; рабочие пробы [12].

Выбор конкретной модели зависит от ряда причин, среди которых наиболее существенными являются свойства объекта анализа и определяемого компонента, в частности устойчивость последнего. В

зависимости от принятой модели устанавливаются основные допущения и план экспериментальных исследований.

Заключительным этапом исследования методик является метрологическая аттестация – процедура установления соответствия методики КХА предъявляемым к ней метрологическим требованиям с выдачей при положительных результатах свидетельства о метрологической аттестации методики.

2.4. Пределы обнаружения и определения, оформление и представление результатов анализа, градуировочные зависимости, расчет градуировочных характеристик

2.4.1. Пределы обнаружения и определения

Предел обнаружения (limit of detection) является важной характеристикой методики. В аналитической литературе раннего времени предел обнаружения часто называли чувствительностью. В действительности чувствительность – это способность метода реагировать на изменение концентрации определяемого компонента. Чувствительность (S) есть частная производная сигнала детектора (y) от концентрации определяемого компонента (C): $S=dy/dc$. Для фотометрических методов анализа при условии линейной градуировочной зависимости чувствительность есть наклон градуировочной зависимости.

Предел обнаружения – это наименьшее содержание (концентрация), при котором по данной методике можно обнаружить присутствие определяемого компонента с заданной вероятностью. При определении на уровне предела обнаружения аналитический сигнал ($y_{\min}$) должен с заданной высокой доверительной вероятностью превышать аналитический сигнал холостой пробы (фона) (y_{ϕ}).

Между пределом обнаружения аналитического сигнала и концентрационным ($C_{\min}$) пределом обнаружения существует простая зависимость

$$C_{\min} = (y_{\min} - y_{\phi})/S_{y/C}, \quad (2.2)$$

где $S_{y/C}$ – коэффициент инструментальной чувствительности.

Существуют различные способы оценки предела обнаружения в зависимости от характера распределения разности ($y_{\min} - y_{\phi}$) около своих средних значений. Большинство исследователей считают, что

минимальный аналитический сигнал должен превышать сигнал фона на величину утроенного стандартного отклонения

$$y_{\min} = \overline{y}_{\phi} + 3 \cdot \sigma_{y\phi} \quad (P = 0,99). \quad (2.3)$$

Отсюда аналитический сигнал предела обнаружения равен

$$\Delta y = y_{\min} - \overline{y}_{\phi} = 3 \cdot \sigma_{y\phi}. \quad (2.4)$$

По рекомендациям ИЮПАК (International Union of Pure and Applied Chemistry) [14] для определения предела обнаружения методики получают в один день 20 результатов анализа холостой пробы или пробы с очень низкой концентрацией компонента, но такой, чтобы разность аналитических сигналов ($y_{\min} - y_{\phi}$) значительно отличалась от нуля (последний вариант более универсальный). Далее рассчитывают стандартное отклонение σ (оценку СКО) и предел обнаружения. Этот способ является наиболее простым и доступным и в то же время позволяет достаточно адекватно оценить величину предела обнаружения. Однако следует отметить, что существуют и другие способы его оценки [15]. Единой точки зрения относительно статистических и методических подходов в оценке предела обнаружения (выбора модели распределения, формулы для расчета, числа и способов получения результатов анализа) в настоящее время нет.

Понятие предела определения (limit of quantification) в принципе аналогично понятию предела обнаружения, но в данном случае существенно увеличиваются требования к надежности результата анализа.

Предел определения – это нижняя граница интервала концентраций, определяемых по данной методике с гарантированной (заданной) погрешностью. По рекомендациям ИЮПАК предел определения можно принять равным $10 \cdot \sigma$ ($10 \cdot s$), если σ известна и не зависит от концентрации, но этим приемом редко пользуются. В России чаще за предел определения принимают минимальную концентрацию, погрешность определения которой ещё соответствует нормам погрешности по ГОСТ 27384.

2.4.2. Оформление и представление результатов анализа

2.4.2.1. Оформление результатов анализа

Все получаемые в процессе анализа данные, будь то промежуточные, вспомогательные или собственно результаты измерений и вычислений, должны фиксироваться в рабочих журналах исполните-

лей. Журналы должны иметь пронумерованные страницы. Если с журналом работает один человек, его фамилия и должность должны быть указаны на обложке, если несколько – в журнале должна быть графа для подписи исполнителя. Рабочие журналы должны заполняться аккуратно, не должно быть подчисток, исправлений, которые не дают возможности увидеть исправленную цифру. Если допущена ошибка в записи, ошибочный результат должен быть зачеркнут и вписан правильный с пояснением причины ошибки. Записи в журнале должны проводиться по мере появления результата. Не допускается записывать результаты на отдельных листах, а затем переносить их в журнал. Если используются электронные журналы, данные должны сразу дублироваться на независимом носителе и по мере накопления определенного количества информации желательно ее распечатывать. Срок хранения рабочих журналов не менее 5 лет. Строго установленной формы рабочего журнала нет, она зависит от используемой методики, от установленного порядка ведения записей в конкретной лаборатории. Главное требование – в журнале должны быть зафиксированы все сведения, необходимые для расчета результата анализа, а также его проверки при необходимости. Рекомендуемые формы журналов для записи результатов фотометрических и титриметрических методов анализа приведены в приложении А. Кроме того, в лаборатории должны быть отдельные журналы для записи результатов установления градуировочных зависимостей и проверки стабильности градуировочных характеристик, а также установления концентрации растворов титрантов.

2.4.2.2. Представление результатов анализа

2.4.2.2.1. При представлении результатов анализа в документах, предусматривающих его использование, следует принимать во внимание несколько величин – аттестованный диапазон измеряемых величин, приписанные характеристики погрешности, предел обнаружения.

Если полученный результат анализа X равен или превышает минимальную концентрацию аттестованного диапазона методики (предел определения), следует представлять его в виде

$$X \pm \Delta \quad (P = 0,95), \quad (2.5)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерений.

Если результат анализа оказался ниже минимальной концентрации, ему нельзя поставить в соответствие определенное значение по-

грешности, такой результат корректно представлять как «менее C_{lq} », где C_{lq} – предел определения.

При получении результата ниже предела обнаружения результат следует записывать как «не обнаружено». Если для обработки данных нужна конкретная цифра, представляют результат как «0», хотя надо понимать, что для разных методик с разными пределами обнаружения (а они могут различаться на порядки) нули будут нести совершенно разный смысл.

2.4.2.2.2. Допустимо представлять результат в виде

$$X \pm \Delta_{\text{д}} \quad (P = 0,95) \text{ при условии } \Delta_{\text{д}} < \Delta, \quad (2.6)$$

где $\pm \Delta_{\text{д}}$ – границы характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в конкретной лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений.

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

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

Численные значения результата измерений должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности; последние не должны содержать более двух значащих цифр.

2.4.3. Градуировочные зависимости, расчет градуировочных характеристик

В химическом анализе воды широко используются методики, требующие установления градуировочной зависимости (расчета градуировочной характеристики), т.е. зависимости аналитического сигнала от концентрации или содержания компонента. В частности, к ним относятся фотометрические методики, являющиеся в настоящее время основным инструментом определения микрокомпонентов состава вод. Правильность расчета градуировочных характеристик существенно влияет на точность результата анализа.

Существует ряд общих требований к процедуре установления градуировочных зависимостей:

– для приготовления градуировочных образцов следует использовать стандартные образцы или аттестованные смеси; не следует для этого использовать реактивы, не имеющие строго определенной формулы, либо неизвестной степени чистоты;

– изменение концентраций компонента от образца к образцу должно быть независимым, для чего пробы готовят, например, разбавлением одного основного раствора, но не разбавлением предыдущего образца для получения последующего;

– для установления качественной градуировочной зависимости целесообразно приготовить от 6 до 9 образцов, увеличение количества образцов до 13-14 несколько повышает качество градуировочной зависимости, однако требует и существенного увеличения трудозатрат, что не всегда рационально; дальнейшее увеличение количества образцов заметного влияния на качество зависимости не оказывает.

На практике иногда приходится уменьшать количество образцов до 5, а то и до 4, если диапазон линейности градуировочной зависимости слишком узкий, но следует понимать, что в таких случаях уменьшается устойчивость градуировочной характеристики.

Для установления градуировочной зависимости существуют два способа – графический и расчетный.

Графический способ является наиболее простым, быстрым и наглядным. Строят график в системе координат, откладывая на оси абсцисс истинную концентрацию анализируемого компонента (либо ее логарифм), а по оси ординат – соответствующее значение выходного сигнала (либо его логарифма). Для фотометрических методов таким сигналом является оптическая плотность. Через полученные точки проводят прямую так, чтобы выше и ниже ее находилось приблизительно равное количество точек. При небольшом количестве измерений и небольшом разбросе можно использовать следующий способ спрямления прямой: расстояние между каждой парой точек делят пополам и получают усредненные точки, через которые проводят прямую. Грубой ошибкой является проведение прямой через первую и последнюю точки, либо через начало координат и часть точек, оставляя другую часть точек по одну сторону от прямой. Нельзя также экстраполировать график на концентрацию, для которой не определялся аналитический сигнал.

Несмотря на простоту и удобство, практическое использование градуировочных графиков в ряде случаев вносит дополнительную погрешность при определении концентрации растворов как за счет субъективного построения градуировочной зависимости, так и за счет

несоответствия графических (масштабных) погрешностей и погрешностей измерений оптических плотностей.

Для получения более объективных результатов анализа пользуются зависимостью, которую рассчитывают по экспериментальным данным методом регрессионного анализа. Обычно для расчета используют метод наименьших квадратов.

По закону Бугера-Ламберта-Бера, являющемуся основой фотометрического анализа, при соблюдении ряда условий зависимость оптической плотности от концентрации окрашенного соединения выражается прямой линией, проходящей через начало координат: $y = b \cdot C$, где y – оптическая плотность, b – коэффициент пропорциональности, отражающий чувствительность метода [16, 17]. К этим условиям относятся: строго монохроматическое излучение, совпадающее с длиной волны максимума спектра поглощения окрашенного соединения, постоянный состав измеряемого соединения вне зависимости от концентрации, отсутствие посторонних веществ, поглощающих излучение при данной длине волны, стабильная работа детектора в широком диапазоне интенсивности светового потока и т.п.

При реальной работе эти требования далеко не всегда выполняются. Например, фотометры, снабженные светофильтрами, выделяют световой поток с довольно широким диапазоном длин волн, а не монохроматическое излучение, к тому же длина волны максимума пропускания светофильтра может существенно отличаться от длины волны максимума спектра поглощения измеряемого соединения. Кроме того, при анализе природных вод из-за низких концентраций определяемых компонентов приходится работать на пределе возможностей фотометрического метода, с одной стороны, и пределе устойчивости фотометрируемых соединений, с другой стороны. На протекание реакции образования фотометрируемого соединения может оказывать влияние температурный режим и другие факторы. Вследствие этих причин графики могут в большей или меньшей степени отклоняться от начала координат. Отклонение может носить как случайный характер, так и систематический. В первом случае это отклонение должно уменьшаться при увеличении количества градуировочных образцов и проведении нескольких параллельных определений для каждого градуировочного образца, во втором будет сохраняться примерно постоянным независимо от числа определений.

Однако при корректном выполнении процедуры отклонения от начала координат, как правило, невелики, а появление больших отклонений может быть следствием загрязнения реактивов, дистилли-

рованной воды, слишком высокой или низкой температуры в помещении, а также нарушения линейности зависимости при больших концентрациях, в том числе и из-за характеристик конкретного детектора. В любом случае это сигнал к размышлению и поиску причин отклонения. Если же причину систематического отклонения не удастся устранить, это отклонение следует учитывать. В таких случаях градуировочная зависимость выражается уравнением: $y = a + b \cdot C$, где a – отклонение градуировочной зависимости от начала координат по оси ординат (т.е. оптическая плотность при $C = 0$). Для того чтобы определить, действительно ли коэффициент «а» имеет систематический характер, используют статистические критерии.

Порядок расчета градуировочных зависимостей методом наименьших квадратов приводится ниже [16, 17].

Каждый из n градуировочных растворов обрабатывают в соответствии с методикой, измеряют аналитический сигнал (оптическую плотность) и записывают его среднее значение – y . Таким образом, имеют n значений концентраций x ($x_1, \dots, x_i, \dots, x_n$) и n значений оптической плотности y ($y_1, \dots, y_i, \dots, y_n$). Далее рассчитывают параметры линейной зависимости «а» и «b» по формулам 2.7 и 2.8

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}; \quad (2.7)$$

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}. \quad (2.8)$$

По формулам 2.9-2.11 рассчитывают дисперсии s_a^2 , s_b^2 , s_Y^2

$$s_Y^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - Y_i)^2}{n - 2}, \quad (2.9)$$

где $Y_i = a + b \cdot C_i$ рассчитывают, подставляя в формулу значения «а» и «b», найденные по формулам 2.7, 2.8, и известную концентрацию градуировочного раствора C_i ;

$$s_a^2 = s_Y^2 \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}; \quad (2.10)$$

$$s_b^2 = s_Y^2 \frac{n}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}. \quad (2.11)$$

Далее проверяют значимость коэффициента «а». Рассчитывают критерий $t_a = |a|/s_a$ и сравнивают его с табличным значением $t_{\text{табл}}(f)$ при $f = n-2$ (таблица 2.2). Если $t_a > t_{\text{табл}}(f)$, то считают, что отклонение градуировочной зависимости от начала координат является значимым и его следует учитывать при расчете. Если же $t_a \leq t_{\text{табл}}(f)$, то отклонение незначимо и его можно из уравнения исключить. В этом случае градуировочная зависимость имеет вид $y = b \cdot x$, а уточненное значение коэффициента «b» рассчитывают по формуле

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2}. \quad (2.12)$$

Следует отметить, что игнорирование процедуры проверки значимости коэффициента «а» и использование для расчета результатов анализа в любом случае градуировочной зависимости вида $y = a + b \cdot x$ является такой же ошибкой, как и использование зависимости $y = b \cdot x$ при значимой величине «а», особенно в области низких концентраций.

Таблица 2.2

Квантили t-распределения $t(f)$ при $P = 0,975$

f	t(f)	f	t(f)	f	t(f)	f	t(f)	f	t(f)	f	t(f)	f	t(f)
1	12,71	3	3,18	5	2,57	7	2,37	9	2,26	11	2,20	13	2,16
2	4,30	4	2,78	6	2,45	8	2,31	10	2,23	12	2,18	14	2,15

Доверительный интервал для «а» и «b» рассчитывают по уравнениям

$$\Delta_b = S_b \cdot t_{\text{табл}}(f) \quad \text{и} \quad \Delta_a = S_a \cdot t_{\text{табл}}(f) \quad \text{при } f = n - 2. \quad (2.13)$$

Зная Δ_b и Δ_a , определяют число необходимых знаков после запятой для «b» и «а». На практике, поскольку «а» по физическому смыслу является оптической плотностью, обычно достаточно записывать ее до третьего знака после запятой (тысячных долей), так как обычно оптическая плотность измеряется с такой точностью. Для коэффициента «b», исходя из величин погрешностей, присущих методикам фотометрического анализа воды, как правило, достаточно указывать три значащие цифры.

2.5. Контроль качества аналитических работ

2.5.1. Назначение и виды контроля

Одной из важных гарантий достоверности гидрохимической информации является наличие эффективной системы контроля качества аналитических работ. Контроль качества может быть внутренним (внутрилабораторным) и внешним.

Внешний контроль качества измерений организуют и проводят внешние (контролирующие) организации и методические центры для оценки точности текущих измерений в конкретной лаборатории. При проведении проверки контролирующая организация посылает в лабораторию шифрованные средства контроля с сопроводительным письмом, в котором указывают цель проведения данной контрольной проверки и порядок выполнения измерений. По результатам контрольных проверок контролирующая организация делает заключение и осуществляет управляющие воздействия в отношении контролируемых лабораторий.

Внутренний контроль качества – это внутрилабораторная деятельность, направленная на обеспечение требуемой точности текущих серийных измерений, основанная на применении различных алгоритмов контроля и мер управляющего воздействия. Он должен быть обязательным для всех методик выполнения измерений, используемых в лаборатории. Проведение внутреннего контроля и расчет его нормативов основаны на использовании показателей качества ме-

тодик анализа (или показателей качества результатов анализа, обеспечиваемых в лаборатории при реализации методик анализа) [6].

Внутренний контроль организует начальник аналитической лаборатории или один из ведущих специалистов. Внутренний контроль качества аналитических работ включает следующие элементы:

- контроль качества лабораторных и полевых холостых проб;
- оперативный контроль процедуры выполнения измерений;
- контроль стабильности градуировочной характеристики;
- контроль стабильности результатов анализа.

Оперативный контроль процедуры выполнения измерений проводит исполнитель с целью проверки готовности лаборатории к проведению анализа рабочих проб или оперативной оценки качества результатов анализа серии рабочих проб, полученных совместно с результатами контрольных измерений. Оптимальный объем оперативного контроля – одна контрольная проба на серию из 10-15 рабочих проб.

Оперативный контроль осуществляется с применением средств контроля, роль которых выполняют:

- образцы для контроля, стандартные образцы и аттестованные смеси (АС);
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента;
- рабочие пробы, разбавленные в определенном отношении;
- рабочие пробы, разбавленные в определенном отношении с известной добавкой определяемого компонента;
- рабочие пробы.

Рекомендуемые алгоритмы оперативного контроля для конкретного компонента приводятся в методиках выполнения измерений.

При применении алгоритмов оперативного контроля методом добавок и методом разбавления пробы отдельно или совместно погрешности, обусловленные операциями разбавления и введения добавок, не должны вносить статистически значимого вклада в погрешность результатов измерений концентрации компонента. Метод разбавления и метод добавок совместно с методом разбавления пробы являются предпочтительными для контроля систематической погрешности методики.

Значения коэффициента разбавления и величины добавки могут быть установлены с учетом рекомендаций таблицы 2.3 [18].

Если характеристики погрешности в диапазоне измеряемых концентраций непостоянны, коэффициент разбавления устанавливают с

учетом погрешности определяемого компонента в неразбавленной рабочей пробе.

Таблица 2.3

Рекомендуемые значения коэффициента разбавления и величины добавки в зависимости от характеристики погрешности методики анализа

Характеристика относительной погрешности методики анализа δ , %	До 10 включ.	Св. 10 до 20 включ.	Св. 20 до 30 включ.	Св. 30 до 40 включ.	Св. 40 до 50 включ.
Коэффициент разбавления	От 1,2 до 2,4	От 1,5 до 3,0	От 1,9 до 3,8	От 2,3 до 4,0	От 3 до 4
Величина добавки в процентах от содержания компонента в пробе	От 20 до 40	От 50 до 100	От 90 до 180	От 130 до 260	От 200 до 400

Контроль стабильности градуировочной характеристики заключается в определении параметров градуировочной характеристики через установленные промежутки времени, сопоставлении их с первоначальными параметрами и установлении на этой основе возможности продолжения текущих измерений или необходимости коррекции градуировочной характеристики. Периодичность и условия проведения процедуры контроля стабильности градуировочной характеристики обычно устанавливаются в методиках. При отсутствии таких указаний общим правилом является проведение такого контроля при смене основных реактивов, либо замене прибора, но не реже одного раза в квартал.

Контроль стабильности результатов анализа (статистический контроль) является составной частью внутреннего контроля и предназначен для оценки качества всей совокупности результатов измерений, выполненных в течение контролируемого периода, и принятия управляющих решений. Объектом контроля стабильности результатов анализа является совокупность данных по определению конкретного компонента, полученных в течение контролируемого периода. Длительность контролируемого периода зависит от объема проб, анализируемых в лаборатории, и может составлять от месяца до года.

Контроль стабильности результатов анализа проводят путем периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения измерений или контроля стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт [6, 18].

Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт представляет собой графический способ контроля

показателей качества анализа и обеспечивает большую наглядность полученных результатов.

Для обеспечения стабильности результатов анализа и принятия оперативных мер по управлению процессом анализа одновременно строят контрольные карты для контроля показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности результатов анализа.

Для контроля стабильности показателей качества результатов анализа могут быть использованы контрольные карты Шухарта и контрольные карты кумулятивных сумм. Для контроля повторяемости и внутрилабораторной прецизионности рекомендуется применение контрольных карт Шухарта, для контроля погрешности (систематической погрешности лаборатории) – контрольных карт Шухарта или контрольных карт кумулятивных сумм.

Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа предусматривает проверку соответствия статистических оценок характеристик систематической погрешности лаборатории и внутрилабораторной прецизионности, полученных на основе оценки качества ограниченной совокупности результатов контрольных измерений, значениям, установленным при реализации конкретной методики в лаборатории.

Периодическую проверку подконтрольности процедуры выполнения анализа проводят на основе специально планируемого эксперимента или по результатам оперативного контроля.

Более подробно вопросы контроля качества анализа освещены в ГОСТ Р 5725-6 и рекомендациях [6, 18].

2.5.2. Алгоритмы оперативного контроля процедуры выполнения измерений

2.5.2.1. Алгоритм оперативного контроля повторяемости

Контроль повторяемости проводят, если в методике предусмотрено проведение параллельных определений для получения результата анализа. Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две или три части и выполняют измерения в соответствии с разделом методики «Выполнение измерений».

Результат контрольной процедуры r_k , рассчитывают по формуле

$$r_k = |X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}}|, \quad (2.14)$$

где $X_{\text{макс}}$, $X_{\text{мин}}$ – максимальный и минимальный результаты измерений концентрации определяемого компонента в пробе.

Предел повторяемости, при отсутствии его регламентации в методике анализа, может быть рассчитан по формуле

$$r_n = Q(P,n) \cdot \sigma_r, \quad (2.15)$$

где $Q(P,n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений «n» и доверительной вероятности P (таблица 2.4);

σ_r – среднеквадратическое отклонение повторяемости (показатель повторяемости) методики анализа.

Таблица 2.4

Значение коэффициента $Q(P,n)$ для доверительной вероятности $P = 0,95$

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q(P,n)$	2,77	3,31	3,63	3,86	4,03	4,17	4,29	4,39	4,47

Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_k \leq r_n. \quad (2.16)$$

При несоблюдении условия (2.16) выполняют еще два или три измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным $Q(P,n) \cdot \sigma_r$ при n , равном 4 или 6, соответственно. В случае повторного превышения предела повторяемости поступают в соответствии с разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

2.5.2.2. Алгоритм оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности

Оперативный контроль внутрилабораторной прецизионности осуществляют с использованием рабочей пробы, анализ которой выполняют дважды при максимально возможном для лаборатории варьировании условий выполнения измерений (разные исполнители, использование разных средств измерений, партий реактивов, по возможности в разное время).

При реализации контрольной процедуры получают два результата анализа X_1 и X_2 в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Результат контрольной процедуры R_k рассчитывают по формуле

$$R_k = X_1 - X_2 \quad (2.17)$$

и сравнивают с пределом внутрилабораторной прецизионности ($R_{\text{л}}$).

Если для получения результата анализа в методике предусматривается выполнение параллельных измерений, для расчета результатов контрольных процедур здесь и далее вместо «X» используют « $\bar{X}$ ».

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, если выполняется условие

$$R_k \leq R_{\text{л}}. \quad (2.18).$$

Примечание – На стадии внедрения методики в лаборатории допустимо $R_{\text{л}}$ устанавливать на основе выражения $R_{\text{л}} = 0,84 \cdot R$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений. Значение R рассчитывают по формуле $R = 2,77 \cdot \sigma_R$, где σ_R – среднеквадратическое отклонение воспроизводимости (показатель воспроизводимости) методики анализа.

При невыполнении условия (2.18) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2.18) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

2.5.2.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода разбавления проб

Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле

$$K_k = \eta \cdot X' - X, \quad (2.19)$$

где X' – результат контрольного измерения концентрации определяемого компонента в пробе, разбавленной в η раз;

X – результат измерения концентрации определяемого компонента в рабочей пробе.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\eta \cdot \Delta_{\text{лX}'})^2 + \Delta_{\text{лX}}^2}, \quad (2.20)$$

где $\Delta_{\text{лX}'}$ ($\Delta_{\text{лX}}$) – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие концентрации определяемого компонента в разбавленной пробе (рабочей пробе).

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{\text{лХ}'} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{Х}'}$ и $\Delta_{\text{лХ}} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{Х}}$, где $\Delta_{\text{Х}'}$, $\Delta_{\text{Х}}$ – приписанные методике значения характеристик погрешности, соответствующие концентрации определяемого компонента в разбавленной и рабочей пробах, соответственно.

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K, \quad (2.21)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2.21) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2.21) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

2.5.2.4. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле

$$K_k = X'' + (\eta - 1) \cdot X' - X - C_d, \quad (2.22)$$

где X'' – результат контрольного измерения концентрации определяемого компонента в пробе, разбавленной в η раз, с известной добавкой;

X' – результат контрольного измерения концентрации определяемого компонента в пробе, разбавленной в η раз;

X – результат измерения концентрации определяемого компонента в рабочей пробе;

C_d – концентрация добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{\text{лХ}''}^2 + (\eta - 1)^2 \cdot \Delta_{\text{лХ}'}^2 + \Delta_{\text{лХ}}^2}, \quad (2.23)$$

где $\Delta_{\text{лХ}''}(\Delta_{\text{лХ}'}, \Delta_{\text{лХ}})$ – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие концентрации определяемого компонента в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе).

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{\text{лX}''} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{X}''}$, $\Delta_{\text{лX}'} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{X}'}$ и $\Delta_{\text{лX}} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{X}}$, где $\Delta_{\text{X}''}, \Delta_{\text{X}'}, \Delta_{\text{X}}$ – приписанные методике значения характеристик погрешности, соответствующие концентрации определяемого компонента в разбавленной пробе с добавкой, разбавленной пробе, рабочей пробе, соответственно.

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K, \quad (2.24)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2.24) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2.24) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

2.5.2.5. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле

$$K_k = X''' - X - C_d, \quad (2.25)$$

где X''' – результат контрольного измерения концентрации определяемого компонента в пробе с известной добавкой;

X – результат измерения концентрации определяемого компонента в рабочей пробе;

C_d – концентрация добавки.

Норматив контроля погрешности K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{\text{лX}'})^2 + (\Delta_{\text{лX}})^2}, \quad (2.26)$$

где $\Delta_{\text{лX}'} (\Delta_{\text{лX}})$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие концентрации определяемого компонента в пробе с добавкой (рабочей пробе).

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{\text{лX}'} = 0,84 \Delta_{\text{X}'}$, $\Delta_{\text{лX}} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{X}}$, где $\Delta_{\text{X}'}, \Delta_{\text{X}}$ – приписанные методике значения характеристик погрешности, соответствующие концентрации определяемого компонента в пробе с добавкой и рабочей пробе, соответственно.

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K, \quad (2.27)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2.27) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2.27) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

2.5.2.6. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля

В качестве образцов для контроля используют аттестованные растворы определяемого компонента. Для выполнения оперативного контроля следует выбирать образцы, в которых концентрация определяемого компонента наиболее близка к его концентрации в анализируемых пробах.

Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле

$$K_k = X - C, \quad (2.28)$$

где X – результат контрольного измерения аттестованной характеристики образца для контроля;

C – значение аттестованной характеристики образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_{\text{л}}, \quad (2.29)$$

где $\Delta_{\text{л}}$ – характеристика погрешности результатов измерений, соответствующая значению аттестованной характеристики образца для контроля.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формуле $\Delta_{\text{л}} = 0,84 \cdot \Delta$, где Δ – приписанные методике значения характеристик погрешности, соответствующие концентрации определяемого компонента в образце для контроля.

Результат контрольной процедуры сравнивают с нормативом контроля. Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K, \quad (2.30)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2.30) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2.30) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

2.5.3. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Средствами контроля являются градуировочные образцы, используемые для установления градуировочной зависимости (не менее 3 образцов). Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующих условий

$$|X - C_T| \leq \sigma_R \text{ или } |X - C_T| \leq d, \quad (2.31)$$

где X – результат контрольного измерения концентрации или содержания определяемого компонента в градуировочном образце;

C_T – приписанное значение концентрации или содержания определяемого компонента в градуировочном образце;

σ_R – показатель воспроизводимости для концентрации определяемого компонента, равной C_T (значение показателя воспроизводимости приводится в разделе методик «Приписанные характеристики погрешности измерений»);

d – допустимое расхождение между измеренным и приписанным значением содержания определяемого компонента в градуировочном образце (значения d приводятся в таблицах в разделе методик «Контроль стабильности градуировочной характеристики»).

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, 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 (2.31), устанавливают новую градуировочную зависимость.

При выполнении условия (2.31) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями концентрации или содержания определяемого компонента 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.

3. Общие требования техники безопасности и охраны труда при выполнении химического анализа и отборе проб

3.1. Средства и условия обеспечения безопасной работы в лаборатории

Работа в химических лабораториях связана с повышенной опасностью из-за использования разнообразных агрессивных и токсичных соединений, многие из которых обладают взрыво- или пожароопасными свойствами; применения приборов, работающих при высоком электрическом напряжении; использования высокого давления, либо вакуума, и т.д. Это требует соблюдения определенных правил и условий, строгое выполнение которых обязательно для всех сотрудников.

К работе в химической лаборатории допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие предварительный медицинский осмотр и не имеющие противопоказаний для работы с химическими веществами. Все работники лабораторий должны пройти вводный и первичный инструктаж на рабочем месте и обучение безопасным методам работы в соответствии с ГОСТ 12.0.004. При этом инструктируемый должен знать:

- свойства имеющихся в лаборатории химических продуктов, продуктов реакций, а также веществ, поступающих в лабораторию для анализа, их токсичность, огнеопасность и взрывоопасность;
- опасности при проведении работ в лаборатории и способы их предупреждения;
- профессиональные вредности данной работы и методы борьбы с ними;
- меры первой (доврачебной) помощи при отравлениях, ожогах, поражениях электрическим током и других несчастных случаях;
- инструкции по противопожарным мерам и правила пользования противопожарным инвентарем.

В некоторых случаях для проведения работ требуется специальный допуск, удостоверенный квалификационной комиссией, например при обслуживании аппаратов под давлением, баллонов со сжатыми и сжиженными газами, выполнении работ с сильнодействующими ядовитыми веществами.

Все помещения химической лаборатории должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией, обеспечивающей такой обмен воздуха, чтобы содержание вредных веществ в рабочей зоне не превышало нормативных величин по ГОСТ 12.1.005.

Любые работы с газообразными, а также летучими или пылящими жидкими и твердыми веществами разрешается проводить только в вытяжном шкафу при включенной вентиляции. Под тягой следует размещать и сушильные шкафы, в которых производят сушку веществ от органических растворителей.

Приточно-вытяжная вентиляция во всех помещениях химических лабораторий должна включаться за 3-5 минут до начала работы и выключаться через 3-5 минут после окончания работ. Работать при неисправной или не включенной вентиляции нельзя.

Скорость воздуха в рабочем проеме вытяжных шкафов должна регулироваться в зависимости от класса опасности веществ по ГОСТ 12.1.007, с которыми производится работа. Работа с чрезвычайно опасными веществами (ПДК менее 0,1 мкг/м³) должна осуществляться в специальных вытяжных шкафах с индивидуальной вытяжной системой и аварийным электропитанием.

При работе окна вытяжного шкафа поднимают не более чем на треть. Когда в вытяжных шкафах не проводятся работы, их дверцы должны быть опущены до конца.

Над приборами, при работе которых возможно образование вредных выбросов (атомно-абсорбционные спектрофотометры, хроматографы и др.), должны предусматриваться местные отсосы для удаления выбросов из зоны дыхания работающих.

Во всех помещениях должны быть установлены контуры заземления, с которыми соединяются все находящиеся в помещении приборы. Необходимо помнить, что включенные в электросеть приборы нельзя переносить с места на место. В случае отключения электроэнергии необходимо все электроприборы немедленно выключить. Следует использовать электронагревательные устройства только с закрытым нагревателем.

Несоблюдение мер предосторожности, а также неисправности нагревательных приборов, газопроводов и электропроводов может привести к возникновению пожара.

В каждой организации должна быть информация о показателях пожарной опасности применяемых веществ.

В каждом лабораторном помещении должна быть вывешена инструкция по пожаротушению в соответствии со спецификой работ.

В каждой лабораторной комнате на определенном для этого месте должны находиться огнетушитель соответствующей марки, в достаточном количестве просеянный песок, кошма или асбестовое одеяло. В коридоре должен висеть пожарный щит с необходимыми средствами пожаротушения (огнетушители, ведро, лом, лопата, топор и т. д.) и план эвакуации сотрудников при возникновении очага пожара. Все работники лабораторий должны быть ознакомлены с местами расположений противопожарных средств, а также должны пройти инструктаж и знать возможные причины возникновения пожаров, способы тушения различных загораний и владеть первичными средствами пожаротушения (знать расположение ближайшего аварийного душа, пожарного крана, огнетушителя и уметь привести их в действие).

Для предупреждения возникновения пожаров и несчастных случаев в помещении, где ведутся работы с опасными веществами, легковоспламеняющимися и горючими жидкостями, газами и др., должно находиться не менее 2-х человек.

В производственных помещениях (около телефонных аппаратов) должны быть вывешены таблички с указанием номеров телефонов ближайшей пожарной команды и лиц, ответственных за пожарную безопасность.

Все сотрудники, работающие в лаборатории, должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты постоянного пользования (халаты, предохранительные перчатки, очки или маска), а в необходимых случаях и средствами аварийного пользования (противогазами).

Прием пищи в лабораторных помещениях запрещается. Если в здании нет столовой или буфета, для питания сотрудников должно быть выделено и оборудовано специальное помещение.

3.2. Основные требования к работе с химическими реактивами и их утилизации

Особое место среди применяемых в лаборатории химических веществ занимают органические растворители. Большая часть растворителей в той или иной мере токсична. Многие из них легко воспламеняются, быстро горят и с трудом тушатся. Пары многих органических растворителей даже при комнатной температуре способны образовывать с воздухом пожаро- и взрывоопасные смеси.

Некоторые органические растворители в процессе хранения способны поглощать кислород воздуха и образовывать пероксиды, разложение которых в определенных условиях может происходить со взрывом. Поэтому при работе с ними следует выполнять следующие правила:

- работа с растворителями должна производиться в вытяжных шкафах при включенной вентиляции; все электроприборы и другие устройства с открытым огнем должны быть выключены;

- вблизи места работы с растворителями должно быть наготове соответствующее противопожарное оборудование (асбестовые одеяла, песок, огнетушители);

- для тушения воспламеняющихся растворителей должны применяться песок, асбестовые одеяла и огнетушитель с химической и воздушно-механической пеной или инертные газы; применять воду для тушения воспламеняющихся растворителей запрещается;

- количество одновременно находящихся в лаборатории растворителей не должно превышать дневной потребности лаборатории; запасы растворителей должны храниться в специальном хранилище, оборудованном в соответствии с требованием органов пожарной охраны;

- в лаборатории растворители должны храниться в толстостенной плотно закрытой стеклянной таре; растворители, чувствительные к свету (диэтиловый эфир, хлороформ, четыреххлористый углерод), должны храниться в таре из темного стекла и защищенном от света месте;

- особые меры предосторожности должны применяться в работе с растворителями, имеющими низкую температуру воспламенения (ацетон, гексан, бензин, сероуглерод, бензол, диэтиловый эфир); следует учитывать, что эти вещества могут воспламеняться даже от соприкосновения с горячей поверхностью электроплитки или нагретыми металлическими кольцами водяной бани;

- перегонка и нагрев низкокипящих веществ (ацетон, бензол, гексан, эфиры, спирты и др.) должны производиться в круглодонных колбах из термостойкого стекла, на банях, наполненных соответствующим теплоносителем (обычно – водой); нагрев этих растворителей на открытом огне, вблизи открытого огня, а также на всех электронагревательных приборах не допускается;

- недопустимо перегонять простые эфиры, диоксан, тетрагидрофуран и т. п. вещества, не убедившись предварительно в отсутствии в

них перекисей; во избежание взрыва запрещается перегонять эти вещества досуха;

- необходимо помнить, что недопустимо сливать в лабораторные раковины органические растворители; их собирают в специальные бутылки (раздельно!), которые хранят в вытяжном шкафу, после чего слив регенерируют или утилизируют в соответствии с действующими правилами.

Помимо растворителей опасность представляет выполнение работ с использованием концентрированных кислот, аммиака, концентрированных растворов щелочей. При работе с ними необходимо соблюдать следующие правила:

- работа с концентрированной соляной, азотной и другими летучими кислотами, с концентрированным аммиаком и едкими щелочами должны производиться только под тягой, соблюдая при этом осторожность, не разбрызгивая и не разливая их;

- работа с концентрированными кислотами и щелочами должна проводиться с использованием индивидуальных средств защиты (очки, перчатки);

- кислоты, щелочи и другие едкие жидкости следует разливать при помощи стеклянных или тефлоновых сифонов с грушей или другим нагнетательным приспособлением;

- концентрированные азотную, серную и соляную кислоты следует разливать только при включенной тяге в вытяжном шкафу; при выполнении этих работ кроме резиновых перчаток и защитных очков должны быть надеты резиновые сапоги и резиновый фартук, перекрывающий голенища сапог;

- при разбавлении водой концентрированной серной и азотной кислот должна приливаться кислота к воде, а не наоборот; эта операция должна производиться в термостойких стаканах, так как она сопровождается сильным разогреванием;

- выливать остатки кислот и щелочей непосредственно в канализацию запрещается, их следует предварительно нейтрализовать и сильно разбавить;

- для сбора остатков, подлежащих нейтрализации, около раковин или в вытяжном шкафу устанавливают бутылки для раздельного слива отработанных растворов;

- кислые сливы нейтрализуют карбонатом натрия, а щелочные – соляной кислотой, либо взаимно нейтрализуют кислые сливы щелочными, сильно разбавляют и сливают в канализацию, если они не со-

держат опасных веществ, требующих специальной утилизации (например, ртути);

– если сливы кислот или щелочей содержат опасные вещества, их нейтрализации не подвергают, а собирают и захороняют на специальных полигонах.

В канализацию допускается выливать после большого разбавления остатки растворимых в воде веществ, не представляющих большой опасности для окружающей среды. Прочие вещества следует утилизировать в соответствии с установленными правилами.

Более подробно правила техники безопасности и охраны труда при работе в химической лаборатории изложены в нормативных документах и специальной литературе [19, 20]. Специфические меры предосторожности при выполнении конкретных измерений приводятся в соответствующих методиках.

3.3. Требования безопасности при отборе проб воды

Лица, привлекаемые к отбору проб, должны обеспечиваться надувными спасательными жилетами, уметь грести, плавать, оказывать первую помощь при несчастных случаях, знать способы спасания на воде, периодически проходить инструктаж по технике безопасности [5].

При проведении постоянных и частых отборов проб воды место их отбора должно обеспечивать безопасный отбор пробы в любое время года. С этой целью к местам отбора проб должны вести лестницы, лестничные спуски, трапы, переходные мостики. Оператор должен всегда иметь страховочный трос, тщательно закрепленный на берегу. Если для отбора проб оператор заходит с берега, кроме троса надо иметь багор для прощупывания дна перед собой. Спускитропинки без дополнительного их оборудования допустимы лишь при крутизне спуска меньше 30 градусов. При большей крутизне спуск должен быть оборудован деревянными, каменными или зарытыми в грунт ступеньками. В особо опасных и крутых местах спуск должен быть огражден с одной или двух сторон леерами или перилами.

Если при отборе проб воды на водных объектах применяются плавсредства, то их плавучие качества должны соответствовать условиям водных объектов, на которых они используются. Выход на акваторию водоёма при отборе проб должен производиться с обязательным учетом условий погоды и при наличии прогноза на всё время ра-

бот. При отсутствии прогноза погоды выход на работы может производиться только с разрешения должностных лиц, ответственных за безопасность работ.

При отборе проб со льда на участках с неизвестным ледовым режимом перед началом работ следует произвести предварительное обследование на прочность ледяного покрова. Отбор проб разрешается при толщине льда не менее 7 см для людей и 40 см для гусеничного транспорта. При отборе проб с припая в прибрежных зонах с заметными приливно-отливными явлениями выход на работу должен оформляться специальным разрешением администрации, подготовленным с учетом краткосрочного прогноза погоды; запрещается работа в одиночку, ограничивается работа в темное время суток и при малой видимости (менее 500 м). При отборе проб с гладкого бесснежного льда следует соблюдать меры предосторожности для предотвращения травм и падений.

При использовании ледовых буров необходимо предотвращать нанесение травм о режущие кромки. Для работы на льду должно быть обеспечено следующее оборудование: багор, лестница, доска, веревка. При отборе проб с помощью лебедок или штанг следует соблюдать меры предосторожности для предотвращения повреждения рук.

4. Физические параметры и общие показатели

4.1. Температура, запах, прозрачность

4.1.1. Общая характеристика

Температура воды является одним из важных физических параметров, характеризующих направление и скорость химических, биохимических и гидробиологических процессов, протекающих в водных объектах. Величина и динамика колебаний температуры зависит от многих факторов, таких как действие солнечной радиации, испарение, турбулентный теплообмен с атмосферой и т.д. Значения температуры используют при расчетах различных форм щелочности воды, степени насыщения её кислородом, для оценки состояния карбонатно-кальциевой системы, при изучении тепловых загрязнений, в ходе лимнологических и гидрохимических исследований.

Запах воды вызывают летучие пахнущие вещества, выделяющиеся в результате процессов жизнедеятельности водных организмов, при биохимическом разложении органических веществ в аэробных и анаэробных условиях, химическом взаимодействии компонентов, содержащихся в воде, а также поступающих со сточными водами предприятий различных отраслей промышленности. Вид, интенсивность и устойчивость запаха могут быть различны и зависят от ряда факторов, таких как состав обуславливающих его веществ, гидрологические условия, температура, pH, степень общей загрязненности водного объекта и др. Для оценки интенсивности запаха пользуются системой баллов. Минимальное ощущение запаха определяется пороговой концентрацией веществ. Последняя колеблется в широких пределах – от 0,0005 до 0,5 мг/дм³, составляя в среднем 0,01-0,1 мг/дм³.

Появление или наличие специфического запаха воды может свидетельствовать о характере и источнике загрязнения водного объекта.

Наличие запаха также в значительной мере ухудшает органолептические свойства воды, поэтому его определение необходимо для оценки пригодности воды для питьевого водоснабжения.

Прозрачность (или светопропускание) воды обусловлена ее цветом и мутностью, т.е. содержанием в ней различных окрашенных и взвешенных органических и минеральных веществ. В зависимости от степени прозрачности воду условно подразделяют на прозрачную,

слабоопалесцирующую, опалесцирующую, слегка мутную, мутную, сильно мутную.

4.1.2. РД 52.24.496-2005. Температура, прозрачность и запах поверхностных вод суши. Методика выполнения измерений

4.1.2.1. Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерения (далее – методика) температуры, запаха и прозрачности поверхностных вод суши.

4.1.2.2. Приписанные характеристики погрешности измерений

4.1.2.2.1. Погрешность измерения температуры Δ с помощью настоящей методики не превышает $\pm 0,1$ °С, относительная погрешность измерения прозрачности δ – ± 10 %, погрешность оценки интенсивности запаха – ± 1 балл.

4.1.2.2.2. Значения показателя погрешности методики используют при оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией.

4.1.2.3. Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.2.3.1. Средства измерений и вспомогательные устройства для измерения температуры и оценки запаха воды

4.1.2.3.1.1. Термометр ртутный, заключенный в металлическую оправу, и термометр глубинный с диапазоном измерения от 0 до 50 °С и ценой деления не более 0,1 °С.

4.1.2.3.1.2. Термометр жидкостный стеклянный с диапазоном измерения от 0 до 100 °С и ценой деления не более 1 °С по ГОСТ 28498-90.

4.1.2.3.1.3. Колбы конические или плоскодонные термостойкие по ГОСТ 25336-82 вместимостью 500 см³.

4.1.2.3.1.4. Баня водяная.

4.1.2.3.1.5. Часовые стекла.

4.1.2.3.2. Средства измерений и вспомогательные устройства для измерения прозрачности воды

4.1.2.3.2.1. Белый диск (доска) на тросе с отметками, указывающими его длину (обычно используют диск диаметром 200 мм, отлитый из бронзы, покрытый белым пластиком или окрашенный в белый цвет, с шестью отверстиями диаметром 5,5 мм, расположенными по кругу диаметром 120 мм), или стеклянный цилиндр, градуированный в единицах длины (сантиметры или миллиметры), с внутренним диаметром 2,5 см, высотой не менее 30 см, с плоским прозрачным дном и сливным боковым краном в нижней части.

4.1.2.3.2.2. Образец шрифта (любой текст, отпечатанный буквами высотой 3,5 мм и толщиной линий 0,35 мм).

4.1.2.4. Метод измерений

Температура воды измеряется с помощью ртутного термометра.

Определение запаха основано на органолептической (обоняние) оценке вида и интенсивности запаха при температуре 20 °С и 60 °С.

Определение прозрачности основано на измерении высоты столба воды, сквозь который можно наблюдать белый диск определенных размеров, опускаемый непосредственно в водный объект, или же различать на белой бумаге стандартный шрифт.

4.1.2.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

4.1.2.5.1. При выполнении измерений температуры, прозрачности и определении запаха соблюдают требования безопасности, установленные в государственных стандартах и соответствующих нормативных документах.

4.1.2.5.2. Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

4.1.2.6. 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 трех месяцев и освоившие методику.

4.1.2.7. Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Измерение температуры выполняют непосредственно в водном объекте или в сосуде вместимостью не менее 1 дм³ немедленно после отбора.

Пробу воды для определения запаха переливают из пробоотборного устройства в склянку вместимостью не менее 500 см³, заполняя ее до краев, и герметично закрывают. Определение должно быть выполнено не позднее 6 ч после отбора пробы.

При измерении прозрачности в лаборатории с помощью цилиндра пробу воды переливают в тару для транспортирования и хранят не более 24 ч.

4.1.2.8. Подготовка к выполнению измерений

Определение запаха следует проводить в помещении, куда проникновение любых запахов исключено. Аналитик должен иметь определенный навык, не должен курить или принимать острую пищу перед проведением исследования.

При измерении прозрачности непосредственно на водном объекте необходима лодка (или судно) и диск на тросе.

Прозрачность воды в лаборатории измеряют с помощью стеклянного цилиндра и шрифта. При этом цилиндр для измерения прозрачности воды помещают в штатив, а под дно цилиндра – образец шрифта.

4.1.2.9. Выполнение измерений

4.1.2.9.1. Измерение температуры воды

В зависимости от цели наблюдений температуру воды измеряют в поверхностном или глубинном слоях. Измерение температуры воды производят во время отбора пробы, погружая термометр непосредственно в водный объект.

Измерение температуры в поверхностном слое водного объекта производят термометром, заключенным в металлическую оправу; при этом термометр на тросе опускают на глубину от 0,2 до 0,5 м от поверхности воды. Измерение температуры в глубинных слоях проводят

с помощью специальных глубинных термометров различных типов, правила работы с которыми приводятся в прилагаемых к ним инструкциях. При измерении температуры в поверхностном или глубинных слоях воды термометры выдерживают не менее 10 мин на заданной глубине.

В случае невозможности погружения термометра в водный объект допускается измерение температуры воды на берегу или на борту судна в месте, не подверженном тепловому воздействию, в сосуде вместимостью не менее 1 дм³ немедленно после отбора пробы.

Перед измерением температуры воды регистрируют температуру окружающего воздуха сухим термометром на высоте около 1 м от поверхности земли в затененном месте.

Термометры, используемые для измерения температуры воды, должны быть проверены в установленном порядке.

4.1.2.9.2. Определение запаха

250 см³ анализируемой воды помещают в коническую или плоскодонную колбу и доводят температуру пробы до (20 ± 1) °С. Колбу закрывают пробкой и несколько раз взбалтывают. Затем колбу открывают и сразу же определяют характер запаха и его интенсивность.

В другую колбу вносят еще 250 см³ воды, закрывают горлышко колбы часовым стеклом и подогревают на водяной бане до (60 ± 2) °С. Перемешивают пробу взбалтыванием, открывают колбу и сразу же устанавливают характер и интенсивность запаха.

Характер запаха (например, затхлый, землистый, травяной, лекарственный, нефтяной, хлорный, химический и т.п.) записывают словесно. Интенсивность запаха записывают словесно и в пятибалльной системе (таблица 4.1). Результаты записывают для каждой температуры отдельно.

4.1.2.9.3. Измерение прозрачности воды с помощью диска (доски)

Диск (доску) опускают в воду с теневой стороны лодки или судна и определяют глубину, при которой он перестает быть видимым. Записывают полученную величину, опускают диск еще на 0,5-1,0 м, затем медленно поднимают и измеряют глубину, при которой диск вновь становится видимым. За результат принимают среднее значение из полученных величин. Для значений, меньших 1 м, результат приводят с точностью до 1 см, для значений, больших 1 м – с точностью до 10 см.

Повторяют измерение не менее 3-х раз и за окончательный результат принимают среднее из всех полученных значений.

Таблица 4.1

Оценка интенсивности запаха воды

Интенсивность запаха, балл	Проявление запаха	Характеристика
0	Отсутствие	Отсутствие ощутимого запаха
1	Очень слабый	Запах, не замечаемый потребителем, но обнаруживаемый специалистом
2	Слабый	Запах, обнаруживаемый потребителем, если обратить на это внимание
3	Заметный	Запах легко обнаруживаемый; может быть причиной того, что вода неприятна для питья
4	Отчетливый	Запах, обращающий на себя внимание; может заставить воздержаться от питья
5	Очень сильный	Запах, настолько сильный, что делает воду непригодной для питья

4.1.2.9.4. Измерение прозрачности воды с помощью шрифта

Пробу воды в транспортной таре энергично взбалтывают в течение 2-3 мин и сразу же наливают в сухой цилиндр до верхней отметки. В случае, если в воде имеется муть от выпавшего при стоянии гидроксида железа или содержатся грубодисперсные взвеси, ее следует брать после взбалтывания и отстаивания в течение 1 мин. Затем сливают воду через кран до тех пор, пока буквы шрифта не станут видимыми.

Измерение повторяют, доливая воду в цилиндр до тех пор, пока шрифт снова станет нечитаемым, и вновь сливая воду до проявления шрифта. В качестве результата измерения берут среднее арифметическое из 3 измерений высоты слоя воды.

Прозрачность воды по шрифту выражают в сантиметрах с точностью до 0,1 см.

4.1.2.10. Оформление результатов измерений

4.1.2.10.1. Результаты измерений температуры и запаха X в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta \quad (P = 0,95), \quad (4.1)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности измерения показателя (см. 4.1.2.2).

4.1.2.10.2. Результаты измерений прозрачности X в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде

$$X \pm 0,01 \cdot \delta \quad (P = 0,95), \quad (4.2)$$

где $\pm \delta$ – границы характеристики погрешности измерения прозрачности, % (см. 4.1.2.2).

4.2. Водородный показатель, электрическая проводимость, окислительно-восстановительный потенциал

4.2.1. Общая характеристика и методы определения

Произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов в химически чистой воде является постоянной величиной, равной 10^{-14} при температуре 25 °С. Оно остается неизменным и в присутствии веществ, диссоциирующих с образованием водородных и гидроксильных ионов. В чистой воде концентрации водородных и гидроксильных ионов равны 10^{-7} моль/дм³, что соответствует нейтральному состоянию раствора. В кислых растворах $[H^+] > 10^{-7}$ моль/дм³, а в щелочных $[H^+] < 10^{-7}$ моль/дм³.

Для удобства выражения концентрации водородных ионов в воде используют величину, представляющую собой взятый с обратным знаком десятичный логарифм их концентрации. Эта величина называется водородным показателем и обозначается рН ($pH = -\lg[H^+]$).

Величина рН является одним из важнейших показателей качества вод и характеризует состояние кислотно-основного равновесия воды. От величины рН зависит развитие и жизнедеятельность водной биоты, формы миграции различных элементов, агрессивное действие воды на вмещающие породы, металлы, бетон.

На величину рН поверхностных вод влияет состояние карбонатного равновесия, интенсивность процессов фотосинтеза и распада органических веществ, содержание гумусовых веществ.

В большинстве водных объектов рН воды обычно колеблется в пределах от 6,3 до 8,5. В речных и озерных водах зимой отмечаются более низкие по сравнению с летним периодом значения рН.

Величина рН поверхностных вод, подверженных интенсивному загрязнению сточными водами или влиянию подземных вод, может изменяться в более широких пределах из-за наличия в их составе сильных кислот или оснований.

Окислительно-восстановительный потенциал (E_h) является одной из важных характеристик окислительно-восстановительного состояния природных вод. Он в значительной степени определяет геохимическую подвижность элементов с переменной валентностью и формы их миграции. От величин E_h и pH зависит жизнедеятельность микроорганизмов, направление и способы трансформации органического вещества природных вод [3].

Некоторые элементы присутствуют в природных водах в виде соединений с разной степенью окисления, составляя отдельную окислительно-восстановительную систему. Совместное существование ряда таких систем приводит к установлению некоторого подвижного равновесного состояния, определяющего E_h воды.

Окислительно-восстановительные системы, влияние которых на общий E_h среды преобладает, являются потенциалопределяющими. Таких систем может быть несколько. Они образуются за счет кислорода, соединений железа, серы, некоторых органических веществ.

Главным потенциалопределяющим элементом для поверхностных вод является кислород. Даже небольшие его количества заметно влияют на величину E_h . При увеличении содержания кислорода в воде величина E_h растет и может достигать величин порядка +700 мВ.

Особое положение занимает сера. Она обладает способностью существовать в виде соединений со степенью окисления от -2 (сульфиды) до +6 (сульфаты), образуя ряд промежуточных форм. Наличие сероводорода в водах в условиях, близких к равновесным, указывает на низкий E_h (до -100 мВ и ниже) и восстановительную среду, губительную для большинства живых организмов.

Железо является одним из наиболее распространенных элементов в природных водах и при достаточно высокой его концентрации система Fe^{3+}/Fe^{2+} также может влиять на общую величину E_h , особенно при пониженном pH среды.

В природной воде E_h теоретически может изменяться от -500 до +700 мВ. Эти пределы связаны с устойчивостью воды как химического соединения. Поверхностные воды, а также грунтовые воды, содержащие свободный кислород, характеризуются обычно величиной E_h , изменяющейся от +150 до +500 мВ. Подземные воды, связанные с битуминозными породами или нефтяными залежами, могут иметь величину E_h значительно ниже нуля, местами до -500 мВ [21].

Удельная электрическая проводимость (удельная электропроводность) – количественная характеристика способности воды проводить электрический ток. В чисто физическом смысле это величина,

обратная электрическому сопротивлению воды при температуре 25 °С, находящейся между двумя электродами с поверхностью 1 см², расстояние между которыми равно 1 см. Единица удельной электрической проводимости – Сименс на 1 м (См/м). Для воды в качестве единицы измерения используют производные величины – миллиСимменс на 1 м (мСм/м) или микроСименс на 1 см (мкСм/см).

В большинстве случаев удельная электрическая проводимость поверхностных вод суши является приблизительной характеристикой концентрации в воде неорганических электролитов – катионов Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и анионов Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻. Присутствие других ионов, например Fe(II), Fe(III), Mn(II), NO₃⁻, HPO₄²⁻ обычно мало сказывается на величине удельной электрической проводимости, так как эти ионы редко встречаются в воде в значительных количествах. Водородные и гидроксильные ионы в диапазоне их обычных концентраций в поверхностных водах суши на удельную электрическую проводимость практически не влияют. Столь же мало и влияние растворенных газов.

Таким образом, удельная электрическая проводимость поверхностных вод суши зависит в основном от их минерализации и обычно колеблется в пределах от 50 до 10000 мкСм/см.

Измерение рН воды и Eh осуществляют потенциометрическим, а удельной электрической проводимости – кондуктометрическим методом с помощью соответствующих приборов – рН-метров, иономеров, кондуктометров. Современные приборы (мультипараметровые иономмеры) могут быть укомплектованы датчиками (электродами) на все показатели и позволяют проводить их измерение практически одновременно. Кроме того, как правило, они могут работать от батарей или аккумуляторов, что позволяет использовать их в полевых условиях, в том числе проводить измерения непосредственно в водном объекте. Если требуется измерять Eh в отобранной пробе, требуется укомплектовать прибор также проточной ячейкой. При измерении Eh следует принимать те же меры предосторожности, которые соблюдают при определении кислорода. По этой причине следует минимизировать контакт пробы с атмосферой, для чего используют проточные ячейки, если нельзя измерить Eh непосредственно в водном объекте. Определение Eh, так же как и кислорода, проводится на месте отбора проб, недопустимо проводить определение после доставки проб в лабораторию. В настоящем руководстве не приводится методика определения Eh из-за разнообразия приборов, ячеек и датчиков. При необходимости его можно определять в соответствии с руководством по

эксплуатации конкретного прибора, но учитывая приведенные выше ограничения.

При измерении E_h в качестве индикаторного обычно используют платиновый электрод, а в качестве вспомогательного – хлорсеребряный. Платиновый электрод, введенный в среду, содержащую обратимые окислительно-восстановительные системы, приобретает ее потенциал. Скорость установления потенциала зависит от ряда факторов, среди которых главным является окислительно-восстановительная емкость среды. Она определяется концентрациями окисленных и восстановленных форм элементов в растворе. Лучшие результаты получаются при использовании тонкослойных платиновых электродов, обладающих малой собственной емкостью, что ускоряет установление потенциала, однако эти электроды имеют малый срок эксплуатации.

В настоящее время существует большое количество приборов для измерения pH , различающихся как точностными характеристиками, так и стоимостью. Приобретая прибор, следует иметь в виду, что норма точности измерения pH согласно ГОСТ 27384 составляет 0,1 единицы pH (ед. pH), поэтому допускаемая величина погрешности по паспорту прибора не должна превышать эту величину. В то же время при выполнении некоторых гидрохимических расчетов с использованием величины pH требуется измерять ее с точностью не более 0,05 ед. pH , поэтому при выборе подходящего pH -метра следует учитывать, какие задачи будут решаться с его помощью.

Ранее для определения pH в природных водах широко использовался визуальный метод, основанный на сравнении окрасок шкалы, состоящей из буферных растворов с точно известными величинами pH , в которые добавлен тот или иной многоцветный кислотно-основной индикатор, и исследуемой воды с теми же индикаторами. Шкала, приготовленная с шагом 0,2 ед. pH , позволяет при определенном навыке определять pH с точностью 0,1 ед. pH , однако при реализации метода возникают сложности при измерении pH окрашенных и мутных проб, а также обусловленные ограниченным сроком службы шкалы, при том, что ее приготовление довольно трудоемко. В настоящее время этот метод используется редко и в данном руководстве не приводится.

4.2.2. РД 52.24.495. Водородный показатель и удельная электрическая проводимость вод. Методика выполнения измерений электрометрическим методом

4.2.2.1. Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методики выполнения измерений (далее – методика) водородного показателя в диапазоне от 4 до 10 ед. рН и удельной электрической проводимости в диапазоне от 5 до 10000 мкСм/см в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод электрометрическим методом.

4.2.2.2. Приписанные характеристики погрешности измерений

4.2.2.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 4.2.

Таблица 4.2

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измерения	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R	Показатель точности (границы погрешности при вероятности $P = 0,95$) $\pm\Delta$
Водородный показатель, ед рН: от 4 до 10 включ.	0,02	0,05	0, 1
Удельная электрическая проводимость ν , мкСм/см: От 5 до 200 включ. Св. 200 до 10000 включ.	0,02· ν 0,01· ν	0,05· ν 0,02· ν	0,10· ν 0,05· ν

4.2.2.2.2. 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 выполнения измерений в конкретной лаборатории.

4.2.2.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.2.2.3.1. Средства измерений и вспомогательные устройства

4.2.2.3.1.1. Иономер-солемер со стеклянным и вспомогательным электродами и датчиком удельной электрической проводимости любого типа или рН-метр-милливольтметр любого типа со стеклянным и вспомогательным электродами с погрешностью измерения рН, не превышающей $\pm 0,1$ ед. рН, и кондуктометр электрического сопротивления с минимально определяемой величиной удельной электрической проводимости не более 5 мкСм/см и погрешностью не более $\pm 5\%$.

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

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

4.2.2.3.1.4. Термометр с ценой деления $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.2.2.3.1.5. Колбы мерные не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 250 см^3 – 1 шт.; 500 см^3 – 1 шт.; 1000 см^3 – 1 шт.

4.2.2.3.1.6. Пипетка с одной меткой по ГОСТ 29169-91 вместимостью 25 см^3 – 1 шт.

4.2.2.3.1.7. Цилиндр мерный по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 см^3 – 1 шт.

4.2.2.3.1.8. Стаканы химические по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см^3 – 1 шт.; 500 см^3 – 1 шт.

4.2.2.3.1.9. Термостат водяной с точностью поддержания температуры $\pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 1 шт.

4.2.2.3.1.10. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82 – 3 шт.

4.2.2.3.1.11. Колбы конические или плоскодонные по ГОСТ 25336-82 вместимостью не менее $1,5\text{ дм}^3$ – 2 шт.

4.2.2.3.1.12. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 см – 1 шт.

4.2.2.3.1.13. Промывалка.

4.2.2.3.1.14. Эксикатор по ГОСТ 25336-82.

4.2.2.3.1.15. Шкаф сушильный общелабораторный.

4.2.2.3.1.16. Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

4.2.2.3.1.17. Сосуды полиэтиленовые для хранения растворов и проб воды вместимостью 0,5-1,0 дм³ и 50-100 см³.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.2.2.3.1.

4.2.2.3.2. Реактивы и материалы

4.2.2.3.2.1. Стандарт-титры для рН-метрии для приготовления образцовых буферных растворов по ТУ 6-09-2541-72 или гидрофталат (бифталат) калия $\text{KOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ по ТУ 6-09-4433-77, ч.д.а.; калий фосфорнокислый однозамещенный (дигидрофосфат калия KH_2PO_4) по ГОСТ 4198-75, ч.д.а.; натрий фосфорнокислый двузамещенный (гидрофосфат натрия Na_2HPO_4) по ГОСТ 11773-76, ч.д.а.; натрий тетраборнокислый 10-водный (тетраборат натрия) по ГОСТ 4199-76, ч.д.а.; бромид натрия, ч.

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

4.2.2.3.2.3. Ацетон по ГОСТ 2603-79, ч.д.а.

4.2.2.3.2.4. Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300-87.

4.2.2.3.2.5. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.2.3.2.6. Вода бидистиллированная.

4.2.2.3.2.7. Фильтровальная бумага.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.2.3.2.

4.2.2.4. Метод измерений

При измерении рН воды электрометрическим методом используется система, состоящая из стеклянного электрода, потенциал которого зависит от концентрации (активности) ионов водорода, и вспомогательного электрода. Электродная система при погружении в пробу воды развивает э.д.с., линейно зависящую от активности ионов водорода.

Измерение удельной электрической проводимости основано на измерении электрического сопротивления раствора, находящегося

между двумя платиновыми (платинированными) электродами с поверхностью 1 см^2 , расстояние между которыми равно 1 см.

При изменении температуры на 1°C величина удельной электрической проводимости изменяется (возрастает с ростом температуры) примерно на 2 %. Поэтому для исключения данной погрешности измерение проводят в термостатируемой пробе или с использованием автоматического термокомпенсатора. В противном случае в результаты вносят соответствующие поправки.

4.2.2.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

4.2.2.5.1. При выполнении измерений pH и удельной электрической проводимости в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в государственных стандартах и соответствующих нормативных документах.

4.2.2.5.2. По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 3, 4 классам опасности по ГОСТ 12.1.007-76.

4.2.2.5.3. Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

4.2.2.5.4. См. 4.1.2.5.2.

4.2.2.6. Требования к квалификации операторов

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

4.2.2.7. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха $(22 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25°C ;
- напряжение в сети $(220 \pm 10) \text{ В}$;

– частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

4.2.2.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Для измерения рН пробу воды из пробоотборного устройства отбирают после отбора проб для определения растворенного кислорода и сероводорода. Если измерение рН нельзя провести немедленно, пробу воды сифоном переливают в полиэтиленовый сосуд вместимостью 50-100 см³, заполняя его до краев, и герметично закрывают. Определение рН должно быть выполнено не позднее 2 ч после отбора пробы. Пробы, отобранные в зимний период на малозагрязненных участках водных объектов, допускается хранить в течение суток в холодном месте. Перед тем, как открывать пробку флакона для измерения рН следует довести температуру пробы до того значения, которое она имела в момент отбора.

Пробу воды для измерения удельной электрической проводимости отбирают аналогичным образом. Срок хранения пробы до анализа не должен превышать 24 ч.

4.2.2.9. Подготовка к выполнению измерений

4.2.2.9.1. Приготовление растворов и реактивов для градуировки рН-метра

4.2.2.9.1.1. Дистиллированная вода, свободная от CO₂

1,5 дм³ дистиллированной воды кипятят 20 мин, быстро охлаждают и закрывают колбу пробкой. Используют в день приготовления.

4.2.2.9.1.2. Насыщенный раствор хлорида калия

60 г хлорида калия растворяют в 140 см³ дистиллированной воды при 50-60 °С и охлаждают раствор до комнатной температуры. Используют для заполнения вспомогательного (хлорсеребряного) электрода.

4.2.2.9.1.3. Образцовые буферные растворы из стандарт-титров

Образцовые буферные растворы, имеющие значения рН 4,01; 6,86; 9,18 при температуре 25 °С готовят в соответствии с инструкцией по применению стандарт-титров. При отсутствии стандарт-титров буферные растворы готовят в соответствии с 4.2.2.9.1.4-4.2.2.9.1.6.

4.2.2.9.1.4. Буферный раствор с рН 4,01

5,1055 г предварительно высушенного при 110 °С до постоянной массы гидрофталата калия количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют и доводят объем до метки дистиллированной водой. При 25 °С этот раствор имеет рН 4,01.

4.2.2.9.1.5. Буферный раствор с рН 6,86

0,6805 г дигидрофосфата калия и 0,710 г гидрофосфата натрия, предварительно высушенных до постоянной массы при 110 °С, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в свободной от СО₂ дистиллированной воде (4.2.2.9.1.1) и доводят объем до метки той же водой. При 25 °С этот раствор имеет рН 6,86.

4.2.2.9.1.6. Буферный раствор с рН 9,18

1,907 г тетрабората натрия, предварительно выдержанного в течение нескольких суток в эксикаторе над бромидом натрия, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в свободной от СО₂ дистиллированной воде и доводят объем до метки той же водой. При 25 °С этот раствор имеет рН 9,18.

Все буферные растворы хранят в герметично закрытых полиэтиленовых сосудах в холодильнике не более 3 мес.

4.2.2.9.2. Приготовление растворов и реактивов для градуировки кондуктометра

4.2.2.9.2.1. Градуировочный раствор хлорида калия, 0,1 моль/дм³

3,7280 г хлорида калия, предварительно высушенного до постоянной массы при 105 °С, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют и доводят объем раствора до метки свежеприготовленной бидистиллированной водой.

4.2.2.9.2.2. Градуировочный раствор хлорида калия, 0,01 моль/дм³

Отбирают 25 см³ раствора хлорида калия с концентрацией 0,1 моль/дм³, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доводят объем раствора до метки свежеприготовленной бидистиллированной водой.

Градуировочный раствор хлорида калия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ хранят в плотно закрытом полиэтиленовом сосуде не более 6 мес; раствор с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³ – не более 3 мес.

Удельные электрические проводимости градуировочных растворов хлорида калия с концентрацией 0,1 и 0,01 моль/дм³ при (25±5) °С составляют соответственно 12890 и 1412 мкСм/см.

4.2.2.9.3. Подготовка приборов, измерительного и вспомогательного электродов и ячейки к работе, градуировка

Подготовку рН-метра (иономера), измерительного стеклянного и вспомогательного электродов, кондуктометра, ячейки (датчика) к работе и их градуировку осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации приборов и паспортами на электроды.

Для измерения удельной электрической проводимости поверхностных вод суши в большинстве случаев пригодны ячейки, константы которых находятся в пределах 0,8-1,5. Для измерения удельной электрической проводимости вод с очень низкой минерализацией следует использовать ячейки с константой от 0,1 до 0,5, с высокой минерализацией – до 10.

4.2.2.10. Выполнение измерений

4.2.2.10.1. Измерение рН

Электроды тщательно ополаскивают дистиллированной водой, удаляют остатки воды, промокая их фильтровальной бумагой, опускают в анализируемую пробу и через 1-3 мин (после установления постоянного значения) записывают показания прибора. Повторяют измерения через 1 мин. За величину рН принимают среднюю величину из двух измерений, отличающихся не более, чем на 0,05 ед. рН.

Если рН-метр не снабжен термокомпенсатором, одновременно следует измерить температуру пробы воды. При выполнении измерений при температуре, отличающейся от 25 °С более чем на ± 5 °С, следует проводить ручную компенсацию температуры в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

4.2.2.10.2. Измерение удельной электрической проводимости

Измерительную ячейку (датчик) ополаскивают дистиллированной водой, затем дважды анализируемой пробой воды и выполняют измерение удельной электрической проводимости в соответствии с инструкцией по эксплуатации используемого кондуктометра и ячейки. Если в приборе нет термокомпенсатора, ячейку с пробой воды выдерживают 10 мин в термостате при 25 °С или измеряют действительную температуру пробы и вводят температурную поправку в результат измерения удельной электрической проводимости. Для каждой пробы проводят не менее двух параллельных измерений.

При измерении удельной электрической проводимости вод, загрязненных склонными к адсорбции органическими соединениями

(жиры, масла, синтетические поверхностно-активные вещества и т.п.), после каждого измерения электроды должны быть промыты органическим растворителем (ацетоном, хлороформом, спиртом) и дистиллированной водой.

Если проводят измерение удельной электрической проводимости окрашенных вод, содержащих значительные количества гумусовых веществ, целесообразно использовать гладкие платиновые (а не платинированные) электроды.

4.2.2.11. Вычисление и оформление результатов измерений

4.2.2.11.1. За величину рН принимают показания, считываемые с индикатора (дисплея) прибора.

4.2.2.11.2. Если измерение удельной электрической проводимости проведено при температуре $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$, ее величину ν , мкСм/см, считывают с индикатора (дисплея) прибора. Если в приборе нет температурной компенсации или нет возможности термостатировать пробу, величину удельной электрической проводимости рассчитывают по формуле

$$\nu = \nu_t \cdot f, \quad (4.3)$$

где ν_t – величина удельной электрической проводимости при температуре измерения, мкСм/см;

f – температурная поправка (таблица 4.3).

Если прибор градуирован в других единицах, результат измерения необходимо перевести в микросименс на сантиметр.

4.2.2.11.3. Результаты измерений рН в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде

$$\text{pH} \pm \Delta, \quad (P = 0,95), \quad (4.4)$$

где рН – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r (0,06 ед. рН).

4.2.2.11.4. Результаты измерений удельной электрической проводимости ν в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде

$$\nu \pm \Delta, \text{ мкСм/см}, \quad (P = 0,95), \quad (4.5)$$

где ν – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \cdot \sigma_r$);

$\pm \Delta$ – границы погрешности измерений (таблица 4.2).

При этом указывают действительную температуру измерения, если проводилась автоматическая или математическая коррекция результата.

Таблица 4.3

Температурная поправка f результата измерения удельной электрической проводимости

Температура, °C	Десятые доли °C									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	1,918	1,912	1,906	1,899	1,893	1,887	1,881	1,875	1,869	1,863
1	1,857	1,851	1,845	1,840	1,834	1,828	1,822	1,817	1,811	1,805
2	1,800	1,794	1,788	1,783	1,777	1,772	1,766	1,761	1,756	1,750
3	1,745	1,740	1,734	1,729	1,724	1,719	1,713	1,708	1,703	1,698
4	1,693	1,688	1,683	1,678	1,673	1,666	1,663	1,658	1,653	1,648
5	1,643	1,638	1,634	1,629	1,624	1,619	1,615	1,610	1,605	1,601
6	1,596	1,590	1,587	1,582	1,578	1,573	1,569	1,564	1,560	1,555
7	1,551	1,547	1,542	1,538	1,534	1,529	1,525	1,521	1,516	1,512
8	1,508	1,504	1,500	1,496	1,491	1,487	1,483	1,479	1,475	1,471
9	1,467	1,463	1,459	1,455	1,451	1,447	1,443	1,439	1,436	1,432
10	1,428	1,424	1,420	1,416	1,413	1,409	1,405	1,401	1,398	1,394
11	1,390	1,387	1,383	1,379	1,376	1,372	1,369	1,365	1,362	1,358
12	1,354	1,351	1,347	1,344	1,341	1,337	1,334	1,330	1,327	1,323
13	1,320	1,317	1,313	1,310	1,307	1,303	1,300	1,297	1,294	1,290
14	1,287	1,284	1,281	1,278	1,274	1,271	1,268	1,265	1,262	1,259
15	1,256	1,253	1,249	1,246	1,243	1,240	1,237	1,234	1,231	1,228
16	1,225	1,222	1,219	1,216	1,214	1,211	1,208	1,205	1,202	1,199
17	1,196	1,193	1,191	1,188	1,185	1,182	1,179	1,177	1,174	1,171
18	1,168	1,166	1,163	1,160	1,157	1,155	1,152	1,149	1,147	1,144
19	1,141	1,139	1,136	1,134	1,131	1,128	1,126	1,123	1,121	1,118
20	1,116	1,113	1,111	1,108	1,105	1,103	1,101	1,098	1,096	1,093
21	1,091	1,088	1,086	1,083	1,081	1,079	1,076	1,074	1,071	1,069
22	1,067	1,064	1,062	1,060	1,057	1,055	1,053	1,051	1,048	1,046
23	1,044	1,041	1,039	1,037	1,035	1,032	1,030	1,028	1,026	1,024
24	1,021	1,019	1,017	1,015	1,013	1,011	1,008	1,006	1,004	1,002
25	1,000	0,998	0,996	0,994	0,992	0,990	0,987	0,985	0,983	0,981
26	0,979	0,977	0,975	0,973	0,971	0,969	0,967	0,965	0,963	0,961
27	0,959	0,957	0,955	0,953	0,952	0,950	0,948	0,946	0,944	0,942
28	0,940	0,938	0,936	0,934	0,933	0,931	0,929	0,927	0,925	0,923
29	0,921	0,920	0,918	0,916	0,914	0,912	0,911	0,909	0,907	0,905
30	0,903	0,902	0,900	0,898	0,896	0,895	0,893	0,891	0,889	0,888
31	0,886	0,884	0,883	0,881	0,879	0,877	0,876	0,874	0,872	0,871
32	0,869	0,867	0,865	0,864	0,863	0,861	0,859	0,858	0,856	0,854
33	0,853	0,851	0,850	0,848	0,846	0,845	0,843	0,842	0,840	0,839
34	0,837	0,835	0,834	0,832	0,831	0,829	0,828	0,826	0,825	0,823
35	0,822	0,820	0,819	0,817	0,816	0,814	0,813	0,811	0,810	0,806

4.2.2.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

4.2.2.12.1. Общие положения

4.2.2.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости).

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

4.2.2.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости См. 2.5.2.1.

4.3. Цвет, цветность

4.3.1. Общая характеристика и методы определения

Цвет (цветность) воды обусловлены присутствием в ней окрашенных примесей, главным образом гумусовых веществ и соединений железа. Цвет воды является качественной характеристикой и описывается словесно, например: бесцветная, светло-желтая, зеленовато-желтая. Цветность воды измеряется количественно и выражается в градусах цветности. Определяют цветность визуально по специальной шкале или фотометрически.

Различают «истинную» цветность, обусловленную только растворенными веществами, и «кажущуюся», вызванную присутствием в воде растворенных, коллоидных и взвешенных веществ. Вещества, обуславливающие цветность, поступают в поверхностные воды в результате процессов химического выветривания горных пород, с подземным стоком, при вымывании из почв и торфяников. Вызывать довольно интенсивную окраску воды также могут сточные воды некоторых предприятий.

За единицу цветности – градус цветности – принята цветность раствора, содержащего определенные концентрации хлорплатината калия и хлорида кобальта. Цветность поверхностных вод колеблется в широких пределах – от единиц до сотен градусов. Обычно цветность повышена в водах рек и озер, расположенных в лесной и болотистой местностях, за счет поверхностного стока гумусовых веществ.

Высокая цветность воды ухудшает ее органолептические свойства, может снижать кон-

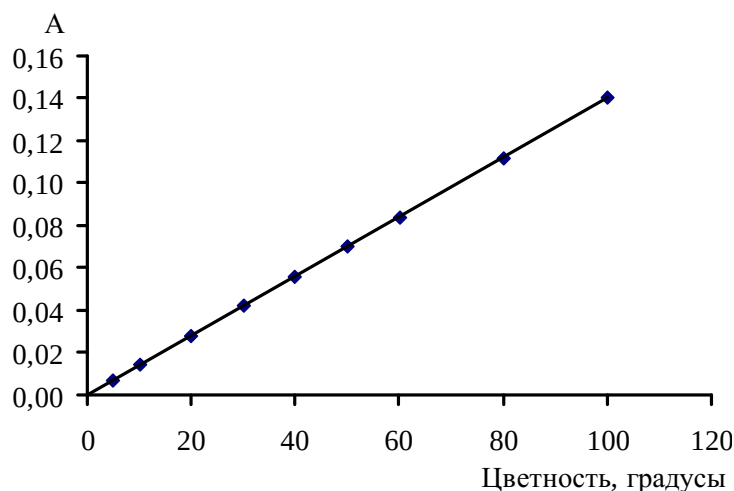


Рис.4.1. Градуировочная зависимость оптической плотности пробы (А) от величины цветности при 436 нм в кюветах 5 см

ва, может снижать концентрацию растворенного кислорода в водном объекте. Предельно допустимая величина цветности в питьевой воде составляет 20 градусов цветности (в некоторых случаях допускается 35 градусов) [22].

Для определения цветности используют как визуальный, так и инструментальные методы – фотометрический и спектрофотометрический. Наиболее

простой фотометрический метод основан на измерении оптической плотности раствора при длине волны 436 нм (или 440 нм) и сравнении её с градуировочной зависимостью. Типичный вид градуировочной зависимости в диапазоне от 0 до 100 градусов цветности приведен на рисунке 4.1.

Более сложные спектрофотометрические измерения цветности предполагают выполнение измерений при разных длинах волн и специальные приемы расчета цветности [3, 23]. В настоящем руководстве эти способы не приводятся.

4.3.2. РД 52.24.497. Цветность поверхностных вод суши. Методика выполнения измерений фотометрическим и визуальным методами

4.3.2.1. Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) цветности поверхностных вод суши в диапазоне от 5 до 500 градусов цветности фотометрическим и визуальным методами.

4.3.2.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

Таблица 4.4

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений величины цветности X, градус цветности	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , градус цветности	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , градус цветности	Показатель правильности (границы систематической погрешности при вероятности $P = 0,95$) $\pm\Delta_c$, градус цветности	Показатель точности (границы погрешности при вероятности $P = 0,95$) $\pm\Delta$, градус цветности
Фотометрический метод				
От 5 до 20 включ.	$1+0,006 \cdot X$	$1+0,01 \cdot X$	1	2
Св. 20 до 500 включ.	$1+0,006 \cdot X$	$1+0,01 \cdot X$	$0,03 \cdot X$	$3+0,03 \cdot X$
Визуальный метод				
от 5 до 500 включ.	$1+0,03 \cdot X$	$2+0,04 \cdot X$	$1+0,03 \cdot X$	$3+0,08 \cdot X$

4.3.2.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 4.4.

4.3.2.2.2. См.4.2.2.2.2.

4.3.2.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.3.2.3.1. Средства измерений и вспомогательные устройства

4.3.2.3.1.1. Спектрофотометр (фотометр) любого типа, обеспечивающий выполнение измерений при длине волны 436 (440) нм.

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

4.3.2.3.1.3. Колбы мерные не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 10 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

4.3.2.3.1.4. Пипетки градуированные не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 1 шт.; 2 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.

4.3.2.3.1.5. Бюретки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29251-91 вместимостью: 25 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.

4.3.2.3.1.6. Цилиндры мерные с плоским прозрачным дном (Несслера) вместимостью 100 см³ с отметками 100 см³ и 50 см³ – 20 шт.

4.3.2.3.1.7. Цилиндр мерный по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 см³ – 1 шт.

4.3.2.3.1.8. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

4.3.2.3.1.9. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров – 1 шт.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.3.2.3.1.

4.3.2.3.2. Реактивы и материалы

4.3.2.3.2.1. Гексахлорплатинат калия по ТУ 6-09-05-688-77, ч., и кобальт хлористый 6-водный (хлорид кобальта) по ГОСТ 4525-77, ч.д.а., или калий двуххромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, ч.д.а., и кобальт (II) сернокислый 7-водный (сульфат кобальта) по ГОСТ 4462-78, ч.д.а.

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

4.3.2.3.2.3. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

4.3.2.3.2.4. Фильтры мембранные "Владипор МФАС-ОС-2", 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

4.3.2.3.2.5. 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 4.3.2.3.2.

4.3.2.4. Метод измерения

4.3.2.4.1. Выполнение измерений визуальным методом (далее – вариант 1) основано на визуальном сравнении окраски анализируемой воды с искусственной (имитационной) шкалой цветности, создаваемой определенным соотношением растворов хлорплатината калия и хлорида кобальта. При отсутствии хлорплатината калия шкалу готовят на основе растворов дихромата калия и сульфата кобальта.

4.3.2.4.2. Выполнение измерений фотометрическим методом (далее – вариант 2) основано на измерении оптической плотности анализируемой воды при длине волны 436 (440) нм. Цветность в градусах находят по градуировочной зависимости.

Определению цветности мешают взвешенные вещества, которые удаляют фильтрованием пробы. При использовании визуального метода допустимо отстаивание пробы.

4.3.2.5. Требования безопасности

4.3.2.5.1. При выполнении измерений цветности в пробах поверхностных вод суши соблюдают требования безопасности, установленные в государственных стандартах и соответствующих нормативных документах.

4.3.2.5.2. По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3 классам опасности по ГОСТ 12.1.007-76.

4.3.2.5.3. См. 4.2.2.5.3.

4.3.2.5.4. См. 4.1.2.5.2.

4.3.2.6. 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 3 мес. и освоившие методику выполнения измерений.

4.3.2.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

4.3.2.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм. Допустимо использование бумажных фильтров "синяя лента". При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата отбрасывают.

Измерение должно быть выполнено в течение 6 ч после отбора пробы. Если это невозможно, допускается хранение фильтрованных проб при температуре не выше 10 °С в герметично закрытых флаконах в течение 3 сут.

4.3.2.9. Подготовка к выполнению измерений

4.3.2.9.1. Приготовление растворов и реактивов

4.3.2.9.1.1. Приготовление аттестованной смеси № 1

1,245 г гексахлорплатината калия (K_2PtCl_6) и 1,000 г хлорида кобальта ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) растворяют в 500 см³ дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1 дм³, добавляют 100 см³ концентрированной соляной кислоты и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Полученный раствор содержит 500 мг платины в 1 дм³.

Аттестованное значение величины цветности аттестованной смеси № 1 равно (500±10) градусов цветности. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в темном месте не более 6 мес.

4.3.2.9.1.2. Приготовление аттестованной смеси № 2

0,0875 г дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$), 2,000 г сульфата кобальта ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) растворяют в 500 см³ дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1 дм³, добавляют 1 см³ концентрированной серной кислоты и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

Аттестованное значение величины цветности аттестованной смеси № 2 равно (500±10) градусов цветности. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в темном месте не более 3 мес.

4.3.2.9.1.3. Раствор серной кислоты

1 см³ концентрированной серной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 1 дм³.

4.3.2.9.2. Приготовление имитационных шкал цветности для выполнения измерений по варианту 1

4.3.2.9.2.1. Приготовление шкалы цветности в диапазоне от 5 до 200 градусов цветности

В цилиндры Несслера вместимостью 100 см^3 вносят с помощью градуированных пипеток вместимостью 5 и 10 см^3 и бюреток вместимостью 25 и 100 см^3 раствор аттестованной смеси № 1 или № 2 в соответствии с таблицей 4.5 и доводят до объема 100 см^3 дистиллированной водой (при использовании аттестованной смеси № 1) или раствором серной кислоты по 4.3.2.9.1.3 (при использовании аттестованной смеси № 2).

Цилиндры Несслера следует подбирать таким образом, чтобы высоты столба воды, соответствующие метке 100 см^3 для разных цилиндров отличались не более чем на 5 мм.

Таблица 4.5

Приготовление имитационной шкалы цветности в диапазоне от 5 до 200 градусов цветности

Номер раствора шкалы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем аттестованной смеси, см^3	0	1	2	3	4	5	6	8	10
Цветность, градус цветности	0	5	10	15	20	25	30	40	50
Номер раствора шкалы	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Объем аттестованной смеси, см^3	12	14	16	20	24	28	32	36	40
Цветность, градус цветности	60	70	80	100	120	140	160	180	200

4.3.2.9.2.2. Приготовление шкалы цветности в диапазоне от 200 до 500 градусов цветности

В цилиндры Несслера вместимостью 100 см^3 , имеющие отметку 50 см^3 , вносят с помощью бюреток вместимостью 25 и 100 см^3 раствор аттестованной смеси № 1 или № 2 в соответствии с таблицей 4.6 и доводят до объема 50 см^3 дистиллированной водой (при использовании аттестованной смеси № 1) или раствором серной кислоты по 4.3.2.9.1.3 (при использовании аттестованной смеси № 2).

Приготовленную шкалу хранят в темном месте в плотно закрытых цилиндрах Несслера не более трех суток для растворов № 1-5, не более недели для растворов № 6-8, не более 2 недель для растворов № 9-12, не более месяца для растворов № 13-18 и до 3 мес. для растворов № 19-26.

Допускается готовить имитационную шкалу только в том диапазоне, который требуется для проведения измерений в конкретной лаборатории или на конкретном водном объекте, однако при этом обя-

зательно соблюдать интервалы между соседними растворами шкалы, приведенные в таблицах 4.5 и 4.6.

Таблица 4.6

**Приготовление имитационной шкалы цветности в диапазоне от 200 до 500
градусов цветности**

Номер раствора шкалы	19	20	21	22	23	24	25	26
Объем аттестованной смеси, см ³	20	24	28	32	36	40	45	50
Цветность, градус цветности	200	240	280	320	360	400	450	500

4.3.2.9.3. Установление градуировочной зависимости для выполнения измерений по варианту 2

В мерные колбы вместимостью 100 см³ вносят с помощью градуированных пипеток вместимостью 5 и 10 см³ и бюреток вместимостью 25 и 100 см³ раствор аттестованной смеси № 1 или № 2 в соответствии с таблицей 4.7 и доводят до объема 100 см³ дистиллированной водой (при использовании аттестованной смеси № 1) или раствором серной кислоты по 4.3.2.9.1.3 (при использовании аттестованной смеси № 2).

Таблица 4.7

Приготовление образцов для установления градуировочной зависимости при выполнении измерений величины цветности фотометрическим методом

Номер образца для градуировки	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем аттестованной смеси, см ³	0	1	2	4	6	8	10	12	16
Цветность образца, градус цветности	0	5	10	20	30	40	50	60	80
Номер образца для градуировки	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Объем аттестованной смеси, см ³	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Цветность образца, градус цветности	100	150	200	250	300	350	400	450	500

Измеряют оптическую плотность полученных образцов при 436 нм (или 440 нм при использовании фотометров, снабженных светофильтрами) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см. Оптическую плотность холостого опыта (образец № 1) вычитают из оптической плотности остальных растворов.

Рассчитывают градуировочную зависимость величины цветности в градусах от величины оптической плотности методом наименьших квадратов. Градуировочную зависимость устанавливают заново при замене измерительного прибора.

Допускается устанавливать градуировочную зависимость в диапазоне от 5 до 100 градусов, если цветность проб воды, анализируемых в конкретной лаборатории, не превышает 100 градусов цветности.

Для некоторых приборов линейность градуировочной зависимости может не сохраняться во всем диапазоне измеряемых величин. В таком случае следует рассчитывать две градуировочные зависимости – в диапазоне от 5 до 100 градусов цветности и от 100 до 500 градусов цветности.

4.3.2.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

4.3.2.9.4.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал.

4.3.2.9.4.2. См. 2.5.3.

4.3.2.10. Выполнение измерений

4.3.2.10.1. Выполнение измерений по варианту 1

В чистый сухой цилиндр Несслера наливают 100 или 50 см³ (в зависимости от интенсивности окраски) анализируемой воды и сравнивают со шкалой, просматривая открытые цилиндры сверху на белом фоне при рассеянном свете.

4.3.2.10.2. Выполнение измерений по варианту 2

Отфильтрованную пробу воды помещают в кювету с толщиной поглощающего слоя 5 см и измеряют величину оптической плотности при 436 нм (440 нм) относительно дистиллированной воды. Для учета разницы в поглощении кювет измеряют одновременно оптическую плотность холостого опыта – дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности пробы.

4.3.2.11. Вычисление и оформление результатов измерений

4.3.2.11.1. При измерении по варианту 1 за результат измерений принимают величину цветности раствора шкалы, окраска которого совпадает с окраской анализируемой пробы. Если окраска пробы не совпадает с окраской какого-либо раствора шкалы, за результат принимают среднее значение величин цветности соседних растворов, один из которых имеет менее интенсивную, а другой – более интенсивную окраску, чем проба.

4.3.2.11.2. При измерении по варианту 2 цветность анализируемой воды находят по градуировочной зависимости.

4.3.2.11.3. Результат измерений X , градус цветности, в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta \quad (P = 0,95), \quad (4.6)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений цветности, градус цветности.

4.3.2.11.4. См. 2.4.2.2.2.

4.3.2.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

4.3.2.12.1. Общие положения

4.3.2.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки внутрилабораторной прецизионности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности).

4.3.2.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

4.3.2.12.2. Алгоритм оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности

4.3.2.12.2.1. Контрольные процедуры при контроле внутрилабораторной прецизионности осуществляют с использованием рабочих проб.

4.3.2.12.2.2. См. 2.5.2.2.

4.3.2.13. Проверка приемлемости результатов, получаемых в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R ($2,77 \cdot \sigma_R$). При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

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

4.4. Взвешенные вещества, сухой остаток, общее содержание примесей

4.4.1. Общая характеристика

Все содержащиеся в воде вещества можно разделить на растворённые и взвешенные. К растворённым относятся вещества, не задерживающиеся на фильтре при фильтровании пробы. Сумму растворённых веществ называют также сухим остатком. Его можно определить выпариванием профильтрованной пробы, высушиванием остатка при 105 °С или 180 °С до постоянной массы и взвешиванием, либо найти по разности общего содержания примесей и содержания взвешенных веществ. Первый вариант более точный. При представлении результата определения сухого остатка следует указывать температуру, при которой проводилось высушивание.

Взвешенные вещества – это вещества, которые остаются на фильтре при использовании того или иного способа фильтрования. Общепринятым является отнесение к ним частиц минерального и органического происхождения, остающихся на фильтре при фильтровании пробы через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Поскольку бумажные фильтры, используемые иногда при определении взвешенных веществ, имеют поры большего размера, при представлении результата следует указывать тип используемого фильтра.

Общее содержание примесей – сумма всех растворённых и взвешенных веществ, которые определяют выпариванием нефильтрованной пробы воды, высушиванием полученного остатка при 105 °С до постоянной массы и взвешиванием.

4.4.2. РД 52.24.468. Взвешенные вещества и общее содержание примесей в водах. Методика выполнения измерений массовой концентрации гравиметрическим методом

4.4.2.1. Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации взвешенных веществ (более 5 мг/дм³) и общего содержания примесей (более 10 мг/дм³) в поверхностных водах суши и очищенных сточных водах гравиметрическим методом.

4.4.2.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

Таблица 4.8

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измеряемых массовых концентраций 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 точности (границы погрешности при вероятности P = 0,95) $\pm\Delta$, мг/дм ³
Взвешенные вещества От 5 до 50 включ. Св. 50	1 2	2 3	4 7
Общее содержание примесей От 10 до 100 включ. Св. 100	2 3	3 5	7 10

4.4.2.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 4.8.

4.4.2.2.2. См. 4.2.2.2.2.

4.4.2.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.4.2.3.1. Средства измерений и вспомогательные устройства

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

4.4.2.3.1.2. Цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 6 шт.; 250 см³ – 6 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1 дм³ – 1 шт.

4.4.2.3.1.3. Колбы конические по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 500 см³ – 6 шт.; 1 дм³ – 6 шт.

4.4.2.3.1.4. Стакан термостойкий по ГОСТ 25336-82 вместимостью 500 см³ – 1 шт.

4.4.2.3.1.5. Стаканчики для взвешивания (бюксы) низкие по ГОСТ 25336-82 диаметром не более 6 см – 6 шт.

4.4.2.3.1.6. Чашки фарфоровые по ГОСТ 9147-80 вместимостью 100-150 см³ – 6 шт.

4.4.2.3.1.7. Тигли фарфоровые с крышками по ГОСТ 9147-80 диаметром 25-35 мм – 6 шт.

4.4.2.3.1.8. Чашки биологические низкие (Петри) по ГОСТ 25336-82 диаметром 100-150 мм – 2 шт.

4.4.2.3.1.9. Эксикатор по ГОСТ 25336-82.

4.4.2.3.1.10. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.4.2.3.1.11. Печь муфельная по ТУ 79 РСФСР 337-72.

4.4.2.3.1.12. Плитки электрические по ГОСТ 14919-83.

4.4.2.3.1.13. Баня водяная.

4.4.2.3.1.14. Устройство для фильтрования проб под вакуумом с использованием мембранных фильтров или воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром 6-8 см – 6 шт.

4.4.2.3.1.15. Пинцет.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.4.2.3.1.

4.4.2.3.2. Реактивы и материалы

4.4.2.3.2.1. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

4.4.2.3.2.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.4.2.3.2.3. Фильтры мембранные любого типа, устойчивые к нагреванию до 110 °С, диаметром не более 6 см, с диаметром пор 0,45 мкм, или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента", диаметром не более 11 см по ТУ 6-09-1678-86.

4.4.2.3.2.4. Бумага фильтровальная.

4.4.2.4. Метод измерения

Гравиметрический метод определения массовой концентрации взвешенных веществ основан на фильтровании пробы воды через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм и взвешивании полученного осадка после высушивания его до постоянной массы.

Гравиметрический метод определения суммарной массовой концентрации растворенных и взвешенных веществ (общего содержания примесей) основан на выпаривании известного объема нефильтованной анализируемой воды на водяной бане, высушивании остатка при 105 °С до постоянной массы и взвешивании. Массовую концентрацию растворенных веществ (сухой остаток) можно определить расчетным методом.

4.4.2.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

4.4.2.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации взвешенных веществ и общего содержания примесей в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в государственных стандартах и соответствующих нормативных документах.

4.4.2.5.2. См. 4.3.2.5.2.

4.4.2.5.3. См. 4.2.2.5.3.

4.4.2.5.4. См. 4.1.2.5.2.

4.4.2.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, освоившие методику.

4.4.2.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

4.4.2.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Пробы не консервируют. Определение взвешенных веществ и общего содержания примесей следует проводить в возможно более короткий срок после отбора. При невозможности этого пробы хранят в холодильнике не более 7 сут.

При отборе следует избегать попадания в пробу нефтяной пленки, масел и жиров, присутствие которых может исказить результаты определения взвешенных веществ и общего содержания примесей.

4.4.2.9. Подготовка к выполнению измерений

4.4.2.9.1. Подготовка мембранных фильтров

Фильтры кипятят в дистиллированной воде 5-10 мин. Кипячение проводят 3 раза, сливая после каждого раза воду и заменяя её свежей. Затем фильтры помещают в чашки Петри и сушат в сушильном шкафу при 60 °С в течение часа. Чистые фильтры хранят в закрытых чашках Петри.

Перед использованием фильтр маркируют мягким карандашом, с помощью пинцета помещают в маркированный бюкс, сушат при 105 °С в течение часа, охлаждают в эксикаторе и взвешивают закрытый бюкс с фильтром на аналитических весах.

4.4.2.9.2. Подготовка бумажных фильтров

Бумажные обеззоленные фильтры "синяя лента" маркируют, складывают, помещают в воронки и промывают 100-150 см³ дистиллированной воды. Затем пинцетом вынимают фильтр из воронки, помещают в сложенном виде в маркированный бюкс и высушивают в сушильном шкафу при 105 °С в течение часа. Охлаждают бюксы с фильтрами в эксикаторе и, закрыв их крышками, взвешивают на аналитических весах. Повторяют процедуру сушки до тех пор, пока разница между взвешиваниями будет не более 0,5 мг.

4.4.2.9.3. Подготовка тиглей

Фарфоровые тигли с крышками промывают раствором соляной кислоты, затем дистиллированной водой, сушат, прокаливают при 600 °С в течение 2 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Повторяют прокаливание до тех пор, пока разница между взвешиваниями будет не более 0,5 мг.

4.4.2.9.4. Приготовление раствора соляной кислоты

30 см³ соляной кислоты смешивают с 170 см³ дистиллированной воды.

4.4.2.10. Выполнение измерений

4.4.2.10.1. Выполнение измерений взвешенных веществ с использованием мембранного фильтра

Подготовленный и взвешенный мембранный фильтр закрепляют в устройстве для фильтрования. Тщательно перемешивают пробу воды и сразу же отмеривают цилиндром необходимый для анализа объем. Последний зависит от количества взвешенных веществ. Масса осадка взвешенных веществ на фильтре должна быть не менее 2 мг и не более 200 мг. Пропускают воду через фильтр, добавляя ее порциями из цилиндра. Приставший к стенкам воронки для фильтрования осадок смывают на мембранный фильтр порцией фильтрата.

По окончании фильтрования фильтр с осадком дважды промывают охлажденной дистиллированной водой порциями не более 10 см³, извлекают пинцетом из устройства для фильтрования, помещают в тот же бюкс, подсушивают сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 105 °С в течение часа, после чего взвешивают. Повторяют процедуру сушки до тех пор, пока разница между взвешиваниями будет не более 0,5 мг при массе осадка менее 50 мг и 1 мг при массе более 50 мг.

4.4.2.10.2. Выполнение измерений взвешенных веществ с использованием бумажного фильтра

Использование бумажных фильтров допускается в случае отсутствия в лаборатории устройств для мембранного фильтрования. При использовании бумажных фильтров в протоколе делают соответствующую запись.

Взвешенный бумажный фильтр помещают в воронку, смачивают небольшим количеством дистиллированной воды для хорошего прилипания и фильтруют отмеренный объем тщательно перемешанной анализируемой воды (см. 4.4.2.10.1).

По окончании фильтрования дают воде полностью стечь, затем фильтр с осадком трижды промывают охлажденной дистиллированной водой порциями не более 10 см³, осторожно вынимают пинцетом и помещают в тот же бюкс, в котором его взвешивали до фильтрования. Фильтр высушивают 2 ч при 105 °С, охлаждают в эксикаторе и, закрыв бюкс крышкой, взвешивают. Повторяют процедуру сушки, пока разница между взвешиваниями будет не более 0,5 мг при массе осадка менее 50 мг и 1 мг при массе более 50 мг.

4.4.2.10.3. Выполнение измерений общего содержания примесей

Чашки для упаривания помещают на водяную баню, заполненную дистиллированной водой, в них постепенно приливают тщательно перемешанный отмеренный объём анализируемой воды, содержащий от 10 до 250 мг примесей, и упаривают до объема 5-10 см³. Упаренную пробу количественно переносят в тигель, промывая чашку 2-3 раза дистиллированной водой порциями по 4-5 см³. Упаривают пробу в тигле досуха.

После выпаривания дно тигля для удаления загрязнения обтирают фильтровальной бумагой, смоченной раствором соляной кислоты, и ополаскивают дистиллированной водой.

Тигли переносят в сушильный шкаф, сушат при 105 °С в течение 2 ч, охлаждают в эксикаторе, закрывают крышками и взвешивают. Повторяют процедуру сушки и взвешивания до тех пор, пока разница между взвешиваниями не будет менее 0,5 мг.

4.4.2.11. Вычисление и оформление результатов измерений

4.4.2.11.1. Массовую концентрацию взвешенных веществ в воде X , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(m_1' - m_2'') \cdot 1000}{V}, \quad (4.7)$$

где m_1' – масса бюкса с мембранным или бумажным фильтром с осадком взвешенных веществ, г;

m_2'' – масса бюкса с мембранным или бумажным фильтром без осадка, г;

V – объём профильтрованной пробы воды, дм³.

4.4.2.11.2. Общее содержание примесей (суммарная концентрация растворенных и взвешенных веществ) X_1 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X_1 = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V}, \quad (4.8)$$

где m_1 – масса тигля, г;

m_2 – масса тигля с высушенным остатком, г;

V – объём пробы воды, взятый для упаривания, дм³.

4.4.2.11.3. Сухой остаток X_2 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X_2 = X_1 - X, \quad (4.9)$$

где X_1 – общее содержание примесей, мг/дм³;

X – массовая концентрация взвешенных веществ, мг/дм³.

4.4.2.11.4. Результаты измерения определяемых показателей X , X_1 , X_2 , мг/дм³, в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta; \quad X_1 \pm \Delta_1; \quad X_2 \pm \Delta_2 \quad (P = 0,95), \quad (4.10)$$

где $\pm \Delta$, $\pm \Delta_1$ – границы характеристик погрешности измерения взвешенных веществ и общего содержания примесей, мг/дм³ (таблица 4.8);

$\pm \Delta_2$ – границы характеристик погрешности расчета сухого остатка, мг/дм³.

Δ_2 рассчитывают по формуле

$$\Delta_2 = X_2 \sqrt{\left(\frac{\Delta}{X}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_1}{X_1}\right)^2}. \quad (4.11)$$

4.4.2.11.5. См. 2.4.2.2.2.

4.4.2.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

4.4.2.12.1. Общие положения

4.4.2.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости).

4.4.2.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

4.4.2.12.2. *Алгоритм оперативного контроля повторяемости*
См. 2.5.2.1.

4.4.2.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

5. Растворенные газы

5.1. Общая характеристика

В природных водах всегда присутствуют газы в растворенном состоянии. Качественный и количественный состав их зависит от природных условий, в которых находится вода. Происхождение этих газов обусловлено рядом факторов [24]:

- а) составом атмосферы (азот, кислород, аргон и другие инертные газы, диоксид углерода);
- б) биохимическими процессами, протекающими в водном объекте (диоксид углерода, метан, сероводород, азот, водород);
- в) процессами дегазации мантии и метаморфизацией горных пород в глубинных слоях земной коры при высоких температурах и давлении (диоксид углерода, оксид углерода, сероводород, водород, метан, аммиак, хлороводород, и другие соединения водорода с галогенами и бором).

Первая группа газов характерна главным образом для вод земной поверхности и подземных, в которые проникают инфильтрационные воды с поверхности, вторая – для поверхностных и подземных вод и третья – в основном для подземных вод.

Наиболее широко распространены в поверхностных водах суши кислород и диоксид углерода, сероводород и метан находятся в значительно меньших количествах (преимущественно в загрязненных водах). В данной главе рассматриваются свойства и методы определения кислорода и диоксида углерода; метан и сероводород будут рассмотрены в соответствующих разделах второй части руководства.

На концентрацию растворенных газов в реке, помимо температуры и фотосинтетической деятельности водных организмов, влияет продолжительность подледного периода и характер водного питания.

Зимний период – самый неблагоприятный для кислородного режима реки. Несмотря на низкие температуры, увеличивающие растворимость кислорода, наличие ледяного покрова и повышение доли грунтового питания при крайне ослабленном процессе фотосинтеза вызывает в воде рек падение насыщения кислородом. В реках, у которых отсутствует сток с болот и в которые не сбрасываются большие количества сточных вод, насыщение в большинстве случаев составляет зимой 40-70%. При интенсивном развитии биологических процессов (наличие богатой водной растительности, животного мира, посту-

пления большого количества сточных вод), а также питания реки болотными водами насыщение может упасть до 20-30%, а иногда и ниже.

Режим диоксида углерода противоположен режиму кислорода. Зимой из-за происходящих в водоеме окислительных процессов, а также вследствие питания реки грунтовыми водами, в которых содержание CO_2 повышено, в воде подо льдом скапливается большое количество CO_2 . С исчезновением ледяного покрова содержание CO_2 быстро падает, так как его избыток выделяется в атмосферу и потребляется в результате усилившегося фотосинтеза. Поэтому содержание CO_2 в реке летом составляет обычно 1-5 мг/дм³, а при сильном развитии водной растительности понижается до нескольких десятых долей мг/дм³ или практически исчезает. Равновесное с атмосферой содержание CO_2 составляет всего около 0,6 мг/ дм³ [24].

Кислородный режим в значительной степени определяет химико-биологическое состояние водных объектов и оказывает глубокое влияние на жизнь водоема.

Основными источниками поступления кислорода в поверхностные воды являются абсорбция его из атмосферы и продуцирование в результате фотосинтетической деятельности водных организмов. Кислород также поступает в водные объекты с дождевыми и снеговыми водами.

Потребление кислорода обусловлено химическими и биохимическими процессами окисления органических и некоторых неорганических веществ, а также дыханием водных организмов.

Растворенный в воде кислород находится в виде молекул O_2 . Растворимость его, как и других газов, зависит от температуры, давления и минерализации. Растворимость кислорода при нормальном давлении называется нормальной концентрацией.

Насыщение воды кислородом, соответствующее нормальной концентрации, принимается равным 100 %. Растворимость кислорода возрастает с уменьшением температуры и минерализации и увеличением давления. Равновесная концентрация растворенного кислорода в зависимости от температуры воды приведена в приложении Б.

В поверхностных водах концентрация растворенного кислорода может колебаться от 0 до 15 мг/дм³ и подвержена значительным сезонным и суточным колебаниям. В эвтрофированных и сильно загрязнённых органическими соединениями водных объектах, а также в конце длительного подледного периода может иметь место значительный дефицит кислорода. Уменьшение концентрации растворён-

ного кислорода до 2 мг/дм³ вызывает массовую гибель рыб и других гидробионтов. ПДК растворенного кислорода для водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет в зимний период 4 мг/дм³, в летний – 6 мг/дм³. Определение кислорода в водах включено во все программы мониторинга состояния водных объектов.

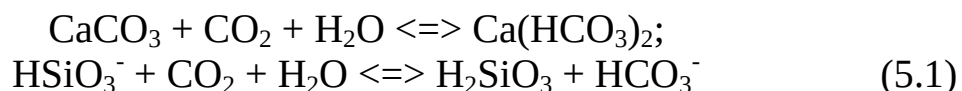
Диоксид углерода CO₂ имеет исключительно важное значение для растительных организмов как источник углерода. В то же время повышенные концентрации CO₂ угнетающе действуют на живые организмы.

При высоких концентрациях CO₂ воды становятся агрессивными по отношению к металлам и бетону в результате образования растворимых гидрокарбонатов, нарушающих структуру этих материалов.

Одним из основных источников поступления диоксида углерода в поверхностные воды являются процессы биохимического распада органических остатков, окисления органических веществ, дыхания водных организмов, которые протекают как в воде, так и в илах, донных отложениях и почвах, с которыми соприкасается вода.

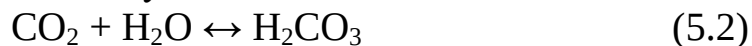
Повышенные концентрации диоксида углерода в подземных водах обусловлены выделением вулканических газов, образующихся в недрах земли при отсутствии контакта с атмосферой.

Одновременно с процессами поступления значительная часть диоксида углерода в водном объекте потребляется при фотосинтезе, а также расходуется на растворение карбонатов и алюмосиликатов по реакциям:



Уменьшение концентрации диоксида углерода в воде происходит также в результате выделения его в атмосферу.

Диоксид углерода содержится в основном в виде растворенных молекул CO₂ и лишь малая часть его (около 1 %) при взаимодействии с водой образуют угольную кислоту:



Содержание диоксида углерода в воде в значительной мере определяется величиной pH. При pH ниже 4,5 из всех компонентов карбонатного равновесия в воде присутствует практически только диоксид углерода и угольная кислота. При pH 8,3 и выше содержанием диоксида углерода можно пренебречь. Соотношения концентраций производных угольной кислоты в зависимости от величины pH приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Мольные доли, %, производных угольной кислоты, в зависимости от величины рН (без учета коэффициентов активности)

Форма нахождения	рН								
	4	5	6	7	8	8,3	9	10	11
$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$	99,5	95,4	87,7	17,3	2,0	1,0	0,2	-	-
HCO_3^-	0,5	4,6	32,3	82,7	97,4	97,8	94,1	62,1	14,3
CO_3^{2-}	-	-	-	-	0,6	1,2	5,7	37,5	85,7

Концентрация диоксида углерода в природных водах колеблется от нескольких десятых долей до 3 - 4 мг/дм³, изредка достигает 10-20 мг/дм³. В глубинных подземных водах концентрация диоксида углерода нередко гораздо выше.

Содержание диоксида углерода в воде зависит как от времени года, так и времени суток. Обычно весной и летом оно понижается, а в конце зимы достигает максимума. В меньшей степени выражены суточные колебания концентрации CO_2 .

5.2. Кислород

5.2.1. Методы определения

Для определения растворенного кислорода в воде существуют разные методы, но практическое значение имеют два – йодометрический метод (модифицированный метод Винклера) и электрохимический метод [3, 25]. Методика определения кислорода йодометрическим методом приводится ниже.

Электрохимические датчики концентрации кислорода работают по принципу измерения тока восстановления кислорода, диффундирующего к индикаторному электроду (катоде) через полупроницаемую мембрану. Лимитирующей стадией в этом процессе является медленная диффузия кислорода через мембрану, поэтому измеряемый ток прямо пропорционален концентрации кислорода на границе раздела: исследуемая среда – мембрана. При устранении градиента концентрации кислорода в исследуемой среде измеряемый ток пропорционален концентрации кислорода в ней. Так как скорость диффузии кислорода через мембрану зависит от температуры, то и выходной сигнал датчика при постоянной концентрации кислорода в растворе также зависит от температуры.

В зависимости от вида применяемого датчика можно измерять массовую концентрацию растворенного кислорода в воде, процент насыщения кислородом, либо оба показателя одновременно. Метод применим для измерения концентрации кислорода в воде, соответствующей насыщению от 0 до 100%. Однако многие кислородомеры (оксиметры) позволяют измерять процент насыщения выше 100%, т.е. перенасыщение [25], а также вводить поправку на изменение температуры.

Данный метод применим для измерений в полевых условиях, в том числе непосредственно в водном объекте, а также для непрерывного наблюдения за содержанием растворенного кислорода в воде. Метод предпочтителен для анализа сильно окрашенных, мутных вод и вод, содержащих вещества, мешающие определению кислорода йодометрическим методом. Данный метод применим для анализа природных, сточных и соленых вод. Если анализируются морские воды или воды эстуариев, следует вводить поправку на соленость [25].

Мембрана электрода наряду с кислородом пропускает и некоторые другие газы и неполярные молекулы (азот, диоксид углерода, хлор, аммиак и др.). Но практически при использовании щелочного электролита кроме восстановления кислорода других электрохимических реакций на катоде не происходит, поэтому можно считать метод достаточно селективным. Определению могут мешать вещества, влияющие на качество мембраны – например, масла, растворители.

Поскольку существует большое количество оксиметров с разными датчиками, в настоящем руководстве методика электрохимического определения кислорода не приводится. Выполнение измерений следует проводить согласно Руководству по эксплуатации конкретного оксиметра и датчика.

5.2.2. РД 52.24.419. Массовая концентрация растворенного кислорода в водах. Методика выполнения измерений йодометрическим методом

5.2.2.1. Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации растворенного кислорода в пробах поверхностных вод суши и очищен-

ных сточных вод в диапазоне от 1,0 до 15,0 мг/дм³ йодометрическим методом.

5.2.2.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

5.2.2.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 5.2.

Таблица 5.2

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений массовой концентрации растворенного кислорода 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 точности (границы погрешности при вероятности P = 0,95) $\pm\Delta$, мг/дм ³
От 1,0 до 3,0 включ. Св. 3,0 до 15,0 включ.	0,03·X 0,01·X	0,05·X 0,016·X	0,10·X 0,032·X

Предел обнаружения кислорода йодометрическим методом составляет 0,2 мг/дм³.

5.2.2.2.2. См. 4.2.2.2.2.

5.2.2.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

5.2.2.3.1. Средства измерений и вспомогательные устройства

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

5.2.2.3.1.2. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с пределом взвешивания 200 г и 500 г.

5.2.2.3.1.3. Колбы мерные не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 2 шт.

5.2.2.3.1.4. Пипетки градуированные не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 8 шт.; 2 см³ – 4 шт.; 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 1 шт.

5.2.2.3.1.5. Пипетки с одной отметкой не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 2 шт.; 50 см³ – 3 шт.; 100 см³ – 2 шт.

5.2.2.3.1.6. Бюретки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29251-91 вместимостью: 10 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 1 шт.

5.2.2.3.1.7. Микробюретка не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29251-91 вместимостью 2 см³ – 1 шт.

5.2.2.3.1.8. Цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

5.2.2.3.1.9. Колбы конические по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 см³ – 3 шт.

5.2.2.3.1.10. Стаканы химические по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1 дм³ – 1 шт.

5.2.2.3.1.11. Трубка хлоркальциевая по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

5.2.2.3.1.12. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

5.2.2.3.1.13. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 75-100 мм – 1 шт.

5.2.2.3.1.14. Колба с тубусом (Бунзена) по ГОСТ 25336-82 вместимостью 0,25-0,5 дм³ – 1 шт.

5.2.2.3.1.15. Воронка Бюхнера № 1 или 2 по ГОСТ 9147-80 – 1 шт.

5.2.2.3.1.16. Склянки калиброванные с притертыми пробками (кислородные) для проб воды вместимостью 100 – 200 см³, 500 – 1000 см³.

5.2.2.3.1.17. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

5.2.2.3.1.18. Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83.

5.2.2.3.1.19. Насос вакуумный любого типа.

5.2.2.3.1.20. Палочка стеклянная.

5.2.2.3.1.21. Отрезок гибкой пластиковой трубки длиной 50-70 см (сифон).

5.2.2.3.1.22. Шпатель (стеклянная лопатка).

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 5.2.2.3.1.

5.2.2.3.2. Реактивы и материалы

5.2.2.3.2.1. Марганец (II) хлористый 4-водный (хлорид марганца) по ГОСТ 612-75, ч.д.а., или марганец (II) серноокислый 5-водный, или 7-водный (сульфат марганца) по ГОСТ 435-77, ч.д.а. (допустимо ч.).

5.2.2.3.2.2. Калий йодистый (йодид калия) по ГОСТ 4232-74, ч.д.а., или натрий йодистый 2-водный (йодид натрия) по ГОСТ 8422-76, ч.д.а.

5.2.2.3.2.3. Калий двуххромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч., или калий двуххромовокислый, стандарт-титр с молярной концентрацией количества вещества эквивалента (КВЭ) 0,1 моль/дм³ по ТУ 6-09-2540-72.

5.2.2.3.2.4. Натрий серноватистоокислый 5-водный (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068-86, ч.д.а., или натрий серноватистоокислый (тиосульфат натрия), стандарт-титр 0,1 моль/дм³ КВЭ по ТУ 6-09-2540-72.

5.2.2.3.2.5. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а., или калия гидроокись (гидроксид калия) по ГОСТ 24363-80, ч.д.а.

5.2.2.3.2.6. Натрий углекислый безводный (карбонат натрия) по ГОСТ 83-79, ч.д.а.

5.2.2.3.2.7. Раствор гипохлорита натрия с содержанием активного хлора не менее 3 %, или известь хлорная медицинская.

5.2.2.3.2.8. Натрий серноокислый (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

5.2.2.3.2.9. Калий фтористый 2-водный (фторид калия) по ГОСТ 20848-75, ч.д.а.

5.2.2.3.2.10. Калий роданистый (тиоцианат калия) по ГОСТ 4139-75, ч.д.а.

5.2.2.3.2.11. Алюминий серноокислый 18-водный (сульфат алюминия) по ГОСТ 3758-75, ч.д.а.

5.2.2.3.2.12. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а. или кислота серная по ГОСТ 4204-77, ч.д.а.

5.2.2.3.2.13. Сульфаминовая кислота по ТУ 6-09-2437-79, ч.

5.2.2.3.2.14. Медь (II) сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165-78, ч.д.а.

5.2.2.3.2.15. Аммиак водный, 25 % раствор по ГОСТ 3760-79, ч.д.а.

5.2.2.3.2.16. Йод по ГОСТ 4159-79, ч.д.а.

5.2.2.3.2.17. Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

5.2.2.3.2.18. Салициловая кислота, фармакопейная.

5.2.2.3.2.19. Крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76, ч.д.а.

5.2.2.3.2.20. Спирт этиловый ректифицированный по ГОСТ 18300-87.

5.2.2.3.2.21. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

5.2.2.3.2.22. Фильтры обеззоленные "белая лента" или "красная лента" и "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 5.2.2.3.2.

5.2.2.4. Метод измерения

Йодометрический метод измерения массовой концентрации растворенного кислорода основан на реакции последнего с гидроксидом марганца (II) в щелочной среде с образованием соединения марганца (IV). При подкислении пробы в присутствии избытка иодида калия (натрия) марганец (IV) окисляет иодид до свободного иода, количество которого эквивалентно концентрации растворенного кислорода и определяется титрованием раствором тиосульфата натрия.

5.2.2.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

5.2.2.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в государственных стандартах и соответствующих нормативных документах.

5.2.2.5.2. См. 4.3.2.5.2.

5.2.2.5.3. См. 4.2.2.5.3.

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

5.2.2.5.5. Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

5.2.2.6. 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 года, освоившие методику.

5.2.2.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

5.2.2.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ Р 51592 с помощью батометра, к крану которого прикреплена резиновая трубка длиной 20-25 см. Из поверхностных горизонтов допускается отбор проб эмалированной посудой или прямо в склянку для определения кислорода. Склянку перед отбором ополоснуть отбираемой водой. При отборе опустить ее на глубину не менее 20 см и держать наклонно против течения.

Проба для определения кислорода должна быть первой, взятой из пробоотборника для дальнейшей обработки. При отборе аликвот пробы следует свести к минимуму возможность контакта пробы с атмосферой во избежание растворения кислорода из воздуха или улетучивания его из пробы в атмосферу. Взбалтывание, перемешивание пробы недопустимо.

При переливе отобранной пробы воды в кислородную склянку из батометра резиновую трубку опускают до дна кислородной склянки и открывают кран, при переливе из другого пробоотборника пользуются сифоном, погруженным примерно до половины высоты водного столба. После заполнения склянки до горлышка её наполнение продолжают до тех пор, пока не вытеснится вода, соприкасавшаяся с воздухом, находившимся в склянке. Трубку вынимают, не прекращая тока воды из батометра или сифона, и закрывают склянку пробкой. Склянка должна быть заполнена пробой до краёв и не иметь внутри на стенках пузырьков воздуха. Пробка должна плотно прилегать к горлышку склянки. Для того чтобы не образовались пузырьки при закрывании, шлиф пробки срезают наискось примерно до половины высоты. Для каждой пробы заполняют не менее двух склянок.

Сразу после заполнения склянки производят фиксацию кислорода в соответствии с 5.2.2.10.1.

При наличии в пробе мешающих определению веществ осуществляют предварительную подготовку проб и определение кислорода в соответствии с 5.2.2.10.2.

Срок хранения зафиксированных проб не более 24 ч в темном, защищенном от света месте.

5.2.2.9. Подготовка к выполнению измерений

5.2.2.9.1. Приготовление растворов и реактивов

5.2.2.9.1.1. Раствор хлорида (сульфата) марганца

210 г хлорида марганца тетрагидрата ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) или 260 г сульфата марганца пентагидрата ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) или 290 г сульфата марганца гептагидрата ($\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) растворяют в 300-350 см³ дистиллированной воды, фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 см³ через обеззоленный фильтр "белая лента" и доливают дистиллированной водой до метки на колбе. Хранят в плотно закрытой склянке.

5.2.2.9.1.2. Щелочной раствор иодида калия (или натрия)

15 г иодида калия (KI) (или 18 г иодида натрия $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) растворяют в 20 см³, 50 г гидроксида натрия – в 50 см³ дистиллированной воды. Полученные растворы смешивают в мерной колбе вместимостью 100 см³ и доводят объем дистиллированной водой до метки на колбе. При наличии мути раствор фильтруют. Хранят в склянке из темного стекла с плотной резиновой пробкой.

5.2.2.9.1.3. Раствор соляной кислоты, 2:1

340 см³ концентрированной соляной кислоты добавляют к 170 см³ дистиллированной воды.

Вместо раствора соляной кислоты можно использовать раствор серной кислоты 1:4. Для его приготовления 100 см³ концентрированной серной кислоты смешивают с 400 см³ дистиллированной воды.

ВНИМАНИЕ! СЕРНУЮ КИСЛОТУ ОТМЕРИВАЮТ СУХИМ ЦИЛИНДРОМ И ОСТОРОЖНО ПРИЛИВАЮТ К 400 СМ³ ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЫ ПРИ ПЕРЕМЕШИВАНИИ.

Проверку чистоты растворов соли марганца, иодида калия (или натрия), соляной (или серной) кислоты и их очистку осуществляют, как описано в 5.2.2.9.2.

5.2.2.9.1.4. Раствор крахмала, 0,5 %-ный

0,5 г крахмала взбалтывают с 15-20 см³ дистиллированной воды.

Суспензию постепенно приливают к 80-85 см³ кипящей дистиллированной воды и кипятят еще 2-3 мин. После охлаждения консервируют добавлением 2-3 капель хлороформа или нескольких кристалликов салициловой кислоты. Раствор используют до помутнения.

5.2.2.9.1.5. Раствор дихромата калия с молярной концентрацией количества вещества эквивалента (КВЭ) 0,0200 моль/дм³

При использовании стандарт-титра последний растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см³, затем пи-

петкой отбирают 50 см³ полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят объем дистиллированной водой до метки.

Для приготовления раствора из навески 0,4904 г дихромата калия (K₂Cr₂O₇), предварительно высушенного в сушильном шкафу при 105 °С в течение 1-2 ч, переносят количественно в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки на колбе. Хранят в склянке с притертой пробкой в темном месте не более 6 мес.

5.2.2.9.1.6. Раствор тиосульфата натрия с молярной концентрацией КВЭ 0,02 моль/дм³

При использовании стандарт-титра последний растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см³, затем отбирают пипеткой 50 см³ полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят объем дистиллированной водой до метки.

Для приготовления раствора из навески 2,5 г тиосульфата натрия (Na₂S₂O₃·5H₂O) переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки на колбе.

В качестве консерванта к полученному раствору добавляют 3 см³ хлороформа. Перед определением точной концентрации раствор выдерживают не менее 5 сут. Хранят в склянке из темного стекла, закрытой пробкой со вставленным в нее сифоном с бюреткой и хлоркальциевой трубкой, заполненной гранулированным гидроксидом калия или гидроксидом натрия.

Точную концентрацию раствора тиосульфата натрия определяют как описано в 5.2.2.9.4 не реже 1 раза в неделю. Результаты проверки заносят в специальный журнал.

5.2.2.9.1.7. Смешанный раствор сульфаминовой кислоты и сульфата меди

Навески 12,6 г сульфата меди, пентагидрата (CuSO₄·5H₂O) и 8 г сульфаминовой кислоты (NH₂SO₃H) растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Хранят в склянке из темного стекла.

5.2.2.9.1.8. Раствор фторида калия, 40 %-ный

40 г фторида калия растворяют в 60 см³ дистиллированной воды, хранят в полиэтиленовом или полипропиленовом флаконе.

5.2.2.9.1.9. Смешанный раствор сульфата и гипохлорита натрия

25 г сульфата натрия растворяют в 80 см³ дистиллированной воды и добавляют такое количество раствора гипохлорита натрия, что-

бы смешанный раствор содержал около 0,3 % активного хлора. Раствор хранят в темной склянке в холодильнике не более 1 мес.

При отсутствии готового раствора гипохлорита натрия его готовят из хлорной извести и карбоната натрия следующим образом. 35 г карбоната натрия растворяют в 85 см³ дистиллированной воды. К 50 г хлорной извести добавляют 85 см³ дистиллированной воды, тщательно размешивают, добавляют весь раствор карбоната натрия и перемешивают. При этом масса загустевает, затем начинает разжижаться. Массу фильтруют через фильтр "синяя лента" на воронке Бюхнера.

Полученный раствор гипохлорита натрия хранят в склянке из темного стекла в холодильнике.

Для определения содержания активного хлора в растворе гипохлорита натрия в коническую колбу вместимостью 250 см³ вносят 50 см³ дистиллированной воды, 1 см³ раствора гипохлорита, 1 г сухого KI, 10 см³ раствора соляной кислоты (5.2.2.9.1.3), тщательно перемешивают, выдерживают 5 мин в темном месте и титруют титрованным раствором тиосульфата натрия до светло-желтого цвета, а затем после добавления 1 см³ раствора крахмала – до полного обесцвечивания. Массовую долю активного хлора вычисляют по формуле

$$C_{ax} = 3,54 \cdot C_T \cdot V_T, \quad (5.3)$$

где C_{ax} – массовая доля активного хлора, %;

C_T – молярная концентрация тиосульфата натрия, моль/дм³ КВЭ;

V_T – объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование гипохлорита натрия, см³.

5.2.2.9.1.10. Смешанный раствор сульфата натрия и тиоцианата калия

25 г сульфата натрия и 1 г тиоцианата калия растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой склянке не более 1 мес.

5.2.2.9.1.11. Раствор сульфата алюминия

35 г сульфата алюминия ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) растворяют в 50 см³ дистиллированной воды.

5.2.2.9.1.12. Раствор сульфаминовой кислоты

4 г сульфаминовой кислоты растворяют в 10 см³ дистиллированной воды. Хранят в холодильнике.

5.2.2.9.1.13. Раствор иода

4-5 г иодида калия или натрия растворяют в небольшом количестве воды (не более 20 см³), добавляют примерно 130 мг иода. После растворения иода объем раствора доводят до 100 см³.

5.2.2.9.2. Проверка чистоты и очистка используемых реактивов и растворов

5.2.2.9.2.1. Йодид калия (натрия)

Для проверки чистоты 1 г йодида калия растворяют в 100 см³ свежeproкипяченной и охлажденной до комнатной температуры дистиллированной воды, приливают 10 см³ раствора соляной кислоты, проверенной на чистоту, и 1 см³ раствора крахмала.

Если в течение 5 мин голубая окраска не появляется, реактив пригоден для использования. В противном случае йодид калия должен быть очищен от свободного йода. Для этого 30-40 г йодида калия помещают в воронку Бюхнера и промывают при перемешивании охлажденным до 3-5 °С этиловым спиртом до появления бесцветной порции последнего. Промытый йодид калия сушат в темноте между листами фильтровальной бумаги в течение суток. Хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла.

Проверку чистоты и очистку йодида натрия проводят аналогичным образом.

5.2.2.9.2.2. Раствор хлорида (сульфата) марганца

К 100 см³ свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воды добавляют 1 см³ раствора соли марганца, 0,2 г сухого йодида калия (проверенного на чистоту), 5 см³ раствора соляной кислоты и 1 см³ раствора крахмала. Отсутствие через 10 мин синей окраски указывает на чистоту реактива. В противном случае для очистки раствора на каждые 100 см³ его добавляют около 1 г безводного карбоната натрия, хорошо перемешивают, отстаивают в течение суток, а затем фильтруют.

5.2.2.9.2.3. Раствор соляной (серной) кислоты

К 50 см³ дистиллированной воды добавляют 1 см³ раствора крахмала, 1 г сухого чистого йодида калия и 10 см³ раствора соляной кислоты (или серной кислоты).

Если в течение 5 мин не появится синяя окраска, раствор кислоты может быть использован в анализе, в противном случае следует заменить исходный реактив.

5.2.2.9.3. Установление точной вместимости кислородных склянок

Чтобы установить вместимость склянки для фиксации кислорода, ее тщательно моют, высушивают (снаружи и изнутри) и взвешивают вместе с пробкой на лабораторных весах с точностью до 0,01 г. Пред-

варительно склянки выдерживают в комнате для взвешивания не менее 30 мин.

Затем склянку наполняют дистиллированной водой до краев и закрывают стеклянной пробкой так, чтобы под пробкой не оставалось пузырьков воздуха. Обтирают склянку досуха и снова взвешивают с точностью до 0,01 г. Дистиллированную воду также выдерживают в комнате для взвешивания не менее 30 мин. и измеряют ее температуру. Разность в весе дает массу воды в объеме склянки, которую для перевода в объем следует разделить на коэффициент, равный 0,998 при температуре воды 15 °С, 0,997 – при 20 °С; 0,996 – при 25 °С.

5.2.2.9.4. *Определение точной концентрации раствора тиосульфата натрия*

В колбу для титрования вносят 80-90 см³ дистиллированной воды, 10,0 см³ раствора дихромата калия, 0,0200 моль/дм³ КВЭ, добавляют 1 г сухого KI и 10 см³ раствора соляной кислоты. Раствор перемешивают, выдерживают 5 мин в темном месте и титруют раствором тиосульфата натрия до появления слабо-жёлтой окраски. Затем добавляют 1 см³ раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски. Повторяют титрование и, если расхождение между величинами объемов титранта не более 0,05 см³, за результат принимают их среднее значение.

В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на 0,05 см³.

Точную молярную концентрацию КВЭ тиосульфата натрия в растворе находят по формуле

$$C_T = \frac{C_D \cdot V_D}{V_T}, \quad (5.4)$$

где C_T – молярная концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³ КВЭ;

C_D – молярная концентрация раствора дихромата калия, моль/дм³ КВЭ;

V_T – объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см³;

V_D – объём раствора дихромата калия, взятый для титрования, см³.

5.2.2.10. **Выполнение измерений**

5.2.2.10.1. *Выполнение измерений при отсутствии в воде мешающих веществ*

Сразу же после заполнения склянок фиксируют растворенный кислород, для чего в склянку с пробой воды вводят отдельными пипетками 1 см^3 (при вместимости склянки до 150 см^3) или 2 см^3 (при вместимости более 150 см^3) раствора хлорида (сульфата) марганца и 1 или 2 см^3 щелочного раствора йодида калия (при вместимости склянки до 150 см^3 и более 150 см^3 , соответственно).

Пипетку погружают каждый раз до половины склянки и по мере выливания раствора поднимают вверх. Затем быстро закрывают склянку стеклянной пробкой таким образом, чтобы в ней не осталось пузырьков воздуха, и содержимое тщательно перемешивают 15-20-кратным переворачиванием склянки до равномерного распределения осадка в воде. Склянки с зафиксированными пробами помещают в темное место для отстаивания (не менее 10 мин и не более 24 ч).

После того, как опустившийся на дно склянки осадок будет занимать менее половины высоты склянки, к пробе приливают 5 см^3 или 10 см^3 (в зависимости от вместимости склянки) раствора соляной кислоты, погружая при этом пипетку до осадка (не взмучивать) и медленно поднимая ее вверх по мере опорожнения. Вытеснение из склянки части прозрачной жидкости для анализа значения не имеет.

Склянку закрывают пробкой и содержимое тщательно перемешивают.

Отбирают $50,0\text{ см}^3$ раствора (пипетку предварительно ополаскивают этим раствором), переносят его в колбу для титрования и титруют раствором тиосульфата натрия из бюретки вместимостью 10 или 25 см^3 (если предполагается, что концентрация кислорода менее 3 мг/дм^3 – из микробюретки) до тех пор, пока он не станет светло-желтым. Затем прибавляют 1 см^3 раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски. Повторяют определение, отбирая аликвоту из второй склянки.

При низкой концентрации кислорода в воде (менее 3 мг/дм^3) рекомендуется не отбирать аликвоту из кислородной склянки, а титровать весь объем, если объем склянки менее 150 см^3 . Если объем склянки превышает 150 см^3 , следует отбирать аликвоту 100 см^3 .

5.2.2.10.2. *Выполнение измерений при наличии мешающих веществ*

Наличие мешающих веществ проверяют при анализе загрязненных природных и очищенных сточных вод.

Наличие окислителей или восстановителей устанавливают следующим образом.

Отбирают 50 см³ анализируемой воды, добавляют 0,5 см³ раствора серной кислоты (1:4), несколько крупинок (приблизительно 0,5 г) йодида калия или натрия и несколько капель раствора крахмала. Появление голубой окраски свидетельствует о наличии в воде окислителей (железа (III), активного хлора и других). Если раствор остается бесцветным, то добавляют 0,2 см³ раствора йода и взбалтывают. Если голубая окраска не появляется, значит в пробе присутствуют восстановители (сульфиты, сульфиды и т.п.).

Влияние взвешенных и большого количества окрашенных веществ устраняют предварительным соосаждением их с гидроксидом алюминия. Для этого воду из пробоотборника сифоном переносят в склянку с притертой пробкой вместимостью не менее 500 см³, опуская сифон до дна склянки. После заполнения склянки её наполнение продолжают до тех пор, пока не вытеснится вода, соприкасавшаяся с воздухом, находившимся в склянке.

Склянка должна быть заполнена пробой до краёв и не иметь внутри на стенках пузырьков воздуха. Добавляют в пробу 4 см³ раствора сульфата алюминия (5.2.2.9.1.11), 2 см³ раствора аммиака, при этом пипетку погружают каждый раз до половины склянки, по мере выливания раствора поднимают вверх, затем закрывают склянку и перемешивают содержимое. После отстаивания надосадочную жидкость переливают сифоном в кислородную склянку и производят фиксацию и определение кислорода в соответствии с 5.2.2.10.1.

Если вода содержит трудноосаждаемые взвешенные вещества, которые могут вызвать снижение концентрации кислорода вследствие деятельности микроорганизмов, к ней перед добавлением растворов сульфата алюминия и аммиака добавляют 2 см³ смешанного раствора сульфаминовой кислоты и сульфата меди (5.2.2.9.1.7).

При концентрации нитритов в воде более 0,05 мг/дм³ перед растворением осадка гидроксида марганца в пробу следует внести 1 см³ раствора сульфаминовой кислоты (5.2.2.9.1.12). Эта операция не выполняется, если в ходе осаждения взвесей в пробу уже добавляли смешанный раствор, содержащий сульфаминовую кислоту.

Если в пробе присутствует активный хлор, после заполнения склянки добавляют 1 см³ смешанного раствора тиоцианата калия и сульфата натрия.

В присутствии восстановителей последовательность анализа изменяется. В этом случае после заполнения кислородной склянки про-

бой воды в нее добавляют 0,5 см³ раствора соляной кислоты и 0,5 см³ смешанного раствора гипохлорита и сульфата натрия (5.2.2.9.1.9). Слянку закрывают пробкой, перемешивают и оставляют в тёмном месте. Через 30 мин для устранения избытка непрореагировавшего гипохлорита добавляют 1 см³ смешанного раствора тиоцианата калия и сульфата натрия. Пробу перемешивают и через 10 мин выполняют фиксацию и определение кислорода в соответствии с 5.2.2.10.1.

При содержании в анализируемой воде более 1 мг/дм³ железа (III) в пробу перед добавлением раствора кислоты следует внести 1 см³ раствора фторида калия.

5.2.2.11. Вычисление и оформление результатов измерений

5.2.2.11.1. Массовую концентрацию растворённого в воде кислорода находят по формуле

$$X = \frac{M \cdot C_T \cdot V_T \cdot V \cdot 1000}{V_2 \cdot (V - V_1)}, \quad (5.5)$$

где X – массовая концентрация растворенного кислорода в анализируемой пробе воды, мг/дм³;

C_T – молярная концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³ КВЭ;

V_T – объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см³;

V – объём кислородной склянки, см³;

V_1 – суммарный объём растворов хлорида марганца и иодида калия, добавленных в склянку при фиксации растворенного кислорода, см³ (если проводилось устранение мешающего влияния нитритов и других восстановителей, а также активного хлора, V_1 должен включать также суммарный объём растворов сульфаминовой кислоты, гипохлорита натрия или тиоцианата калия);

M – масса миллимоля КВЭ кислорода, равная 8 мг/ммоль;

V_2 – объём аликвоты пробы, титруемой тиосульфатом, см³.

За результат $\bar{X}$ принимают среднее из двух параллельных измерений массовой концентрации растворенного кислорода, если расхождение между ними не превышает предела повторяемости r ($2,77 \cdot \sigma_r$).

Если расхождение превышает предел повторяемости, выполняют повторное титрование растворов из обеих склянок. При повторном

расхождении результаты анализа бракуются, а в лаборатории проводится выяснение причин, приводящих к неудовлетворительным результатам.

Если для титрования содержимое склянки использовано полностью (при концентрации кислорода менее 3 мг/дм³) и провести повторное определение невозможно, результаты также бракуются.

5.2.2.11.2. Степень насыщения растворенным кислородом пробы воды x , %, вычисляют по формуле

$$x = \frac{\bar{X} \cdot 100}{C_H}, \quad (5.6)$$

где $\bar{X}$ – найденная средняя концентрация кислорода, мг/дм³;

C_H – нормальная концентрация кислорода с учетом реального давления и минерализации пробы, мг/дм³.

5.2.2.11.3. Для расчета нормальной концентрации кислорода в соответствии с реальным атмосферным давлением и минерализацией по приложению Б находят равновесную концентрацию растворенного кислорода при измеренной в момент отбора температуре воды. Из найденной величины равновесной концентрации вычитают на каждые 1000 мг/дм³ солей 0,0840 мг/дм³ при температуре 0 °С, 0,0622 мг/дм³ при 10 °С, 0,0478 мг/дм³ при 20 °С и 0,0408 мг/дм³ при 30 °С. Поправку для промежуточных значений температуры и минерализации находят методом интерполяции.

Расчет равновесной концентрации C_H при реальном давлении проводят по формуле

$$C_H = \frac{C'_H \cdot P}{760}, \quad (5.7)$$

где C'_H – равновесная концентрация с учетом минерализации и температуры, мг/дм³;

P – реальное атмосферное давление, мм рт. ст.

5.2.2.11.4. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (5.8)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \cdot \sigma_r$); значения σ_r приведены в таблице 5.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристик погрешности измерений для данной массовой концентрации кислорода (таблица 5.2).

5.2.2.11.5. См.2.4.2.2.2.

5.2.2.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

5.2.2.12.1. Общие положения

5.2.2.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и внутрилабораторной прецизионности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности).

5.2.2.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

5.2.2.12.2. Алгоритм контроля повторяемости (для двух измерений с использованием рабочих проб)

См. 2.5.2.1.

5.2.2.12.3. Алгоритм контроля внутрилабораторной прецизионности

См. 2.5.2.2.

5.2.2.13. Проверка приемлемости результатов, получаемых в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

5.3. РД 52.24.515. Массовая концентрация диоксида углерода в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений титриметрическим и расчетным методами

5.3.1. Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации ди-

оксида углерода в пробах поверхностных вод суши в диапазоне от 1 до 30 мг/дм³ титриметрическим методом и методику расчета массовой концентрации диоксида углерода на основании известных значений массовой концентрации гидрокарбонатов, рН, температуры и суммы ионов.

5.3.2. Приписанные характеристики погрешности измерений

5.3.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблицах 5.3, 5.4.

Таблица 5.3

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при выполнении измерений титриметрическим методом

Диапазон измерений массовой концентрации диоксида углерода 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 1,0 до 12,0 включ.	0,3	0,4	0,2	0,8
Св. 12,0 до 30,0 включ.	0,3	0,6	0,4	1,3

Предел обнаружения диоксида углерода титриметрическим методом составляет 0,6 мг/дм³.

5.3.2.2. См. 4.2.2.2.2.

5.3.3. Выполнение измерений массовой концентрации диоксида углерода титриметрическим методом

5.3.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

5.3.3.1.1. Средства измерений и вспомогательные устройства

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

5.3.3.1.1.2. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с пределом взвешивания 500 г.

Таблица 5.4

Значения характеристик погрешности при вычислении массовой концентрации диоксида углерода расчетом

Диапазон массовых концентраций гидрокарбонатов, используемых для расчета массовой концентрации диоксида углерода, мг/дм ³	Показатель точности расчета массовой концентрации диоксида углерода X' (границы погрешности при вероятности $P = 0,95$) $\pm \delta$, %	
	При измерении массовой концентрации гидрокарбонатов	
	методом обратного титрования	потенциометрическим титрованием
От 10 до 20 включ.	28	26
Св.20 до 30 включ.	19	17
Св.30 до 50 включ.	17	15
Св. 50 до 100 включ.	15	14
Св. 100	13	12

5.3.3.1.1.3. Термометр по ГОСТ 29224-91 с ценой деления не более 0,2 °С.

5.3.3.1.1.4. Колбы мерные не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

5.3.3.1.1.5. Пипетки градуированные не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 1 шт.; 2 см³ – 2 шт.; 5 см³ – 2 шт.

5.3.3.1.1.6. Пипетки с одной отметкой не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 20 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 1 шт.

5.3.3.1.1.7. Микробюретки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29251-91 или пипетки градуированные стеклянные по ГОСТ 29227-91 (исполнения 4,6) или пластиковые вместимостью: 1 см³ – 1 шт.; 2 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 1 шт.

5.3.3.1.1.8. Колбы мерные по ГОСТ 1770-74 или колбы конические или склянки с притертыми пробками калиброванные (5.3.3.7.3) вместимостью 200-250 см³ – 6 шт.

5.3.3.1.1.9. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

5.3.3.1.1.10. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром: 56 мм – 1 шт.; 75 мм – 1 шт.

5.3.3.1.1.11. Чашка фарфоровая по ГОСТ 9147-80 вместимостью 50 см³ – 1 шт.

5.3.3.1.1.12. Эксикатор по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

5.3.3.1.1.13. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

5.3.3.1.1.14. Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

5.3.3.1.1.15. Флакон пластиковый вместимостью 0,25-0,5 дм³ или шприц пластиковый вместимостью 100-150 см³ или ампулы стеклянные вместимостью 5 см³.

5.3.3.1.1.16. Соединительные трубки резиновые (силиконовые) с зажимами и стеклянные.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 5.3.3.1.1.

5.3.3.1.2. Реактивы и материалы

5.3.3.1.2.1. Натрий углекислый безводный (карбонат натрия) по ГОСТ 83-79, х.ч.

5.3.3.1.2.2. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

5.3.3.1.2.3. Медь (II) сернокислая 5-водная (сульфат меди) CuSO₄·5H₂O по ГОСТ 4165-78, ч.д.а.

5.3.3.1.2.4. Кобальт хлористый 6-водный (хлорид кобальта) CoCl₂·6 H₂O по ГОСТ 4525-77, ч.д.а.

5.3.3.1.2.5. Калий-натрий виннокислый 4-водный (тарtrat калия-натрия, тетрагидрат, сегнетова соль) KNaH₄C₄O₆·4H₂O, по ГОСТ 5845-79, ч.д.а.

5.3.3.1.2.6. Фенолфталеин по ТУ 6-09-05-629-77, ч.д.а.

5.3.3.1.2.7. Натронная известь по ГОСТ 22688-77 или аскарит по МРТУ 6-09-6592-70.

5.3.3.1.2.8. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-87 (допустима замена на спирт пропиловый по ТУ 6-09-4344-77, ч.).

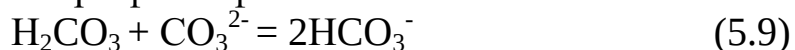
5.3.3.1.2.9. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 5.3.3.1.2.

5.3.3.2. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации диоксида углерода титриметрическим методом основано на количественном пере-

воде растворенного CO_2 (угольной кислоты) в гидрокарбонат-ионы HCO_3^- при титровании пробы воды карбонатом натрия Na_2CO_3 до pH 8,3 в присутствии индикатора фенолфталеина



Индикация конечной точки титрования производится по специально приготовленному свидетелю (раствору сравнения) на основе раствора сульфата меди и хлорида кобальта. Выполнению измерений могут мешать высокая минерализация воды (более 1 г/дм^3), повышенное содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (жесткость более 10 ммоль/дм^3), взвешенные и окрашенные вещества (цветность выше 100 градусов), а также другие слабые кислоты, присутствующие в высоких концентрациях (кремневая и др.). При наличии мешающих веществ следует проводить расчетное определение концентрации диоксида углерода.

5.3.3.3. Требования безопасности, охраны окружающей среды

5.3.3.3.1. При выполнении измерений массовой концентрации диоксида углерода в пробах поверхностных вод суши соблюдают требования безопасности, установленные в государственных стандартах и соответствующих нормативных документах.

5.3.3.3.2. По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 2, 3, 4 классам опасности по ГОСТ 12.1.007-76.

5.3.3.3.3. См. 4.2.2.5.3.

5.3.3.3.4. См. 4.1.2.5.2.

5.3.3.4. 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 не менее года, освоившие методику.

5.3.3.5. Условия выполнения измерений

Условия выполнения измерений массовой концентрации диоксида углерода не регламентируются, поскольку измерение проводится на месте отбора проб.

5.3.3.6. Отбор проб

Отбор проб из водного объекта производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Отбор аликвот пробы для определения диоксида углерода следует проводить немедленно после отбора пробы (после отбора аликвот для определения кислорода). Отбор аликвот производится с помощью сифона в две мерные колбы вместимостью 200 или 250 см³. При этом следует (во избежание перемешивания воды с воздухом) опустить стеклянный наконечник (нижний конец сифона) до дна колбы и приподнимать к поверхности воды в колбе по мере ее наполнения. Колбы наполняют до метки и закрывают пробкой. Предварительно, перед заполнением, мерные колбы 2-3 раза ополаскивают анализируемой водой. Анализ пробы выполняют сразу после отбора, хранить пробы недопустимо.

При выполнении работ на лодках или небольших судах, где возможна сильная качка, допускается отбор аликвот пробы для титрования производить не в мерные колбы, а в более устойчивые конические колбы вместимостью 250 см³ со шлифом и пластиковой пробкой или склянки той же вместимости с притертой пробкой. Предварительно эти колбы или склянки должны быть откалиброваны (см. 5.3.3.7.3).

5.3.3.7. Подготовка к выполнению измерений

5.3.3.7.1. Приготовление растворов и реактивов

5.3.3.7.1.1. Раствор карбоната натрия, Na₂CO₃

Раствор карбоната натрия является неустойчивым. Во избежание изменения концентрации карбоната за счет поглощения диоксида углерода из воздуха, контакт раствора с атмосферой следует свести к минимуму. Допускаются три варианта приготовления, хранения и использования раствора, позволяющие устранить возможность изменения концентрации карбоната натрия:

а). В полевых условиях раствор карбоната натрия готовят из навески 0,40-0,45 г карбоната натрия, взвешенной с точностью до четвертого знака после запятой и помещенной в запаянную ампулу. Навески готовятся в лаборатории из карбоната натрия, предварительно высушенного при температуре 270 °С.

Перед выполнением анализа содержимое одной ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 200 или 250 см³, несколько раз ополаскивая ампулу, и растворяют в дистиллированной

воде, свободной от CO_2 (см. 5.3.3.7.1.5). Точную концентрацию раствора карбоната натрия C_k моль/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_k = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V}, \quad (5.10)$$

где m – навеска карбоната натрия, г;

M – масса моля карбоната натрия, равная 106 г/моль;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Раствор карбоната натрия используют не более суток. Хранят в плотно закрытой посуде.

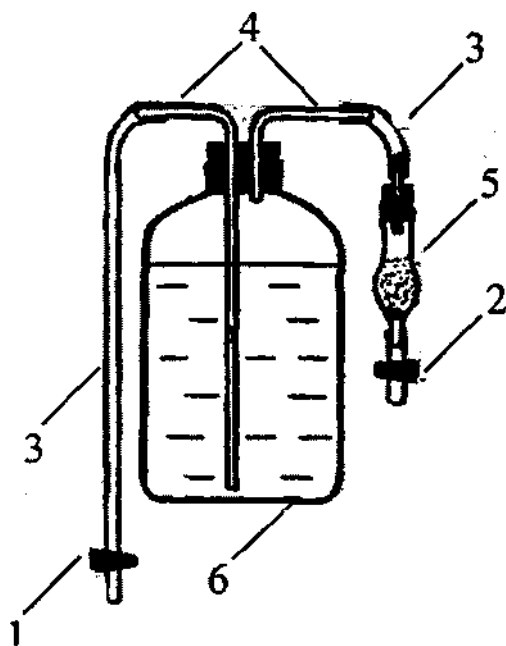
б). В том случае, когда приготовление раствора карбоната натрия по варианту а) затруднительно, его готовят в лаборатории из высушенного при 270 °С карбоната натрия на дистиллированной воде, свободной от CO_2 . Приготовленный раствор немедленно переносят в пластиковый флакон вместимостью 0,25-0,5 дм³ (рисунок 5.1) так, чтобы уровень раствора примерно на 0,5-1 см не доходил до пробки (раствор следует приготовить с избытком).

Склянку плотно закрывают резиновой пробкой, в которую вставлены две стеклянные трубки, одна из которых опущена до дна, а сверху соединена с резиновой (силиконовой) трубкой с зажимом 1. Вторая трубка должна находиться над раствором и соединяться с помощью резиновой трубки с хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью или аскаритом. Пробка и стеклянные трубки должны быть предварительно тщательно вымыты и высушены. Открывают зажим 1 и сливают примерно 1/10 часть раствора (для того, чтобы при транспортировании раствор не заливал верхнюю трубку). После этого резиновую трубку перед хлоркальциевой трубкой перекрывают зажимом 2 и в таком виде хранят и транспортируют раствор.

ВНИМАНИЕ! ХЛОРКАЛЬЦИЕВАЯ ТРУБКА НЕ ДОЛЖНА НАХОДИТЬСЯ НАД РАСТВОРОМ!

Хранят раствор в течение месяца. Для заполнения микробюретки убирают зажим 2, затем открывают зажим 1, сливают немного раствора для промывания трубки, а затем заполняют баллон микробюретки. Если используется микробюретка, приготовленная из пипетки, можно трубку присоединить к верхнему концу пипетки, убрать зажим 1 и, отжимая бусинку, заполнить пипетку, после чего перекрыть трубки зажимами. При титровании трубка должна быть удалена с пипетки. После работы раствор карбоната натрия из микробюретки удаляют и ополаскивают ее дистиллированной водой.

в). Наиболее простым способом хранения небольшого количества раствора является помещение его сразу после приготовления в



1,2 – зажимы; 3 – резиновые (силиконовые) трубки; 4 – стеклянные трубки; 5 – хлоркальциевая трубка; 6 – флакон

Рис. 5.1. Схема приспособления для хранения раствора карбоната натрия

пластиковый шприц вместимостью 100-150 см³. Новый шприц следует тщательно вымыть и выдержать с разбавленным раствором карбоната натрия несколько дней, затем вымыть дистиллированной водой. Перед заполнением ополоснуть тем раствором, которым шприц будет заполнен. Заполнять шприц следует не более, чем на 2/3 объема. После заполнения на шприц надевают резиновую трубку с зажимом. Для транспортирования шприц помещают в пластиковый или жесткий картонный футляр (коробку), чтобы случайно не нажать на поршень. Для заполнения микробюретки к ней присоединяют трубку, открывают зажим и, надавливая поршень шприца, подают раствор в микробюретку. После заполнения зажимают трубку и отсоединяют ее от микробюретки. Поршень возвращать на место не следует!

5.3.3.7.1.2. Раствор фенолфталеина, 1 мг/см³
0,10 г фенолфталеина растворяют в 100 см³ 96 %-ного этилового или пропилового спирта. Раствор хранят в плотно закрытой склянке в темноте.

5.3.3.7.1.3. Раствор сравнения (свидетель)
Для приготовления основного раствора отвешивают 5,0 г хлорида кобальта $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 5,0 г сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и растворяют навески в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см³, добавляют 5 см³ концентрированной соляной кислоты и доводят раствор до метки дистиллированной водой.

Для приготовления рабочего раствора 20 см³ (при использовании мерных колб вместимостью 200 см³) или 25 см³ (при использовании мерных колб вместимостью 250 см³) основного раствора помещают в мерную колбу и доводят до метки дистиллированной водой. Для приготовления рабочего раствора свидетеля должны использоваться мерные колбы той же вместимости и такого же стекла, что и колбы, ис-

пользуемые для титрования проб воды. Рабочий раствор готовят перед применением.

5.3.3.7.1.4. Раствор сегнетовой соли

50 г сегнетовой соли $\text{KNaH}_4\text{C}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят до помутнения.

5.3.3.7.1.5. Дистиллированная вода, свободная от CO_2

Дистиллированную воду кипятят 15-20 мин и охлаждают до комнатной температуры в колбе, закрытой пробкой, в которую вставлена хлоркальциевая трубка с натронной известью или аскаритом.

5.3.3.7.2. *Приготовление микробюретки из градуированной пипетки*

При выполнении измерений в полевых условиях не всегда возможно использование стандартных стеклянных микробюреток вследствие их хрупкости. В таких случаях удобно использовать микробюретки, изготовленные из градуированных пипеток (предпочтительно – пластиковых) вместимостью 1, 2 или 5 см^3 . Для этого лучше использовать пипетки исполнения 4 или 6 (т.е. рассчитанные не на полный слив). Носик пипетки следует обрезать так, чтобы диаметр отверстия был примерно 2-3 мм, а затем отшлифовать срез с помощью мелкозернистой наждачной бумаги. После этого на оба конца пипетки надеть резиновые трубки подходящего диаметра. Нижняя трубка должна быть длиной около 8 см, верхняя – 12-15 см. В нижнюю трубку помещают стеклянный шарик (бусинку) и присоединяют капилляр (стеклянную трубку длиной 4-5 см с оттянутым концом). Заполнение такой микробюретки проводится засасыванием раствора карбоната натрия из колбы или стакана вместимостью 25-50 см^3 через капилляр с помощью груши, подсоединенной к верхней части микробюретки, или как описано в 5.3.3.7.1.1.

5.3.3.7.3. *Калибрование конических колб или склянок*

Подбирают несколько (не менее 6) колб или склянок вместимостью 200-250 см^3 , имеющих одинаковую форму, размер и изготовленных из одинакового стекла, моют их, высушивают и взвешивают с точностью до 0,01 г вместе с пробками. Заполняют колбы (склянки) дистиллированной водой до уровня пробки, а затем отбирают из колбы пипеткой 15-20 см^3 воды, закрывают пробкой, обтирают снаружи досуха и вновь взвешивают. Рассчитывают массу воды в граммах и переводят ее в объем в кубических сантиметрах, разделив на коэффициент 0,9976 при температуре от 15 °C до 20 °C и 0,9963 при темпера-

туре от 21 °С до 27 °С. На уровне нижнего мениска воды наносят на колбу (склянку) несмываемую метку и указывают объем, которому она соответствует.

5.3.3.8. Выполнение измерений

В наполненную до метки колбу с пробой воды (см. 5.3.3.6) градуированной пипеткой вместимостью 2 или 5 см³ приливают 2 см³ (при объеме пробы 200 см³) или 2,5 см³ (при объеме пробы 250 см³) раствора фенолфталеина, закрывают ее пробкой и жидкость перемешивают, переворачивая колбу, но не взбалтывая. Если после перемешивания с фенолфталеином вода приняла розовую окраску равную или более интенсивную, чем окраска рабочего раствора свидетеля, то отмечают, что диоксид углерода отсутствует. Если же вода сохранила естественный цвет или появился розовый оттенок, но более слабый, чем у раствора свидетеля, следует приступить к определению диоксида углерода, титруя пробу раствором карбоната натрия из микробюретки. Титрование следует производить по каплям, каждый раз закрывая колбу и выжидая, пока не исчезнет розовая окраска.

Вначале при перемешивании окраска исчезает быстро. При последующем приливании раствора карбоната натрия скорость исчезновения окраски замедляется и в конце определения появляется устойчивая светло-розовая окраска, сохраняющаяся в течение продолжительного времени. Если при добавлении первой капли карбоната натрия окраска исчезает мгновенно, то можно добавлять раствор по несколько капель сразу, но при замедлении исчезновения окраски продолжать титрование, добавляя раствор по одной капле. Интенсивность окраски пробы сравнивается с окраской рабочего раствора свидетеля. Титрование считается законченным, когда достигается одинаковая со свидетелем окраска, не изменяющаяся в течение 5 мин. Сравнение окрасок следует проводить при рассеянном освещении на белом фоне. По окончании титрования отсчитывают по микробюретке объем раствора карбоната натрия, пошедший на титрование. Титрование пробы в первой колбе проводят медленно, что может привести к искажению результата из-за потерь диоксида углерода, поэтому оно является ориентировочным. Для точного титрования берут вторую колбу, добавляют фенолфталеин и приливают такой объем раствора карбоната натрия, чтобы до установленной при первом титровании точки эквивалентности оставалось еще примерно 0,3-0,5 см³, после чего продолжают титрование, добавляя раствор по одной капле.

По окончании титрования отсчитывают по микробюретке количество затраченного на титрование раствора карбоната натрия с точностью 0,01 см³ или 0,02 см³ в зависимости от вместимости используемой микробюретки.

Если анализируемая вода имеет естественную окраску, мешающую определению, то рабочий раствор свидетеля следует готовить на анализируемой воде. Однако, если при добавлении основного раствора свидетеля к анализируемой воде образуется осадок, то прямое титриметрическое определение использовать не следует. В таких случаях проводят определение концентрации диоксида углерода расчетом. В случае анализа окрашенной воды, в конце титрования окраска пробы будет не розовой, а желтовато-розовой, как и окраска свидетеля, приготовленного на анализируемой воде.

Если при приливании раствора карбоната натрия вода в колбе начнет мутнеть, то определение следует повторить, добавив после наполнения колбы водой 1 см³ раствора сегнетовой соли.

5.3.3.9. Вычисление и оформление результатов измерений

5.3.3.9.1. Массовую концентрацию диоксида углерода в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, находят по формуле

$$X = 44,0 V_k \cdot C_k \frac{1000}{V}, \quad (5.11)$$

где 44,0 – масса моля диоксида углерода, г/моль;

C_k – концентрация раствора карбоната натрия, моль/дм³;

V_k – объем раствора карбоната натрия, израсходованный на титрование, см³;

V – объем пробы воды, взятый для титрования, см³.

5.3.3.9.2. Результат измерений X в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (5.12)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристик погрешности измерений для данной массовой концентрации диоксида углерода (таблица 5.3).

5.3.3.9.3. См. 2.4.2.2.2.

5.3.3.10. Контроль качества результатов измерений при реализации методики

5.3.3.10.1. Общие положения

5.3.3.10.1.1. Контроль качества результатов измерений по методике предусматривает:

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

5.3.3.10.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

5.3.3.10.2. Алгоритм контроля повторяемости измерений с использованием рабочих проб

5.3.3.10.2.1. Для проведения контроля отбирают основную (в две колбы, одна из которых предназначена для оценочного титрования) и две контрольные пробы (две колбы). Выполняют измерение массовой концентрации диоксида углерода одновременно в основной и одной из контрольных проб. При неудовлетворительном результате контроля измерение повторяют, используя вторую контрольную пробу.

5.3.3.10.2.2. См. 2.5.2.1.

5.3.4. Определение массовой концентрации диоксида углерода расчетным методом

Расчетный метод предназначен для вычисления массовой концентрации диоксида углерода по измеренным величинам pH и концентрациям HCO_3^- с учетом минерализации и температуры пробы. Диапазон вычисляемых концентраций зависит от значений перечисленных показателей.

Точность расчетного метода в значительной мере зависит от того, насколько правильно определена величина pH. Определение величины pH должно производиться на pH-метре с точностью не более 0,05 ед. pH (ошибка при определении величины pH, равная 0,1, при расчете приводит к погрешности более 10%). Если определить pH с указанной точностью невозможно, целесообразно проводить прямое титриметрическое определение.

На точность расчета могут также повлиять большие количества буферных веществ, органических анионов и свободных кислот.

Расчет массовой концентрации диоксида углерода проводят по уравнению первой ступени диссоциации угольной кислоты, молярная концентрация которой отождествляется с молярной концентрацией

CO₂. Такое допущение правомерно, поскольку существующее между ними в растворе равновесие сильно сдвинуто в сторону CO₂ и в растворе его имеется примерно 99 % и лишь 1 % – в виде угольной кислоты. Второй ступенью диссоциации угольной кислоты при расчете массовой концентрации диоксида углерода можно пренебречь.

Из уравнения первой ступени диссоциации угольной кислоты следует

$$\frac{a_{\text{HCO}_3^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = K_1 \quad (5.13)$$

или

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{K_1}, \quad (5.14)$$

где $a_{\text{H}_2\text{CO}_3}$, a_{H^+} , $a_{\text{HCO}_3^-}$ – активности угольной кислоты, ионов водорода и ионов гидрокарбоната, соответственно;

K_1 – константа первой ступени диссоциации угольной кислоты.

Для вычисления молярной концентрации H₂CO₃ по данному соотношению следует учесть, что активность ионов "а" не равна молярной концентрации ионов, а отличается от нее на определенную величину f, называемую коэффициентом активности

$$a_i = M_i \cdot f, \quad (5.15)$$

где a_i – активность иона, моль/дм³;

M_i – молярная концентрация иона, моль/дм³.

Таким образом, уравнение (5.14) принимает вид

$$f \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{f \cdot [\text{H}^+] \cdot f \cdot [\text{HCO}_3^-]}{K_1}. \quad (5.16)$$

Примечание – Символ иона или молекулы, помещенный в квадратные скобки, означает молярную концентрацию иона или молекулы соответственно.

В уравнении (5.16) необходимо учитывать только коэффициент при HCO₃⁻, т.к. для недиссоциированной формы коэффициент активности принимают равным единице, а активность ионов водорода находится непосредственно при определении рН электрометрическим методом. Следовательно, уравнение (5.16) принимает следующий вид

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{HCO}_3^-} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{K_1}. \quad (5.17)$$

Для определения коэффициентов активности необходимо рассчитать величину, характеризующую интенсивность общего силового поля в растворе, называемую ионной силой μ . Она пропорциональна сумме произведений молярной концентрации ионов M на квадраты их зарядов z и вычисляется по формуле

$$\mu = 0,5 \cdot (M_1 z_1^2 + M_2 z_2^2 + M_3 z_3^2 + \dots M_n z_n^2) \quad (5.18)$$

или по формуле

$$\mu = 0,5 \cdot (k_1 c_1 + k_2 c_2 + k_3 c_3 + \dots k_n c_n) \cdot 10^{-3}, \quad (5.19)$$

где $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$ – массовая концентрация ионов, мг/дм³;

$k_1, k_2, k_3, \dots, k_n$ – коэффициенты пересчета, определяемые по таблице 5.5.

Таблица 5.5

Коэффициенты пересчета

Ионы	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-
Коэффициент k	0,10	0,17	0,043	0,026	0,028	0,042	0,016	0,016

Таблица для перевода величины рН в a_{H^+} приведена в приложении В. В таблице 5.6 приведены значения коэффициентов активности для гидрокарбонат-иона в зависимости от величины ионной силы раствора до значения последней 0,060, что примерно соответствует величине минерализации 1-1,2 г/дм³. Величина константы K_1 в зависимости от температуры воды (in situ) приведена в таблице 5.7.

Таблица 5.6

Коэффициенты активности гидрокарбонат-ионов при различных значениях ионной силы

Ионная сила, μ	$f_{\text{HCO}_3^-}$	Ионная сила, μ	$f_{\text{HCO}_3^-}$	Ионная сила, μ	$f_{\text{HCO}_3^-}$
0,0005	0,98	0,007	0,92	0,030	0,84
0,001	0,97	0,008	0,91	0,035	0,83
0,002	0,95	0,009	0,91	0,040	0,83
0,003	0,95	0,010	0,90	0,045	0,82
0,004	0,94	0,015	0,88	0,050	0,81
0,005	0,93	0,020	0,87	0,055	0,80
0,006	0,92	0,025	0,86	0,060	0,80

Таблица 5.7

**Значения константы первой ступени диссоциации угольной кислоты K_1
при различной температуре воды**

$t, ^\circ\text{C}$	$K_1 \cdot 10^6$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_1 \cdot 10^6$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_1 \cdot 10^6$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_1 \cdot 10^6$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_1 \cdot 10^6$
0	0,264	6	0,312	12	0,360	18	0,402	24	0,440
1	0,272	7	0,320	13	0,367	19	0,409	25	0,445
2	0,280	8	0,328	14	0,374	20	0,416	26	0,451
3	0,288	9	0,336	15	0,381	21	0,422	27	0,461
4	0,296	10	0,344	16	0,388	22	0,428	28	0,466
5	0,304	11	0,352	17	0,395	23	0,434	30	0,471

Расчет массовой концентрации диоксида углерода X' , мг/дм³, проводят по формуле

$$X' = [\text{CO}_2] \cdot 44,0 \cdot 10^3, \quad (5.20)$$

где $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2\text{CO}_3]$.

Результат расчета массовой концентрации диоксида углерода в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X' \pm 0,01 \cdot \delta \cdot X', \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (5.21)$$

где $\pm \delta$ – границы относительной погрешности расчета массовой концентрации диоксида углерода, % (таблица 5.4).

Пример расчета массовой концентрации диоксида углерода приведен в приложении Г.

6. Главные ионы

6.1. Главные ионы, сумма ионов, минерализация

6.1.1. Общая характеристика

Главные ионы (главные компоненты) составляют основную часть минерального состава природных вод: в пресных водах 90-95% и выше, в высоко минерализованных – свыше 99%. Они представлены хлоридными, сульфатными и гидрокарбонатными солями натрия, магния, кальция и калия [24]. Если считать нижним пределом концентраций для главных компонентов 1 мг/дм^3 , то к ним в ряде случаев можно отнести еще бромиды, стронций, гидросульфиды (например, для морских вод), нитраты, гидросиликаты (для поверхностных вод суши). В мало минерализованных водах преобладают ионы HCO_3^- и Ca^{2+} , в высоко минерализованных – Cl^- и Na^+ ; Mg^{2+} и SO_4^{2-} занимают промежуточное положение.

Малая растворимость карбонатных солей кальция ограничивает концентрацию гидрокарбонатных и карбонатных ионов в пределах до 1000 мг/дм^3 (кроме вод с высоким содержанием CO_2). Сравнительно небольшая растворимость сульфата кальция также ограничивает в определенных пределах содержание сульфатных ионов. Лишь хлоридные ионы в силу хорошей растворимости солей хлористоводородной кислоты могут достигать наибольших концентраций. Однако при малых концентрациях кальция сульфатные и карбонатные ионы могут присутствовать в водах в повышенных концентрациях.

Строго говоря, ионная форма главных компонентов свойственна в полной мере лишь маломинерализованным водам. При увеличении концентрации между ионами усиливается электростатическое взаимодействие, вследствие чего образуются ассоциированные пары нейтральные (CaSO_4^0 , MgSO_4^0 , CaCO_3^0) или несущие заряд (MgHCO_3^+ , CaHCO_3^+). Склонность к образованию ассоциатов (ионных пар) наиболее сильно выражена у карбонатов, сульфатов, ионов магния и кальция, в то время как для хлоридов и ионов калия она не характерна.

Состав и соотношение главных ионов положены в основу нескольких видов классификаций природных вод по химическому составу. В гидрохимии поверхностных вод суши наиболее часто применяется классификация О.А. Алекина [24], сочетающая принцип деле-

ния химического состава по преобладающим ионам с делением по количественному соотношению между ними. Преобладающими считаются ионы с наибольшим относительным содержанием КВЭ. По преобладающему аниону природные воды делятся на три класса:

1) гидрокарбонатные и карбонатные воды (большая часть мало-минерализованных вод рек, озер, водохранилищ и некоторые подземные воды);

2) сульфатные воды (промежуточные между гидрокарбонатными и хлоридными водами, генетически связаны с различными осадочными породами);

3) хлоридные воды (высокоминерализованные воды океанов, морей, соленых озер, подземные воды закрытых структур и др.)

Каждый класс по преобладающему катиону подразделяется на три группы: кальция, магния и натрия. Каждая группа в свою очередь подразделяется на четыре типа вод в зависимости от соотношения между содержанием ионов в процентах в пересчете на КВЭ.

Под минерализацией воды понимают суммарное содержание в ней растворенных минеральных веществ. Количественно минерализация может быть выражена через разные показатели – сумму ионов, сухой остаток, электропроводность. Чаще всего под минерализацией подразумевают сумму ионов (суммарную концентрацию всех ионов, найденных в результате анализа). Эту величину выражают в миллиграммах на кубический дециметр для пресных и солоноватых вод или в граммах на килограмм (промилле, ‰) для высокоминерализованных, соленых вод. В настоящее время нет единого мнения по вопросу о принципах подразделения природных вод по минерализации. Граничные значения минерализации природных вод обосновывают либо с теоретических позиций, либо на основании региональных исследований, либо с учетом практического использования воды. Общепринятым является только значение минерализации, характеризующее границу пресных вод, т.е. 1 г/дм^3 ; это значение присутствует во всех классификациях [21, 26].

6.1.2. РД 52.24.514. Методика расчета суммарной молярной (массовой) концентрации ионов натрия и калия и суммарной массовой концентрации ионов в водах

6.1.2.1. Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает порядок вычисления суммарной массовой и молярной концентрации ионов натрия и калия в пробах поверхностных вод суши, отобранных в створах, не подверженных непосредственному поступлению сточных вод, в диапазонах от 1 до 3000 мг/дм³ натрия и от 0,5 до 300 мг/дм³ калия, а также суммарной массовой концентрации ионов в диапазоне от 5,0 до 20000 мг/дм³.

Руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих мониторинг состояния и загрязнения водных объектов.

6.1.2.2. Приписанные характеристики погрешности расчёта

6.1.2.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методиками выполнения измерений (МВИ) условий проведения измерений главных ионов (кальция, магния, натрия, калия, гидрокарбонатов, карбонатов, сульфатов, хлоридов) характеристика погрешности определения суммарной массовой концентрации ионов натрия и калия и суммарной массовой концентрации ионов не превышает значений, приведенных в таблице 6.1.

Таблица 6.1

Значения характеристик погрешности определения суммарной молярной (или суммарной массовой) концентраций калия и натрия δ_1 и суммарной массовой концентрации ионов δ_2 при доверительной вероятности $P = 0,95$ в зависимости от типа воды

Тип поверхностных вод (по Алекину О.А.)	Показатель точности (границы погрешности), %	
	$\pm\delta_1$	$\pm\delta_2$
Гидрокарбонатный	20	30
Сульфатно-натриевый, магниевый	20	35
Хлоридный	25	35

6.1.2.3. Сущность методики расчёта

6.1.2.3.1. В поверхностных водах суши преобладают ионы натрия, калия, магния и кальция, гидрокарбонаты, хлориды, сульфаты. Остальные ионы, как правило, находятся в незначительных количествах [26, 27]. Если сумма анионов (в миллимолях КВЭ в кубическом дециметре) больше суммы катионов (кальция и магния), можно рассчитать суммарную молярную концентрацию ионов калия и натрия по разности суммарных молярных концентраций анионов и катионов.

В зоне влияния сточных вод на химический состав природной воды, особенно при поступлении натрия и калия со сточными водами, определять суммарную массовую концентрацию натрия и калия расчётным методом не рекомендуется.

6.1.2.3.2. Суммарную массовую концентрацию ионов рассчитывают по сумме концентраций главных катионов и анионов (кальция, магния, натрия, калия, гидрокарбонатов, карбонатов, сульфатов, хлоридов).

Примечание – В случае, если массовые концентрации других ионов (ионов аммония, нитратов или других) превышают $0,1 \text{ мг/дм}^3$ (в пересчете на соответствующий элемент), то их также учитывают при расчете суммарных концентраций натрия и калия и суммарной концентрации ионов.

6.1.2.4. Требования безопасности, охраны окружающей среды

Требования безопасности при определении суммарной молярной (массовой) концентрации ионов натрия и калия и суммарной массовой концентрации ионов расчетным методом не регламентируются.

6.1.2.5. Требования к квалификации операторов

К выполнению расчетов суммарной молярной (массовой) концентрации ионов натрия и калия и суммарной массовой концентрации ионов допускаются специалисты с высшим или средним специальным образованием, имеющие опыт работы в гидрохимической лаборатории.

6.1.2.6. Выполнение расчетов

6.1.2.6.1. Расчет суммарной молярной концентрации ионов натрия и калия производят при наличии результатов измерений массовых концентраций главных ионов по аттестованным МВИ. Массовые

концентрации катионов и анионов, определённые по МВИ, следует перевести в молярные концентрации КВЭ, используя величины КВЭ, приведённые в таблице 6.2.

Суммарную молярную концентрацию ионов натрия и калия Σ' , ммоль/дм³ КВЭ, рассчитывают по разности между суммарной молярной концентрацией анионов Σ_A , ммоль/дм³ КВЭ, и суммарной концентрацией катионов Σ_{K1} , ммоль/дм³ КВЭ, кальция и магния (а также аммония, если его концентрация превышает 0,1 мг/дм³)

$$\Sigma' = \Sigma_A - \Sigma_{K1}. \quad (6.1)$$

Таблица 6.2

Величины КВЭ некоторых ионов

Наименование иона	Ca ²⁺	Mg ²⁺	N-NH ⁺ ₄	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	N-NO ₃ ⁻
КВЭ, мг/ммоль	20,04	12,15	14,01	35,45	48,03	61,01	14,01

6.1.2.6.2. Для пересчета суммарной молярной концентрации в суммарную массовую концентрацию натрия и калия Σ'' , мг/дм³ КВЭ, используют формулу

$$\Sigma'' = (\Sigma_A - \Sigma_{K1}) \cdot \mathcal{E}_{Na+K}, \quad (6.2)$$

где $\mathcal{E}_{Na+K}$ – эмпирический эквивалент, величина которого зависит от климатической зоны и гидрологической фазы водного объекта (половодье, паводок или межень) [27]; средние значения эквивалента приведены в таблице 6.3.

В том случае, когда река на своем протяжении пересекает несколько климатических зон, следует использовать разные эмпирические эквиваленты, характерные для каждой зоны.

6.1.2.6.3. Суммарную массовую концентрацию ионов (сумму ионов) Σ''' , мг/дм³, рассчитывают по сумме величин массовых концентраций главных катионов Σ_{K2} , мг/дм³, (кальция, магния, натрия, калия) и анионов Σ_A , мг/дм³, (гидрокарбонатов, карбонатов, сульфатов, хлоридов)

$$\Sigma''' = \Sigma_A + \Sigma_{K2}. \quad (6.3)$$

Таблица 6.3

**Средние значения эмпирического эквивалента суммы натрия и калия для
вод различных климатических зон в половодье и межень**

Климатическая зона, водные объекты	Среднее значение эмпирического эквивалента в	
	Половодье (паводок)	Межень (зимняя/летняя)
1. Горные области		
1.1. Район истоков рек	28	27/27
1.2. Ниже по течению	27	26/26
2. Тундра и лесотундра		
2.1. Водные объекты Северо-Востока Сибири	27	26/26
2.2. Водные объекты Севера Европейской части и Западной Сибири	26	25/25
2.3. Водные объекты Кольского п-ва	25	25/25
2.4. Устьевые участки крупных рек:		
р. Лена	25	23,5/24
р. Енисей	25	24/24
р. Обь	26	24/25
р. Печора	25	24/24
р. Северная Двина	26	24/24
3. Лесная зона (тайга, смешанный и лиственный лес)		
3.1. Водные объекты Восточной Сибири	25	24/24
3.2. Водные объекты Дальнего Востока	25	24/24
3.3. Водные объекты Западной Сибири	26	24/24
3.4. Водные объекты Европейской части	25	24/24
3.5. Ладожское и Онежское озера	25	25/25
4. Лесостепь и степь	24	23,5/23,5
5. Полупустыня и пустыня	23,5	23,2/23,2

6.1.2.7. Оформление результатов вычислений

6.1.2.7.1. Результат вычисления суммарной молярной (массовой) концентрации ионов натрия и калия и суммарной массовой концентрации ионов в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\Sigma' \pm \Delta', \text{ ммоль/дм}^3 \text{ КВЭ}, \quad (6.4)$$

$$\Sigma'' \pm \Delta'', \text{ мг/дм}^3, \quad (6.5)$$

$$\Sigma''' \pm \Delta''', \text{ мг/дм}^3, \quad (6.6)$$

где $\pm \Delta'$, $\pm \Delta''$, $\pm \Delta'''$ – границы характеристики абсолютной погрешности определения соответствующих суммарных молярных (массовых) концентраций для разных типов воды, рассчитанные по формулам

$$\pm\Delta' = 0,01 \cdot \delta_1 \cdot \Sigma', \text{ ммоль/дм}^3 \text{ КВЭ}, \quad (6.7)$$

$$\pm\Delta'' = 0,01 \cdot \delta_1 \cdot \Sigma'', \text{ мг/дм}^3, \quad (6.8)$$

$$\pm\Delta''' = 0,01 \cdot \delta_2 \cdot \Sigma''', \text{ мг/дм}^3, \quad (6.9)$$

где δ_1, δ_2 – границы относительной погрешности определения соответствующих суммарных массовых концентраций для разных типов воды (см. табл. 6.1).

6.1.2.7.2. Характеристика абсолютной погрешности определения суммарной молярной $\pm\Delta'_{\text{л}}$, ммоль/дм³ КВЭ, массовой $\pm\Delta''_{\text{л}}$, мг/дм³, концентрации ионов натрия и калия и суммарной массовой концентрации ионов $\pm\Delta'''_{\text{л}}$, мг/дм³, может быть рассчитана на основании характеристик погрешности измерений конкретных катионов и анионов по МВИ, используемым в лаборатории, по формулам

$$\pm\Delta'_{\text{л}} = \Sigma' \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta_{ki}}{X_{ki}} \right)^2 + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\Delta_{ai}}{X_{ai}} \right)^2}; \quad (6.10)$$

$$\pm\Delta''_{\text{л}} = \Sigma'' \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta_{ki}}{X_{ki}} \right)^2 + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\Delta_{ai}}{X_{ai}} \right)^2}; \quad (6.11)$$

$$\pm\Delta'''_{\text{л}} = \Sigma''' \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta_{ki}}{X_{ki}} \right)^2 + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\Delta_{ai}}{X_{ai}} \right)^2}, \quad (6.12)$$

Δ_{ki} – характеристика погрешности измерения i -того катиона, участвующего в расчётах, мг/дм³ (ммоль/дм³);

X_{ki} – концентрация i -того катиона, участвующего в расчётах, мг/дм³, (ммоль/дм³);

Δ_{ai} – характеристика погрешности измерения i -того аниона, участвующего в расчётах, мг/дм³ (ммоль/дм³);

X_{ai} – концентрация i -того аниона, участвующего в расчётах, мг/дм³ (ммоль/дм³);

n – число катионов, участвующих в расчётах;

m – число анионов, участвующих в расчётах.

6.1.2.8. Контроль погрешности

Контроль погрешности проводят при выполнении измерений массовой концентрации катионов и анионов в соответствии с алгоритмами, приведёнными в МВИ, используемых в лаборатории.

6.2. Натрий, калий

6.2.1. Общая характеристика

Натрий является одним из главных компонентов химического состава природных вод и по распространённости среди катионов стоит на первом месте, составляя больше половины их общего содержания.

Основными источниками поступления натрия в поверхностные воды суши являются изверженные, осадочные породы и самородные растворимые хлористые (галит, сильвинит) и сернокислые (мирабилит) соли натрия. Кроме того, натрий поступает в природные воды с хозяйственно-бытовыми и промышленными сточными водами и с водами, сбрасываемыми с орошаемых полей. Источником его также могут быть засоленные почвы, из которых он вымывается атмосферными осадками. Большое значение имеют и биологические процессы, протекающие на водосборе, в результате которых образуются растворимые соединения натрия.

Натрий обладает высокой миграционной способностью, что обусловлено хорошей растворимостью его соединений в воде, слабо выраженной способностью к сорбции взвесями и донными отложениями. В поверхностных водах натрий мигрирует преимущественно в растворённом состоянии в виде иона. Концентрация его в речных водах колеблется от первых единиц до сотен миллиграммов в кубическом дециметре в зависимости от физико-географических условий и геологических особенностей бассейнов водных объектов. Обычно в поверхностных водах суши концентрация натрия не превышает 300 мг/дм^3 , но в некоторых случаях может достигать граммов в кубическом дециметре (например, в солёных озерах, небольших реках засушливых регионов с преимущественно подземным питанием).

В подземных водах концентрация натрия колеблется в более широких пределах – от миллиграммов до граммов и десятков граммов в кубическом дециметре. Это определяется составом водовмещающих пород, глубиной залегания подземных вод и другими условиями.

Внутригодовые изменения концентрации ионов натрия в поверхностных водах суши связаны, в основном, с гидрологическим режимом водных объектов.

Для водных объектов рыбохозяйственного назначения ПДК натрия составляет 120 мг/дм^3 [28]; для объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения ПДК равна 200 мг/дм^3 [10].

Ионы калия также входят в число главных компонентов растворённого минерального вещества природных вод. Источниками поступления ионов калия в водные объекты являются изверженные породы и продукты процессов их химического разложения – осадочные породы и растворимые соли (хлориды, сульфаты, карбонаты), а также бытовые и промышленные сточные воды и смывы с сельхозугодий.

Калий относится к числу биогенных элементов, необходимых для развития водной растительности.

В природных водах концентрация калия колеблется в широком диапазоне – от десятых долей до сотен (в подземных – до тысяч) миллиграммов в кубическом дециметре – в зависимости от физико-географических условий, геологических особенностей расположения водного объекта и интенсивности антропогенного воздействия на него. В большинстве поверхностных вод суши содержание калия не превышает 20 мг/дм³.

Содержание калия нормируется только в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения. ПДК калия при минерализации менее 100 мг/дм³ составляет 10 мг/дм³, при более высокой минерализации – 50 мг/дм³ [28].

6.2.2. Методы определения

Для определения натрия и калия в водах разработано несколько методов, имеющих практическое значение и использующихся более или менее широко. Наиболее старый и хорошо изученный метод – метод пламенной фотометрии (пламенно-эмиссионной спектрометрии), более новые – потенциометрический с ионселективными электродами и метод ионной хроматографии; совсем недавно появился метод капиллярного электрофореза [29]. По своим характеристикам – чувствительности, точности, селективности – эти методы не имеют принципиальных отличий и все с успехом могут использоваться для анализа природных вод. При выборе лабораторией конкретного метода следует, скорее всего, принимать во внимание экономические соображения, поскольку перечисленные методы существенно различаются по производительности, стоимости оборудования и его последующей эксплуатации, а также возможности одновременно определять и другие катионы.

Наиболее простые и недорогие методики определения натрия и калия – потенциометрические, они подходят для лабораторий с не-

большим объемом работ, при отсутствии площадей для размещения сложного оборудования либо специалистов, имеющих достаточную квалификацию для работы на нем. Однако они уступают по производительности другим методам, кроме того, качество результатов измерений очень сильно зависит от качества изготовления измерительного электрода. Наиболее надежным является определение пламенно-фотометрическим методом, но для его реализации требуется довольно дорогое оборудование, использование сжатых газов, что влечет за собой соблюдение определенных требований к размещению и эксплуатации прибора. В настоящем руководстве приводятся методики определения калия и натрия пламенно-фотометрическим и потенциометрическими методами. Кроме пламенно-эмиссионного варианта в принципе может использоваться и пламенно-абсорбционный, однако он обладает худшей воспроизводимостью, поэтому эмиссионный вариант предпочтителен.

Определение катионов методом ионной хроматографии основано на их сорбции в колонке со специфичными ионитами и последующем разделении при пропускании элюента через колонку. В качестве детектора при определении ионов чаще всего используется кондуктометрический детектор, но могут использоваться и другие, например, амперометрический. Идентификацию ионов осуществляют по времени выхода пика, концентрацию искомого компонента находят по высоте или площади пика. Ионная хроматография не требует особых условий для размещения прибора, но стоимость оборудования достаточно велика, квалификация оператора должна быть высокой, требуются реактивы высокой степени чистоты, если нужно определять низкие концентрации ионов. Кроме того, могут возникнуть проблемы, если концентрации присутствующих компонентов в пробе резко различаются. Преимуществом метода является высокая производительность и возможность одновременно определять несколько катионов.

Метод капиллярного электрофореза основан на различиях в электрофоретической подвижности ионов под действием электрического поля. Разделение осуществляется на фоне специального буферного раствора. Детектирование проводится косвенным способом по поглощению ультрафиолетового излучения с длиной волны 254 нм. Так же, как и в хроматографии, идентификация веществ осуществляется по времени выхода, а количественное определение – по площади пика. Преимуществом метода является высокая производительность и возможность одновременно определять несколько катионов при использовании минимального объема пробы. Однако, стоимость оборуду-

дования для реализации метода весьма высокая, для работы на нем требуется высококвалифицированный оператор.

6.2.3. РД 52.24.391. Массовая концентрация натрия и калия в водах. Методика выполнения измерений пламенно-фотометрическим методом

6.2.3.1. Область применения

6.2.3.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации натрия и калия в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне 1,0-50,0 мг/дм³ пламенно-фотометрическим методом.

6.2.3.1.2. При анализе проб воды с массовой концентрацией натрия и калия, превышающей 50,0 мг/дм³, допускается выполнение измерений после разбавления пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация натрия и калия в разбавленной пробе находилась в пределах указанного выше диапазона измеряемых концентраций.

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

6.2.3.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

6.2.3.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 6.4.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией натрия и калия свыше 50,0 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения массовой концентрации натрия и калия в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (6.13)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации натрия и калия в разбавленной пробе, рассчитанный по уравнению таблицы 6.4;

η – степень разбавления.

Таблица 6.4

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Элемент	Диапазон измерений массовой концентрации 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) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
Na	От 1,0 до 50,0 включ.	$0,03+0,012 \cdot X$	$0,05+0,024 \cdot X$	$0,02+0,024 \cdot X$	$0,10+0,048 \cdot X$
K	От 1,0 до 50,0 включ.	$0,01+0,015 \cdot X$	$0,02+0,030 \cdot X$	$0,02+0,030 \cdot X$	$0,04+0,066 \cdot X$

Пределы обнаружения натрия и калия пламенно-фотометрическим методом равны, соответственно, 0,5 и 0,3 мг/дм³.

6.2.3.2.2. См. 4.2.2.2.2.

6.2.3.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

6.2.3.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

6.2.3.3.1.1. Пламенный фотометр любого типа или атомно-абсорбционный спектрометр с пламенной атомизацией проб (например: ПФМ, ПАЖ-1, С-115 или Квант-2А).

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

6.2.3.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

6.2.3.3.1.4. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов натрия ГСО 7775-2000 (далее – ГСО)

6.2.3.3.1.5. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов калия ГСО 7474-98 (далее – ГСО)

6.2.3.3.1.6. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 20 шт.; 50 см³ – 10 шт.; 500 см³ – 3 шт.

6.2.3.3.1.7. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 1 шт.; 2 см³ – 2 шт.; 5 см³ – 3 шт.

6.2.3.3.1.8. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 1 шт.

6.2.3.3.1.9. Пробирки градуированные с притертыми пробками исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 15 см³ – 2 шт.

6.2.3.3.1.10. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 20 шт.; 250 см³ – 1 шт.

6.2.3.3.1.11. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

6.2.3.3.1.12. Воронки лабораторные, тип В по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм – 2 шт.

6.2.3.3.1.13. Чашки выпарительные № 2 по ГОСТ 9147-80 – 2 шт.

6.2.3.3.1.14. Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

6.2.3.3.1.15. Шпатель.

6.2.3.3.1.16. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 дм³.

6.2.3.3.1.17. Слянки темного стекла с плотно закрывающимися пробками для хранения растворов вместимостью 0,1 и 0,5 дм³.

6.2.3.3.1.18. Промывалка.

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

6.2.3.3.1.20. Компрессор воздушный любого типа, обеспечивающий расход воздуха до 20 дм³/мин.

6.2.3.3.1.21. Шкаф сушильный общелабораторного назначения с диапазоном температур до 300 °С.

6.2.3.3.1.22. Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 6.2.3.3.1.

6.2.3.3.2. Реактивы и материалы

6.2.3.3.2.1. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, х.ч. (при отсутствии ГСО).

6.2.3.3.2.2. Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234-77, х.ч. (при отсутствии ГСО).

6.2.3.3.2.3. Цезий хлористый (хлорид цезия) по ТУ 6-09-4066-79, х.ч. или литий хлористый, 3-х-водный (хлорид лития) по ГОСТ 10562-76, ч.д.а.

6.2.3.3.2.4. Алюминий азотнокислый, 9-водный (нитрат алюминия) по ГОСТ 3757-75, ч.д.а.

6.2.3.3.2.5. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

6.2.3.3.2.6. Смесь газовая пропана и бутана в баллонах.

6.2.3.3.2.7. Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

6.2.3.3.2.8. Фильтровальная бумага по ГОСТ 12026-76.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 6.2.3.3.2.

6.2.3.4. Метод измерений

Выполнение измерений основано на способности атомов натрия и калия возбуждаться в пламени и при переходе в нормальное состояние излучать свет определенных длин волн. В общем излучении пробы выделяют характерную для определяемого металла спектральную линию (589 нм для натрия и 766,5 нм для калия). Ее интенсивность, пропорциональная содержанию определяемого металла, регистрируется как аналитический сигнал.

Массовую концентрацию натрия и калия в пробе находят по градуировочным зависимостям величин интенсивности излучения металлов от их концентрации в растворе.

6.2.3.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

6.2.3.5.2. См. 4.2.2.5.2.

6.2.3.5.3. См. 4.2.2.5.3.

6.2.3.5.4. Оператор, выполняющий измерения, должен знать правила безопасности при работе с электрооборудованием и сжатыми газами.

6.2.3.5.5. Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

6.2.3.5.6. См. 4.1.2.5.2.

6.2.3.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица с высшим профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее полугода, прошедшие соответствующую подготовку для работы с электрооборудованием и сжатыми газами, освоившие методику анализа.

6.2.3.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

6.2.3.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовых концентраций натрия и калия производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы помещают в плотно закрывающуюся полиэтиленовую или полипропиленовую посуду. Мутные пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в дистиллированной воде, или бумажный фильтр "синяя лента". Первые порции фильтрата отбрасывают. Объем отбираемой пробы не менее 100 см³.

6.2.3.9. Подготовка к выполнению измерений

6.2.3.9.1. Приготовление буферного раствора

Для приготовления буферного раствора, содержащего 0,67 моль/дм³ нитрата алюминия и 0,03 моль/дм³ хлорида цезия или лития, в химическом стакане вместимостью 250 см³ взвешивают 125 г нитрата алюминия, добавляют к нему 2,5 г хлорида цезия или 0,64 г хлорида лития и растворяют в дистиллированной воде. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают.

Буферный раствор хранят в полиэтиленовой или полипропиленовой посуде с плотно закрывающейся пробкой не более 6 месяцев.

6.2.3.9.2. Приготовление градуировочных растворов

6.2.3.9.2.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией натрия (калия) $1,00 \text{ мг/см}^3$. Вскрывают по 3 ампулы каждого ГСО и их содержимое переносят в сухие чистые градуированные пробирки вместимостью 15 см^3 с притертыми пробками.

6.2.3.9.2.2. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией натрия (калия) $0,100 \text{ мг/см}^3$ отбирают $5,00 \text{ см}^3$ раствора ГСО с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см^3 и переносят его в мерную колбу вместимостью 50 см^3 . Доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор натрия хранят в полиэтиленовой или полипропиленовой посуде, раствор калия в склянке темного стекла с плотно закрывающейся пробкой в холодильнике не более месяца.

В качестве градуировочного раствора с концентрацией $1,00 \text{ мг/см}^3$ используют непосредственно раствор ГСО.

6.2.3.9.2.3. Если массовая концентрация натрия (калия) в ГСО не равна точно $1,00 \text{ мг/см}^3$, рассчитывают массовую концентрацию натрия (калия) в полученных градуировочных растворах в соответствии с концентрацией ГСО.

6.2.3.9.2.4. При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованные растворы натрия АР2-На и калия АРЗ-К, приготовленные из хлорида натрия или калия. Методика приготовления аттестованных растворов приведена в приложении Д.

6.2.3.9.3. Подготовка измерительного прибора

Пламенный фотометр или атомно-абсорбционный спектрофотометр (для выполнения измерений по эмиссионному методу с выключенным источником излучения) готовят к работе в соответствии с руководством по их эксплуатации.

6.2.3.9.4. Установление градуировочных зависимостей

6.2.3.9.4.1. Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 50 см^3 градуированными пипетками вместимостью 5 см^3 последовательно вносят $0,0$; $0,5$; $2,5$ и $5,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора натрия (калия) с массовой концентрацией $0,100 \text{ мг/см}^3$ и $1,0$; $1,5$; $2,0$ и $2,5 \text{ см}^3$ градуировочного раствора натрия (калия) с массовой концентрацией $1,00 \text{ мг/см}^3$. Затем в каждую колбу приливают по 5 см^3 буферного раствора градуированной пипеткой вместимостью 5 см^3 . Объемы растворов доводят до меток на колбах дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Массовая концентрация натрия (калия) в градуировочных образцах составит соот-

ветственно 0,0; 1,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 и 50,0 мг/дм³. Образцы используют в день приготовления.

Допускается приготовление градуировочных образцов, содержащих одновременно ионы натрия и калия.

6.2.3.9.4.2. Переносят в стаканы вместимостью 50 см³ по 25-30 см³ каждого из градуировочных образцов, последовательно распыляют их в пламени горелки фотометра в соответствии с руководством по его эксплуатации и записывают показания прибора. Повторяют измерения и значения аналитического сигнала для каждой концентрации усредняют, если расхождение между ними не превышает 3 % для натрия и 5 % для калия. В противном случае следует вновь повторить измерение.

Градуировочные зависимости рассчитывают методом наименьших квадратов в координатах: массовая концентрация натрия (калия), мг/дм³ – средняя величина аналитического сигнала, или используют градуировочные зависимости, построенные по программе, установленной в приборе.

Градуировочные зависимости устанавливают перед каждой серией измерений массовой концентрации натрия и калия в пробах воды, а также при изменении условий эксплуатации прибора или его замене.

6.2.3.10. Выполнение измерений

В мерные колбы вместимостью 25 см³ вносят по 2,5 см³ буферного раствора и доводят объемы растворов в колбах до метки водой анализируемых проб. Переносят пробы в стаканы вместимостью 50 см³, распыляют их в пламени горелки фотометра в соответствии с руководством по его эксплуатации и измеряют величину аналитического сигнала каждого металла при соответствующей длине волны (589 нм для натрия и 766,5 нм для калия). Повторяют измерение и значения аналитического сигнала усредняют, если расхождение между ними не превышает 3 % при определении натрия и 5 % при определении калия по отношению к средней величине сигнала. В противном случае измерение повторяют.

Если величина аналитического сигнала пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, повторяют измерение с меньшей аликвотой анализируемой воды. Для этого в мерную колбу вместимостью 25 см³ вносят 2,5 см³ буферного раствора, аликвоту анализируемой воды (1,0-10,0 см³) и доводят до метки дистиллированной водой.

6.2.3.11. Устранение мешающих влияний

Выполнению измерений мешает присутствие в пробах кальция при концентрации более 50 мг/дм^3 , а также взвешенных и коллоидных веществ.

Для устранения мешающего влияния кальция измерения проводят в присутствии специального буферного раствора (нитрата алюминия и хлорида цезия или лития).

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют фильтрованием пробы.

6.2.3.12. Вычисление и оформление результатов измерений

6.2.3.12.1. Массовую концентрацию натрия (калия) X , мг/дм^3 , в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X = 1,11 \cdot C_{\Gamma}, \quad (6.14)$$

где C_{Γ} – массовая концентрация натрия (калия), найденная по градуировочной зависимости, мг/дм^3 ;

1,11 – коэффициент, учитывающий разбавление пробы буферным раствором.

Если для анализа брали меньшую аликвоту пробы воды, массовую концентрацию натрия (калия) в анализируемой пробе рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C_{\Gamma} \cdot 25}{V}, \quad (6.15)$$

где C_{Γ} – концентрация натрия (калия), найденная по градуировочной зависимости, мг/дм^3 ;

V – объем аликвоты анализируемой пробы воды, см^3 .

6.2.3.12.2. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (6.16)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r_{Π} ($2,77 \cdot \sigma_{\Gamma}$); значения σ_{Γ} приведены в таблице 6.4;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации натрия или калия (таблица 6.4).

6.2.3.12.3. См. 2.4.2.2.2.

6.2.3.13. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

6.2.3.13.1. Общие положения

6.2.3.13.1.1. 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, погрешности).

6.2.3.13.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

6.2.3.13.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости
См. 2.5.2.1.

6.2.3.13.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

6.2.3.13.3.1. Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если массовая концентрация натрия или калия в рабочей пробе составляет $5,0 \text{ мг/дм}^3$ и более. В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно 6.2.3.13.4. Для введения добавок используют ГСО или аттестованный раствор натрия (калия).

6.2.3.13.3.2. См. 2.5.2.4.

6.2.3.13.4. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок
См. 2.5.2.5.

6.2.3.14. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

6.2.4. РД 52.24.365. Массовая концентрация натрия в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионселективным электродом

6.2.4.1. Область применения

6.2.4.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации натрия в природных и очищенных сточных водах в диапазоне от 0,23 до 2300 мг/дм³ потенциометрическим методом с ионселективным электродом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией натрия, превышающей 2300 мг/дм³, допускается выполнение измерений после разбавления пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация натрия в разбавленной пробе находилась в пределах указанного выше диапазона измеряемых концентраций.

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

6.2.4.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

6.2.4.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 6.5.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией натрия свыше 2300 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерений массовой концентрации натрия в исходной пробе $\pm\Delta$ находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (6.17)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации натрия в разбавленной пробе, рассчитанный по уравнению таблицы 6.5;

η – степень разбавления.

Предел обнаружения натрия потенциометрическим методом равен 0,2 мг/дм³.

Таблица 6.5

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации натрия 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) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 0,23 до 2,3 включ.	$0,01 + 0,037 \cdot X$	$0,03 + 0,083 \cdot X$	$0,04 + 0,029 \cdot X$	$0,07 + 0,16 \cdot X$
Св. 2,3 до 2300 включ.	$0,037 \cdot X$	$0,1 + 0,066 \cdot X$	$0,025 \cdot X$	$0,4 + 0,13 \cdot X$

6.2.4.2.2. См. 4.2.2.2.2.

6.2.4.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

6.2.4.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

6.2.4.3.1.1. Ионномер любого типа или рН-метр, работающий в режиме милливольтметра, снабжённый магнитной мешалкой (например, И-500 по ТУ 4215-002-18294344-02; «Экотест-2000» по ТУ 4215-005-41541647-99 и др.).

6.2.4.3.1.2. Электрод измерительный ЭСЛ-51-07 по ТУ 25-05.1744-77, ЭС-10-07 по ТУ 25-0519.072-86, или другого типа с аналогичными характеристиками.

6.2.4.3.1.3. Электрод вспомогательный хлорсеребряный ЭВЛ-1МЗ по ТУ 25.05.2181-77 с минимальной скоростью истечения раствора хлорида калия через ключ (не более 1,0 см³ в сутки) или другого типа с аналогичными характеристиками.

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

6.2.4.3.1.5. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

6.2.4.3.1.6. Термометр с диапазоном измерения температур от 0 °С до 50 °С и ценой деления не более 0,5 °С по ГОСТ 29224-91.

6.2.4.3.1.7. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 9 шт.; 200 см³ – 4 шт.; 500 см³ – 1 шт.

6.2.4.3.1.8. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 1 шт.; 2 см³ – 2 шт.; 5 см³ – 3 шт.

6.2.4.3.1.9. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 3 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 20 см³ – 3 шт.; 25 см³ – 1 шт.

6.2.4.3.1.10. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

6.2.4.3.1.11. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 30 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 600 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

6.2.4.3.1.12. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

6.2.4.3.1.13. Воронки лабораторные, тип В по ГОСТ 25336-82, диаметром 56 мм – 2 шт.

6.2.4.3.1.14. Чашка выпарительная № 2 по ГОСТ 9147-80.

6.2.4.3.1.15. Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

6.2.4.3.1.16. Промывалка.

6.2.4.3.1.17. Шпатель.

6.2.4.3.1.18. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 1 дм³.

6.2.4.3.1.19. Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

6.2.4.3.1.20. Шкаф сушильный общелабораторного назначения с диапазоном температур до 300 °С.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 6.2.4.3.1.

6.2.4.3.2. Реактивы и материалы

6.2.4.3.2.1. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, х.ч.

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

6.2.4.3.2.3. Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, х.ч.

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

6.2.4.3.2.5. Кальций углекислый (карбонат кальция) по ГОСТ 4530-76, х.ч., или хлорид кальция импортный с содержанием натрия не более 0,01%.

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

6.2.4.3.2.7. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

6.2.4.3.2.8. Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

6.2.4.3.2.9. Фильтровальная бумага по ГОСТ 12026-76.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 6.2.4.3.2.

6.2.4.4. Метод измерения

Выполнение измерений основано на изменении потенциала ион-селективного электрода в зависимости от активности ионов натрия в растворе. Измерения проводят в присутствии аммиака и индифферентного электролита (хлорида кальция), поддерживающих в анализируемом растворе определенное значение pH и ионной силы, что позволяет градуировать прибор в единицах концентрации, а не активности ионов натрия. Концентрацию натрия в пробе находят, исходя из градуировочной зависимости величины электродного потенциала от значения обратного логарифма активности (концентрации) ионов натрия (pNa).

6.2.4.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

6.2.4.5.2. См. 5.3.3.3.2.

6.2.4.5.3. См. 4.2.2.5.3.

6.2.4.5.4. См 4.1.2.5.2.

6.2.4.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица со средним профессиональным образованием или без профессионального образования,

но имеющие стаж работы в лаборатории не менее года и освоившие методику анализа.

6.2.4.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

6.2.4.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации натрия производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы помещают в плотно закрывающуюся полиэтиленовую или полипропиленовую посуду. Мутные пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в дистиллированной воде, или бумажный фильтр "синяя лента". Первые порции фильтрата отбрасывают. Объем отбираемой пробы не менее 100 см³.

6.2.4.9. Подготовка к выполнению измерений

6.2.4.9.1. Приготовление растворов и реактивов

6.2.4.9.1.1. Раствор хлорида кальция, 1 моль/дм³

6.2.4.9.1.1.1. Для приготовления раствора из карбоната кальция взвешивают в химическом стакане вместимостью 600 см³ 50 г карбоната кальция, смачивают его 60-80 см³ дистиллированной воды и медленно (вначале – по каплям) приливают при перемешивании 90 см³ соляной кислоты. Выдерживают до растворения карбоната и проверяют pH универсальной индикаторной бумагой. Значение pH должно быть в пределах от 5 до 7. Если в полученном растворе pH оказался ниже 5, следует добавить несколько капель аммиака до получения требуемого значения pH. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают.

6.2.4.9.1.1.2. При наличии в лаборатории хлорида кальция необходимой степени чистоты взвешивают в химическом стакане вместимостью 250 см³ 110 г хлорида кальция 6-водного или 56 г безводного и растворяют в дистиллированной воде. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают.

6.2.4.9.1.1.3. Хранят раствор хлорида кальция в плотно закрытой полиэтиленовой или полипропиленовой посуде.

6.2.4.9.1.2. Раствора аммиака, $0,1 \text{ моль/дм}^3$

В стакан вместимостью 1000 см^3 помещают 500 см^3 дистиллированной воды, приливают пипеткой $3,8 \text{ см}^3$ аммиака водного и перемешивают. Хранят раствор в плотно закрытой полиэтиленовой или полипропиленовой посуде.

6.2.4.9.1.3. Насыщенный раствор хлорида калия

В 140 см^3 дистиллированной воды при температуре $50-60^\circ\text{C}$ растворяют 60 г хлорида калия. После охлаждения используют раствор над осадком для заполнения вспомогательного электрода.

6.2.4.9.2. Приготовление градуировочных растворов

6.2.4.9.2.1. Градуировочные растворы готовят из аттестованного раствора AP1-Na с массовой концентрацией натрия $22,99 \text{ г/дм}^3$ (молярной концентрацией $1,000 \text{ моль/дм}^3$). Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении Д.

6.2.4.9.2.2. Для приготовления градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией натрия $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ моль/дм}^3$ отбирают пипеткой с одной отметкой $20,0 \text{ см}^3$ аттестованного раствора с молярной концентрацией $1,000 \text{ моль/дм}^3$, помещают его в мерную колбу вместимостью 200 см^3 , доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину $p\text{Na}$, равную 1,00.

6.2.4.9.2.3. Для приготовления градуировочного раствора № 2 с молярной концентрацией натрия $2,50 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ отбирают пипеткой с одной отметкой $25,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией натрия $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ моль/дм}^3$, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину $p\text{Na}$, равную 1,60.

6.2.4.9.2.4. Для приготовления градуировочного раствора № 3 с молярной концентрацией натрия $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ отбирают пипеткой с одной отметкой $20,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией натрия $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ моль/дм}^3$, помещают его в мерную колбу вместимостью 200 см^3 , доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину $p\text{Na}$, равную 2,00.

6.2.4.9.2.5. Для приготовления градуировочного раствора № 4 с молярной концентрацией натрия $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ отбирают пипет-

кой с одной отметкой 5,00 см³ градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией натрия 1,00·10⁻¹ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рNa, равную 2,30.

6.2.4.9.2.6. Для приготовления градуировочного раствора № 5 с молярной концентрацией натрия 2,00·10⁻³ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 20,0 см³ градуировочного раствора № 3 с молярной концентрацией натрия 1,00·10⁻² моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рNa, равную 2,70.

6.2.4.9.2.7. Для приготовления градуировочного раствора № 6 с молярной концентрацией натрия 1,00·10⁻³ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 20,0 см³ градуировочного раствора № 3 с молярной концентрацией натрия 1,00·10⁻² моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рNa, равную 3,00.

6.2.4.9.2.8. Для приготовления градуировочного раствора № 7 с молярной концентрацией натрия 5,00·10⁻⁴ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 5,00 см³ градуировочного раствора № 3 с молярной концентрацией натрия 1,00·10⁻² моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рNa, равную 3,30.

6.2.4.9.2.9. Для приготовления градуировочного раствора № 8 с молярной концентрацией натрия 2,00·10⁻⁴ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 20,0 см³ градуировочного раствора № 6 с молярной концентрацией натрия 1,00·10⁻³ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рNa, равную 3,70.

6.2.4.9.2.10. Для приготовления градуировочного раствора № 9 с молярной концентрацией натрия 1,00·10⁻⁴ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см³ градуировочного раствора № 6 с молярной концентрацией натрия 1,00·10⁻³ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рNa, равную 4,00.

6.2.4.9.2.11. Для приготовления градуировочного раствора № 10 с молярной концентрацией натрия $5,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 5,00 см³ градуировочного раствора № 6 с молярной концентрацией натрия $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рNa, равную 4,30.

6.2.4.9.2.12. Для приготовления градуировочного раствора № 11 с молярной концентрацией натрия $2,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ отбирают градуированной пипеткой 2,00 см³ градуировочного раствора № 6 с молярной концентрацией натрия $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рNa, равную 4,70.

6.2.4.9.2.13. Для приготовления градуировочного раствора № 12 с молярной концентрацией натрия $1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ отбирают градуированной пипеткой 1,00 см³ градуировочного раствора № 6 с молярной концентрацией натрия $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рNa, равную 5,00.

6.2.4.9.2.14. Градуировочные растворы натрия хранят в полиэтиленовой или полипропиленовой посуде с плотно закрывающейся пробкой. Градуировочные растворы № 1-3 хранят не более 3 мес., растворы № 4-6 – не более месяца, № 7-12 не более недели.

6.2.4.9.3. Подготовка иономера, измерительного и вспомогательного электродов к работе

Подготовку прибора, измерительного и вспомогательного электродов к работе осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации или паспортом.

В перерывах между анализами вспомогательный электрод хранят в насыщенном растворе хлорида калия.

Измерительный электрод между измерениями следует хранить в растворе натрия с молярной концентрацией $1,00 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³, не допуская высыхания мембраны электрода. Перед выполнением измерений электрод выдерживают в дистиллированной воде в течение часа.

6.2.4.9.4. Установление градуировочных зависимостей

6.2.4.9.4.1. Для установления градуировочных зависимостей в диапазоне рNa от 2,70 до 5,00 в три стакана вместимостью 50 см³ мерным цилиндром вместимостью 50 см³ вносят по 30 см³ каждого из градуировочных растворов № 5-12, добавляют в каждый стакан по 2,0 см³ раствора хлорида кальция, 1 моль/дм³, и по 1,0 см³ раствора аммиака, 0,1 моль/дм³.

6.2.4.9.4.2. Для установления градуировочных зависимостей в диапазоне рNa от 1,00 до 2,70 в три стакана вместимостью 50 см³ мерным цилиндром вместимостью 50 см³ вносят по 30 см³ каждого из градуировочных растворов № 1-5, добавляют в каждый стакан по 4,0 см³ раствора хлорида кальция, 1 моль/дм³, и по 1,0 см³ раствора аммиака, 0,1 моль/дм³.

6.2.4.9.4.3. Один из трех стаканов устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор перемешивающий элемент, измерительный и вспомогательный электроды, включают мешалку и перемешивают раствор в течение 3 мин. Затем этот стакан убирают (не регистрируя значение потенциала), помещают на мешалку стакан со второй аликвотой этого же градуировочного раствора, погружают в раствор перемешивающий элемент, измерительный и вспомогательный электроды, включают мешалку и после установления постоянного значения потенциала записывают показания иономера. Повторяют измерение с третьей аликвотой этого градуировочного раствора.

6.2.4.9.4.4. Измерения проводят, начиная от меньшей концентрации натрия (рNa = 5,00) к большей (рNa = 1,00). За результат принимают среднее арифметическое двух измерений. Градуировочные зависимости для диапазонов рNa от 5,00 до 4,00 включительно, от 4,00 до 2,70 включительно и от 2,70 до 1,00 включительно рассчитывают методом наименьших квадратов в координатах: значения рNa градуировочных растворов (отрицательный логарифм молярной концентрации натрия $-\lg[\text{Na}^+]$) – соответствующие им значения потенциала в милливольтках. Одновременно измеряют и записывают температуру градуировочных растворов. Разница в температуре для разных градуировочных растворов не должна составлять более 1 °С.

6.2.4.9.4.5. Градуировочные зависимости устанавливают перед каждой серией измерений массовой концентрации натрия в пробах воды, а также при замене измерительного и (или) вспомогательного электродов.

Допускается устанавливать градуировочные зависимости для одного или двух диапазонов рNa, если в анализируемых пробах воды концентрация натрия не выходит за их пределы.

6.2.4.9.4.6. Если руководством по эксплуатации прибора предусмотрен иной способ установления градуировочной зависимости (градуировки), то допускается устанавливать её в соответствии с руководством по эксплуатации данного прибора для каждого из диапазонов, указанных в 6.2.4.9.4.4. Установление одной градуировочной зависимости для всего диапазона измеряемых концентраций не допускается.

В том случае, когда градуировочные зависимости для конкретного прибора устанавливают по меньшему числу градуировочных растворов, чем предусмотрено в 6.2.4.9.4.1 и 6.2.4.9.4.2, после их установления следует выполнить контроль стабильности градуировочных характеристик в соответствии с 6.2.4.9.5.

6.2.4.9.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

См. 2.5.3.

6.2.4.10. Выполнение измерений

6.2.4.10.1. В три стакана вместимостью 50 см³ вносят по 30 см³ анализируемой пробы цилиндром вместимостью 50 см³, добавляют в каждый стакан по 2,0 см³ раствора хлорида кальция, 1 моль/дм³, и по 1,0 см³ раствора аммиака, 0,1 моль/дм³.

Один из трех стаканов устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор перемешивающий элемент, измерительный и вспомогательный электроды, включают мешалку и перемешивают пробу в течение 3 мин. Затем этот стакан убирают (не регистрируя значение потенциала), помещают на мешалку стакан со второй аликвотой пробы, погружают в раствор перемешивающий элемент, измерительный и вспомогательный электроды, включают мешалку и после установления постоянного значения потенциала записывают показания иономера. Повторяют измерение с третьей аликвотой пробы. По окончании измерения электроды отмывают дистиллированной водой. Отмывание электродов происходит достаточно быстро при её трехкратной замене. Остатки воды с поверхности электрода удаляют фильтровальной бумагой.

Температура анализируемых проб не должна отличаться от температуры градуировочных растворов более, чем на ± 1 °C.

6.2.4.10.2. Если величина измеренного потенциала ниже, чем потенциал, соответствующий значению рNa 2,70 градуировочной зави-

симости, повторяют измерения, добавляя в пробу 4,0 см³ раствора хлорида кальция, 1 моль/дм³, и 1,0 см³ раствора аммиака, 0,1 моль/дм³.

6.2.4.10.3. Выполнению измерений натрия с ионселективным электродом могут мешать высокие концентрации калия (30-кратный избыток по отношению к натрию), магния (10-кратный избыток), лития (концентрации, превышающие концентрацию натрия), однако для природных и очищенных сточных вод такие мешающие влияния маловероятны.

Наиболее существенное влияние на результаты измерения натрия оказывает концентрация ионов водорода (рН среды). Для получения правильных результатов разность (рН - рNa) должна быть более 3, что достигается подщелачиванием анализируемых проб раствором аммиака.

6.2.4.11. Вычисление и оформление результатов измерений

6.2.4.11.1. Значения рNa в анализируемых пробах воды находят по соответствующей градуировочной зависимости. Массовую концентрацию натрия X, мг/дм³, рассчитывают по следующим соотношениям

$$\begin{aligned} \text{pNa} &= -\lg [\text{Na}^+]; [\text{Na}^+] = 10^{-\text{pNa}}, \text{ моль/дм}^3; \\ X &= 10^{-\text{pNa}} \cdot 22,99 \cdot 10^3 \text{ мг/дм}^3 \end{aligned} \quad (6.18)$$

или находят по таблице, приведенной в приложении Е для значений рNa в диапазоне от 3,00 до 4,00. Массовую концентрацию натрия в мг/дм³ для значений рNa от 2,00 до 3,00 и от 1,00 до 2,00 получают, увеличивая табличные значения в диапазоне от 3,00 до 4,00, имеющие одинаковые значения дробной части, в 10 и в 100 раз, соответственно, а для значений рNa от 4,00 до 5,00 – уменьшая в 10 раз. Например, рNa 3,10 соответствует 18,2 мг/дм³, рNa 2,10 – 182 мг/дм³, рNa 4,10 – 1,82 мг/дм³.

При использовании для выполнения измерений иономера, имеющего программу обработки данных, значение массовой концентрации натрия считывают непосредственно с дисплея.

6.2.4.11.2. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (6.19)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости $r_p (2,77 \cdot \sigma_r)$; значения σ_r приведены в таблице 6.5;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации натрия (таблица 6.5).

6.2.4.11.3. См. 2.4.2.2.2.

6.2.4.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

6.2.4.12.1. Общие положения

6.2.4.12.1.1. 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).

6.2.4.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

6.2.4.12.2. *Алгоритм оперативного контроля повторяемости*
См. 2.5.2.1.

6.2.4.12.3. *Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб*

6.2.4.12.3.1. Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если массовая концентрация натрия в рабочей пробе составляет $1,0 \text{ мг/дм}^3$ и более. В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно 6.2.4.12.4. Для введения добавок используют аттестованный раствор натрия (приложение Д).

6.2.4.12.3.2. См. 2.5.2.4.

6.2.4.12.4. *Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок*
См. 2.5.2.5.

6.2.4.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

6.2.5. РД 52.24.415. Массовая концентрация ионов калия в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионселективным электродом

6.2.5.1. Область применения методики

6.2.5.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации ионов калия в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,40 до 320 мг/дм³ потенциометрическим методом с ионселективным электродом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией ионов калия, превышающей 320 мг/дм³, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

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

6.2.5.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

6.2.5.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 6.6.

При выполнении измерений ионов калия в пробах с массовой концентрацией свыше 320 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения массовой концентрации ионов калия в исходной пробе $\pm\Delta$ находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (6.20)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации ионов калия в разбавленной пробе, рассчитанный по уравнению таблицы 6.6;

η – степень разбавления.

6.2.5.2.2. См. 4.2.2.2.2.

Таблица 6.6

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовых концентраций ионов калия 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) $\pm\Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
От 0,40 до 10,0 включ.	$0,01+0,018 \cdot X$	$0,05+0,049 \cdot X$	$0,066 \cdot X$	$0,04+0,14 \cdot X$
Св.10,0 до 320 включ.	$0,0094 \cdot X$	$0,1+0,034 \cdot X$	$0,7+0,018 \cdot X$	$0,7+0,067 \cdot X$

6.2.5.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

6.2.5.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

6.2.5.3.1.1. Ионномер любого типа или рН-метр, работающий в режиме милливольтметра, снабжённый магнитной мешалкой.

6.2.5.3.1.2. Электрод измерительный – ионселективный пленочный электрод ЭЛИС-121К по ТУ 4215-015-35918409-2002.

6.2.5.3.1.3. Электрод вспомогательный – хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ по ТУ 25.05.2181-77 с минимальной скоростью истечения раствора хлорида калия через ключ (не более 0,5 см³ в сутки) или другого типа с аналогичными характеристиками с двойным электролитическим ключом или внешним электролитическим мостиком.

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

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

6.2.5.3.1.6. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов калия ГСО 8092-94 (далее – ГСО).

6.2.5.3.1.7. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 7 шт.; 250 см³ – 3 шт.

6.2.5.3.1.8. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 3 шт.; 2 см³ – 5 шт.

6.2.5.3.1.9. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 5 шт.; 20 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 1 шт.

6.2.5.3.1.10. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.

6.2.5.3.1.11. Пробирки градуированные исполнения 1, 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 3 шт.

6.2.5.3.1.12. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 30 шт.; 250 см³ – 5 шт.; 600 см³ – 1 шт.

6.2.5.3.1.13. Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром: 56 мм – 3 шт.; 75 мм – 1 шт.

6.2.5.3.1.14. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-34/12 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

6.2.5.3.1.15. Чашка выпарительная № 2 по ГОСТ 9147-80.

6.2.5.3.1.16. Промывалка.

6.2.5.3.1.17. Шпатель.

6.2.5.3.1.18. Посуда стеклянная (в том числе темного стекла) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 дм³.

6.2.5.3.1.19. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 дм³.

6.2.5.3.1.20. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

6.2.5.3.1.21. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

6.2.5.3.1.22. Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

6.2.5.3.1.23. Холодильник бытовой.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 6.2.5.3.1.

6.2.5.3.2. Реактивы и материалы

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

6.2.5.3.2.2. Трис-(оксиметил)-аминометан NH₂C(CH₂OH)₃ по ТУ 6-09-4292-76, х.ч.

6.2.5.3.2.3. Литий сернокислый (сульфат лития) по ТУ 6-09-3358-84, ч.

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

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

6.2.5.3.2.6. Алюминий сернокислый, 18-водный (сульфат алюминия) по ГОСТ 3758-75, ч.д.а.

6.2.5.3.2.7. Магний сернокислый, 7-водный (сульфат магния) по ГОСТ 4523-77, х.ч.

6.2.5.3.2.8. Барий хлорид 2-водный (хлорид бария) по ГОСТ 4108-72, ч.д.а.

6.2.5.3.2.9. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

6.2.5.3.2.10. Универсальная индикаторная бумага (рН 1-10) по ТУ 6-09-1181-76.

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

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

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 6.2.5.3.2.

6.2.5.4. Метод измерений

Выполнение измерений основано на изменении потенциала ион-селективного электрода в зависимости от концентрации ионов калия в растворе. Измерения проводят в присутствии буферного раствора – индифферентного электролита, поддерживающего в анализируемом растворе определенное значение рН и ионной силы, что позволяет градуировать прибор в единицах концентрации, а не активности ионов калия. Концентрацию ионов калия в пробе находят, исходя из градуировочной зависимости величины электродного потенциала от значения отрицательного логарифма активности (концентрации) ионов калия (рК). Потенциал ионселективного электрода зависит только от концентрации растворенных ионов калия. Калий, присутствующий во взвешенных веществах, либо связанный в прочные комплексы, практически не влияет на величину потенциала электрода.

6.2.5.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

6.2.5.5.2. См. 4.3.2.5.2.

6.2.5.5.3. См. 4.2.2.5.3.

6.2.5.5.4. См. 4.1.2.5.2.

6.2.5.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим и средним профессиональным образованием, освоившие методику.

6.2.5.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

6.2.5.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения ионов калия производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы помещают в полипропиленовую (полиэтиленовую) посуду с плотно закрывающейся пробкой. Пробы с массовой концентрацией калия более 10 мг/дм³ допустимо отбирать в стеклянную посуду. Объем отбираемой пробы не менее 100 см³.

Если анализ пробы не может быть выполнен в течение 1-2 дней после отбора, ее следует отфильтровать через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм, очищенный кипячением в дистиллированной воде. Хранят пробы в холодильнике не более двух недель.

6.2.5.9. Подготовка к выполнению измерений

6.2.5.9.1. Приготовление растворов и реактивов

6.2.5.9.1.1. Раствор трис-(оксиметил)-аминометана, 1 моль/дм³ (буферный раствор)

Взвешивают в стакане вместимостью 250 см³ 30,3 г трис-(оксиметил)-аминометана и растворяют его в 70-80 см³ дистиллированной воды. Приливают 15 см³ концентрированной соляной кисло-

ты, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

После перемешивания раствор фильтруют через бумажный фильтр "белая лента". рН приготовленного раствора должен составлять 7,5-8,0. Хранят в склянке из темного стекла не более 5 дней при комнатной температуре и до месяца в холодильнике.

При хранении раствора в холодильнике перед использованием отливают такое количество раствора, которое необходимо для работы в течение дня, и дают возможность раствору прогреться до комнатной температуры.

6.2.5.9.1.2. Насыщенный раствор хлорида калия

В 140 см³ дистиллированной воды при температуре 50-60 °С растворяют 60 г хлорида калия. После охлаждения используют раствор над осадком для заполнения вспомогательного электрода.

6.2.5.9.1.3. Раствор сульфата лития, 1 моль/дм³

В мерной колбе вместимостью 250 см³ растворяют 27,5 г сульфата лития в дистиллированной воде, доводят раствор до метки на колбе и перемешивают. Используют для заполнения внешнего электролитического ключа (мостика).

6.2.5.9.1.4. Суспензия гидроксида алюминия

Приготовление суспензии гидроксида алюминия приведено в приложении Ж.

6.2.5.9.1.5. Раствор сульфата магния, 1 моль/дм³

В мерной колбе вместимостью 100 см³ растворяют 24,65 г сульфата магния в дистиллированной воде, доводят раствор до метки на колбе и перемешивают. Хранят раствор в течение 3-х месяцев.

6.2.5.9.2. Приготовление градуировочных растворов

6.2.5.9.2.1. Градуировочные растворы готовят из аттестованного раствора АР2-К с массовой концентрацией калия 3,91 г/дм³ (молярной концентрацией $1,00 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³). Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении Д.

6.2.5.9.2.2. Для приготовления градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией ионов калия $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см³ аттестованного раствора с молярной концентрацией $1,00 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рК, равную 2,00.

6.2.5.9.2.3. Для приготовления градуировочного раствора № 2 с молярной концентрацией ионов калия $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см³ градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией ионов калия $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рК, равную 3,00.

6.2.5.9.2.4. Для приготовления градуировочного раствора № 3 с молярной концентрацией ионов калия $2,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ отбирают 2,0 см³ градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией ионов калия $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ с помощью градуированной пипетки вместимостью 2 см³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рК, равную 3,70.

6.2.5.9.2.5. Для приготовления градуировочного раствора № 4 с молярной концентрацией ионов калия $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см³ градуировочного раствора № 2 с молярной концентрацией ионов калия $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рК, равную 4,00.

6.2.5.9.2.6. Для приготовления градуировочного раствора № 5 с молярной концентрацией ионов калия $5,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 5,00 см³ градуировочного раствора № 2 с молярной концентрацией ионов калия $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рК, равную 4,30.

6.2.5.9.2.7. Для приготовления градуировочного раствора № 6 с молярной концентрацией ионов калия $2,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ отбирают 2,00 см³ градуировочного раствора № 2 с молярной концентрацией ионов калия $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ с помощью градуированной пипетки вместимостью 2 см³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рК, равную 4,70.

6.2.5.9.2.8. Для приготовления градуировочного раствора № 7 с молярной концентрацией ионов калия $1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см³ градуировочного раствора № 4 с молярной концентрацией ионов калия $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллирован-

ной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рК, равную 5,00.

6.2.5.9.2.9. Градуировочные растворы ионов калия хранят в стеклянной или полипропиленовой посуде с плотно закрывающейся пробкой. Градуировочный раствор №1 хранят не более 2-х недель, растворы № 2-4 – не более недели, растворы № 5-7 готовят непосредственно перед использованием.

6.2.5.9.3. Подготовка иономера, измерительного и вспомогательного электродов к работе

6.2.5.9.3.1. Подготовку иономера, измерительного и вспомогательного электродов к работе осуществляют в соответствии с руководством по их эксплуатации или паспортом.

6.2.5.9.3.2. Для предотвращения попадания насыщенного раствора хлорида калия из вспомогательного электрода в градуировочные растворы и пробы на электрод надевается электролитический ключ, заполненный раствором сульфата лития, который ежедневно обновляется перед началом работы, либо устанавливается вспомогательный стакан вместимостью 50 см³ с электролитическим мостиком (П-образная трубка диаметром 5-6 мм). Стакан и мостик также заполняются раствором сульфата лития. Для предотвращения выливания раствора концы мостика после заполнения закрывают плотно скрученными из фильтровальной бумаги пробками. Необходимо следить, чтобы в мостике не было воздушных пузырей. Вспомогательный электрод и один конец мостика опускают во вспомогательный стакан, второй конец мостика (на нем делают отметку) – в стакан с анализируемой пробой. Перед тем как поместить в стакан с пробой, соответствующий отросток мостика или электролитический ключ следует тщательно ополоснуть дистиллированной водой и промокнуть фильтровальной бумагой. Выполнение измерений в пробах с низкой концентрацией калия рекомендуется проводить с использованием мостика.

6.2.5.9.3.3. Замена раствора сульфата лития во вспомогательном стакане проводится каждый раз перед началом работы, в мостике – раз в три-пять дней. В перерывах между анализами вспомогательный электрод хранят в насыщенном растворе хлорида калия, измерительный – в градуировочном растворе № 1; электролитический мостик помещают в две пробирки с раствором сульфата лития, верх пробирок закрывают ватным тампоном. Перед помещением во вспомогательный стакан или электролитический ключ с раствором сульфата лития

вспомогательный электрод тщательно ополаскивается дистиллированной водой. Раствор хлорида калия и емкость для хранения вспомогательного электрода следует держать на достаточном удалении от рабочего места (лучше на другом столе).

6.2.5.9.4. Установление градуировочной зависимости

6.2.5.9.4.1. В чистые сухие стаканы вместимостью 50 см^3 с помощью цилиндра вместимостью 50 см^3 помещают по 30 см^3 каждого из градуировочных растворов № 1-7 и приливают к ним по $1,5\text{ см}^3$ буферного раствора. Стаканы устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор перемешивающий элемент, измерительный электрод и вспомогательный электрод с двойным ключом или мостик. Включают мешалку и проводят измерение потенциала в градуировочных растворах от меньшей концентрации ионов калия ($1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) к большей ($1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³). Глубина погружения электродов и скорость перемешивания должны быть одинаковыми при всех измерениях. Показания иономера записывают после установления постоянного значения потенциала. Время его установления зависит от концентрации ионов калия в градуировочных растворах и составляет от одной-двух до нескольких минут. Одновременно измеряют и записывают температуру градуировочных растворов. Разница в температуре для разных градуировочных растворов не должна составлять более $1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для каждого градуировочного раствора проводят по три параллельных измерения потенциала. Градуировочную зависимость рассчитывают методом наименьших квадратов в координатах: значения рК градуировочных растворов ($\text{pK} = -\lg[\text{K}^+]$) – соответствующие им значения потенциала в милливольтках.

Градуировочную зависимость устанавливают каждый раз при выполнении измерений массовой концентрации калия в пробах воды.

Если в анализируемых в лаборатории пробах массовая концентрация калия не превышает 20 мг/дм^3 , градуировочную зависимость можно устанавливать, используя образцы № 2-7.

6.2.5.9.4.2. По мере старения электрода может происходить некоторое нарушение линейности градуировочной зависимости в области низких концентраций. В таком случае рекомендуется проводить расчет градуировочной характеристики для двух диапазонов: от $\text{pK} = 2,0$ до $\text{pK} = 4,0$ и от $\text{pK} = 4,0$ до $\text{pK} = 5,0$.

6.2.5.9.4.3. Если инструкцией по эксплуатации иономера предусмотрен иной способ установления градуировочной зависимости

(градуировки), то допускается устанавливать её в соответствии с инструкцией к данному иономеру. В том случае, когда градуировочную зависимость для конкретного прибора устанавливают по меньшему числу градуировочных образцов, чем предусмотрено в 6.2.5.9.4.1, после ее установления следует выполнить контроль стабильности градуировочной характеристики в соответствии с 6.2.5.9.5.

6.2.5.9.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

См. 2.5.3.

6.2.5.10. Выполнение измерений

6.2.5.10.1. Выполнение измерений при отсутствии мешающих влияний

В три чистых сухих стакана вместимостью 50 см³ вносят по 30 см³ анализируемой пробы и приливают по 1,5 см³ буферного раствора. Стаканы устанавливают на магнитную мешалку, погружают в анализируемую пробу перемешивающий элемент, измерительный электрод и вспомогательный электрод или мостик. Включают мешалку и проводят измерение потенциала измерительного электрода. Показания иономера записывают после установления постоянного значения потенциала. По окончании измерения электроды отмывают дистиллированной водой. Отмывка электродов происходит достаточно быстро при её трехкратной замене. Остатки воды с поверхности электрода удаляют фильтровальной бумагой. Проводят три параллельных измерения потенциала в анализируемой пробе воды.

Температура анализируемой пробы должна быть близка к температуре градуировочных растворов, допустимая разность составляет не более 2 °С.

6.2.5.10.2. Мешающие влияния и их устранение

6.2.5.10.2.1. Выполнению измерений массовой концентрации ионов калия с ионселективным электродом могут мешать высокие концентрации натрия, аммония, кальция. Для пленочного электрода ЭЛИС-121К в пересчете на массовые концентрации допускается присутствие 150-кратного количества натрия, 5-кратного количества аммония, 200-кратного количества кальция. Если в пробах содержание мешающих веществ превышает указанные соотношения, следует использовать другую методику.

6.2.5.10.2.2. Выполнению измерений могут мешать значительные количества взвешенных веществ. Их влияние устраняют фильтрованием.

6.2.5.10.2.3. Выполнению измерений могут мешать органические вещества, сорбирующиеся на поверхности мембраны электрода и изменяющие величину его потенциала. В природных водах такими веществами являются гуминовые и фульвокислоты, окрашивающие воду в желтый (коричневый) цвет. Для их устранения пробу обрабатывают суспензией гидроксида алюминия. Для этого к 200 см³ пробы приливают градуированной пробиркой 6 см³ суспензии, перемешивают до обесцвечивания и дают отстояться. Фильтруют пробу через бумажный фильтр "белая лента", отбрасывая первую порцию фильтрата. Далее выполняют измерения массовой концентрации ионов калия в фильтрате согласно 6.2.5.10.1.

Если в пробе присутствуют неокрашенные (слабоокрашенные) органические вещества, необходимость проведения операции по устранению мешающих влияний оценивают по результатам оперативного контроля погрешности методом разбавления с добавкой или методом добавок при концентрации калия менее 1,0 мг/дм³. Такой контроль должен проводиться для каждого типа водных проб, анализируемых лабораторией.

6.2.5.10.2.4. Выполнению измерений мешает повышенная минерализация воды (более 1 г/дм³). При высокой концентрации калия устранить это влияние можно соответствующим разбавлением пробы. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают с помощью пипетки необходимую аликвоту пробы воды, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация калия в разбавленной пробе не должна быть меньше 1 мг/дм³.

Если концентрация калия в анализируемой пробе воды низкая и разбавление пробы недопустимо, устранить влияние минерализации можно повышением ионной силы раствора. Для этого, кроме буферного раствора, в стакан с пробой перед выполнением измерений добавляют 1,5 см³ раствора сульфата магния. Установление градуировочной зависимости в этом случае также следует проводить с добавлением раствора сульфата магния.

6.2.5.11. Вычисление и оформление результатов измерений

6.2.5.11.1. Значения рК в анализируемых пробах воды находят по градуировочной зависимости. Массовую концентрацию ионов калия X , мг/дм³, рассчитывают по следующим соотношениям

$$\begin{aligned} \text{pK} &= -\lg [\text{K}^+]; [\text{K}^+] = 10^{-\text{pK}} \text{ моль/дм}^3; \\ X &= 10^{-\text{pK}} \cdot 39,1 \cdot 10^3 \text{ мг/дм}^3 \end{aligned} \quad (6.21)$$

или находят по таблице, приведенной в приложении И для значений рК в диапазоне 3,0-5,0. Концентрацию ионов калия в мг/дм³ при значении рК от 2,0 до 3,0 получают, увеличивая табличные значения в диапазоне от 3,0 до 4,0 в 10 раз. Например, рК, равный 3,4, соответствует 15,6 мг/дм³ ионов калия, рК, равный 2,4 – 156 мг/дм³.

При использовании для выполнения измерений иономера, имеющего программу обработки данных, значение массовой концентрации калия считывают непосредственно с дисплея.

Если для устранения мешающих влияний применяли обработку суспензией гидроксида алюминия, полученный результат умножают на 1,03 для учета разбавления пробы.

6.2.5.11.2. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (6.22)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение трех результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости $r_n (3,31 \cdot \sigma_r)$; значения σ_r приведены в таблице 6.6;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации ионов калия (таблица 6.6).

6.2.5.11.3. См. 2.4.2.2.2.

6.2.5.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

6.2.5.12.1. Общие положения

6.2.5.12.1.1. 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 повторяемо-

сти, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

6.2.5.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

6.2.5.12.2. *Алгоритм оперативного контроля повторяемости*
См. 2.5.2.1.

6.2.5.12.3. *Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб*

6.2.5.12.3.1. Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если массовая концентрация калия в рабочей пробе составляет $1,0 \text{ мг/дм}^3$ и более. В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно 6.2.5.12.4. Для введения добавок используют ГСО или аттестованный раствор калия (приложение Д).

6.2.5.12.3.2. См. 2.5.2.4.

6.2.5.12.4. *Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок*

См. 2.5.2.5.

6.2.5.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

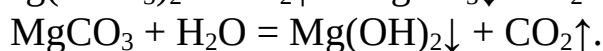
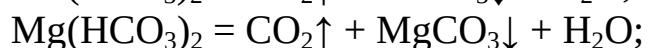
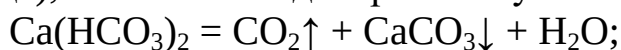
6.3. Жесткость, кальций, магний

6.3.1. Общая характеристика

Жесткость – свойство воды, обусловленное присутствием в ней растворенных солей щелочно-земельных металлов (преимущественно кальция и магния). Различают жесткость кальциевую и магниевую, связанную с присутствием в воде соответственно ионов кальция и магния. Суммарное содержание ионов этих металлов в воде называется общей жесткостью.

Общая жёсткость подразделяется на карбонатную, обусловленную присутствием в воде гидрокарбонатов и карбонатов кальция и магния, и некарбонатную, обусловленную наличием кальциевых и магниевых солей сильных кислот.

Карбонатную жёсткость также называют временной (устраимой), а некарбонатную – постоянной. Гидрокарбонаты кальция и магния при длительном кипячении воды разлагаются с выделением диоксида углерода и выпадающих в осадок карбонатов кальция и магния (при дальнейшем кипячении карбонат магния гидролизуются с образованием гидроксида); жесткость воды при этом уменьшается:



Жесткость, оставшаяся после кипячения воды в течение определенного времени, достаточного для полного разложения гидрокарбонатов и удаления диоксида углерода (обычно 1-1,5 ч), называется постоянной жесткостью. Постоянная жесткость является важной характеристикой качества воды, используемой для технических целей. Она преимущественно зависит от содержания ионов кальция и магния, которые после кипячения уравниваются сульфатами и хлоридами. Эту часть постоянной жесткости, называемую также остаточной жесткостью, можно найти по разности между величиной общей жесткости и концентрацией гидрокарбонатов, выраженной в ммоль/дм³. Однако кроме остаточной жесткости в воде после кипячения остается небольшое количество ионов кальция и магния, обусловленное растворимостью карбоната кальция и гидроксида магния. Эта часть постоянной жесткости называется неустраимой жесткостью. Поскольку растворимость карбоната кальция и гидроксида магния в присутствии ионов кальция и магния в растворе весьма незначительна, обычно некарбонатную (остаточную) жесткость отождествляют с постоянной жесткостью. Способ расчета постоянной жесткости и составляющих ее остаточной и неустраимой жесткости на основе результатов определения компонентов солевого состава воды приведен в [2].

Жесткость воды в настоящее время выражают в миллимолях КВЭ Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в 1 дм³ воды – ммоль/дм³ КВЭ (ранее эту величину обозначали мг-экв/л или мг-экв/дм³). Согласно ГОСТ 52029 ммоль/дм³ КВЭ Ca^{2+} и Mg^{2+} называется градусом жесткости и обозначается ° Ж. Численно миллимоль КВЭ Ca^{2+} и Mg^{2+} равны, соответственно, 20,04 мг/ммоль и 12,15 мг/ммоль.

Кальций и магний являются весьма распространенными элементами земной коры, занимая по распространенности, соответственно, пятое и восьмое место. В связи с высокой химической активностью в природе кальций и магний встречаются только в виде соединений. Карбонат кальция CaCO_3 (кальцит) – одно из самых распространенных на земле соединений. Он встречается в виде многих минералов – мела, мрамора, известняка, доломита. Кроме кальцита имеют значение и другие минералы – апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})$, флюорит CaF_2 и т.д. Во многих минералах одновременно с кальцием присутствуют и соединения магния. Залежи промышленного значения образуют такие минералы, содержащие магний, как магнезит MgCO_3 , доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, кизерит $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др. [30].

Основными источниками поступления кальция и магния в природные воды являются процессы взаимодействия растворенного диоксида углерода с карбонатными минералами и другие процессы химического выветривания и растворения минералов, прежде всего известняков, доломитов, гипса и других осадочных и метаморфических пород. Растворению способствуют процессы разложения органических веществ микроорганизмами, сопровождающиеся понижением pH. Большие количества кальция и магния выносятся со сточными водами силикатной, металлургической, стекольной, химической промышленности и стоками с сельскохозяйственных угодий, особенно при использовании кальций- и магнийсодержащих минеральных удобрений.

В естественных условиях изменение концентрации растворенного кальция обусловлено главным образом равновесием углекислых солей и двуокси углерода. В минерализованных водах, содержащих значительное количество сульфатов, концентрация растворенного кальция понижается за счет образования малорастворимого CaSO_4 .

В водных объектах кальций в заметных количествах может выпадать в осадок в виде CaCO_3 при испарении воды, а также в условиях активизации фотосинтеза, сопровождающегося повышением pH воды. Характерной особенностью кальция является его склонность образовывать в поверхностных водах довольно устойчивые пересыщенные растворы CaCO_3 . Ионные формы кальция и магния характерны только для маломинерализованных вод. При увеличении минерализации они образуют нейтральные (CaSO_4^0 , CaCO_3^0 и MgSO_4^0) или заряженные (CaHCO_3^+ и MgCO_3^+) ионные пары. Довольно устойчивые комплекс-

ные соединения кальций и магний образуют с содержащимися в воде органическими веществами.

В речных и озёрных водах содержание кальция в большинстве случаев находится в пределах от 10 до 100 мг/дм³, но при контакте вод с минералами, содержащими кальций, его концентрация может повышаться до нескольких сотен миллиграммов в кубическом дециметре.

Магний в поверхностных водах суши обычно содержится в концентрациях от 2-3 до нескольких десятков миллиграммов в кубическом дециметре, но в минерализованных водах его содержание может увеличиваться до нескольких сотен. Накопление магния возможно в результате обменной реакции:



Общая жесткость поверхностных вод колеблется в основном от единиц до десятков миллимолей КВЭ в кубическом дециметре, причем карбонатная жесткость часто составляет 70-80 % от общей жесткости. Она подвержена заметным сезонным колебаниям, достигая обычно наибольшего значения в конце зимы и наименьшего в период паводка. Жесткость подземных вод более постоянна.

Вода с жесткостью менее 4 ммоль/дм³ КВЭ характеризуется как мягкая; от 4 до 8 ммоль/дм³ КВЭ – средней жесткости; от 8 до 12 ммоль/дм³ КВЭ – жесткая; более 12 ммоль/дм³ КВЭ – очень жесткая.

Обычно преобладает (иногда в несколько раз) жесткость, обусловленная ионами кальция, однако в отдельных случаях, магниевая жесткость может достигать 50-60 % общей жесткости и более (часто магниевая жесткость превосходит кальциевую в морских и океанических водах, либо в поверхностных водах суши с высоким содержанием сульфат-ионов).

Высокая жесткость оказывает отрицательное влияние на свойства воды, используемой в промышленности и для хозяйственно-бытовых целей. Жесткие требования в отношении величины жесткости предъявляются к воде, питающей паросиловые установки, поскольку в присутствии сульфатов и карбонатов кальций и магний образуют прочную накипь, уменьшающую теплопроводность металла и приводящую к перерасходу топлива и перегреву котлов. Для устранения жесткости применяют различные способы – осаждение труднорастворимых солей кальция и магния химическим или термическим путем, умягчение с помощью ионитов.

Высокая жесткость, особенно обусловленная превышением солей магния, ухудшает органолептические свойства воды, придавая ей

горьковатый вкус и оказывая отрицательное воздействие на органы пищеварения. Предельно допустимая величина жесткости в питьевых водах $7 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ КВЭ}$, но в некоторых случаях допускается использовать для питьевых целей воду с жесткостью $10 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ КВЭ}$.

ПДК кальция в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет 180 мг/дм^3 , магния – 40 мг/дм^3 ; для водных объектов хозяйственно-питьевого назначения ПДК магния составляет 50 мг/дм^3 , ПДК кальция не установлена.

6.3.2. Методы определения

На практике для определения жесткости и кальция в природных водах наиболее часто используется титриметрический метод с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилоном Б, комплексоном III) в качестве титранта. Магний в этом случае находят расчетом по разности между величиной жесткости и содержанием кальция. В случае анализа природных вод этот метод достаточно чувствителен и селективен, определение жесткости и кальция характеризуется довольно высокой точностью. Магний определяется с меньшей точностью, но в большинстве случаев она вполне достаточна. Если необходимо определить более низкие концентрации кальция и магния или с большей точностью, чем позволяет титриметрический метод, следует использовать метод пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. Применение пламенно-эмиссионной спектроскопии также возможно, но в отличие от щелочных металлов, измерение атомной абсорбции для кальция и магния является более точным.

Ниже приводятся методики определения жесткости и кальция титриметрическим методом, методика определения методом пламенной атомной абсорбции будет приведена во второй части руководства.

Для определения кальция и магния могут также использоваться метод ионной хроматографии, капиллярного электрофореза и потенциометрический с ионселективными электродами. Достоинства и недостатки метода ионной хроматографии и капиллярного электрофореза изложены в разделе 6.2.2. Потенциометрическое определение имеет смысл использовать в автоматизированных системах, в лабораторных условиях предпочтителен более точный титриметрический метод, который прост в исполнении, не требует использования приборов, хотя и имеет недостатки – довольно большие объемы пробы, а

также некоторую субъективность визуальной оценки перехода окраски. Впрочем, недостаток, обусловленный необходимостью отбора большого объема пробы, можно устранить при использовании цифровых титраторов, дозирующих очень малые объемы раствора титранта с высокой точностью.

6.3.3. РД 52.24.403. Массовая концентрация кальция в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с трилоном Б

6.3.3.1. Область применения

6.3.3.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации кальция в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом в диапазоне от 1,0 до 200 мг/дм³.

При анализе проб воды с массовой концентрацией кальция, превышающей 200 мг/дм³, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

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

6.3.3.2. Приписанные характеристики погрешности измерений

6.3.3.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 6.7.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией кальция свыше 200 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения концентрации кальция в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения кальция 0,6 мг/дм³.

6.3.3.2.2. См. 4.2.2.2.2.

Таблица 6.7

**Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих
при доверительной вероятности $P = 0,95$**

Диапазон измерений массовой концентрации кальция 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) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 1,0 до 200 включ.	$0,1+0,004 \cdot X$	$0,1+0,031 \cdot X$	$0,1+0,018 \cdot X$	$0,2+0,063 \cdot X$

6.3.3.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

6.3.3.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

6.3.3.3.1.3. Государственный стандартный образец состава водного раствора кальция ГСО 8065-95 (далее – ГСО).

6.3.3.3.1.4. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 250 см³ – 4 шт.; 500 см³ – 2 шт.

6.3.3.3.1.5. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 5 шт.; 2 см³ – 3 шт.; 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.

6.3.3.3.1.6. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 10 см³ – 2 шт.; 25 см³ – 2 шт.; 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 2 шт.

6.3.3.3.1.7. Бюретки 2-го класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 1 шт.

6.3.3.3.1.8. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

6.3.3.3.1.9. Пробирки конические исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 2 шт.

6.3.3.3.1.10. Колбы конические Кн исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 см³ – 10 шт.; 500 см³ – 2 шт.

6.3.3.3.1.11. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 3 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 400 см³ – 2 шт.; 600 см³ – 2 шт.; 1000 см³ – 2 шт.

6.3.3.3.1.12. Стакан полипропиленовый вместимостью 250 см³ – 1 шт.

6.3.3.3.1.13. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром: 56 мм – 1 шт.; 75 мм – 4 шт.

6.3.3.3.1.14. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-19/9 – 2 шт.; СВ-24/10 – 1 шт.; СВ-34/12 – 1 шт.

6.3.3.3.1.15. Ступка № 3 или 4 по ГОСТ 9147-80 – 1 шт.

6.3.3.3.1.16. Колонка хроматографическая диаметром 1,5-2,0 см и длиной 25-30 см – 1 шт.

6.3.3.3.1.17. Стекло часовое – 1 шт.

6.3.3.3.1.18. Палочки стеклянные – 2 шт.

6.3.3.3.1.19. Склянки для хранения проб и растворов из светлого и темного стекла с завинчивающимися или притертыми пробками вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³.

6.3.3.3.1.20. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³.

6.3.3.3.1.21. Холодильник бытовой.

6.3.3.3.1.22. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

6.3.3.3.1.23. Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

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

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 6.3.3.3.1.

6.3.3.3.2. Реактивы и материалы

6.3.3.3.2.1. Соль динатриевая этилендиамин -N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652-73, ч.д.а.

6.3.3.3.2.2. Цинк гранулированный по ТУ 6-09-5294-86, ч.д.а.

6.3.3.3.2.3. Аммоний хлористый (хлорид аммония) по ГОСТ 3773-72, ч.д.а.

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

6.3.3.3.2.5. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, ч.д.а.

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

6.3.3.3.2.7. Натрий сернистый 9-водный (сульфид натрия) по ГОСТ 2053-77, ч.д.а., или натрия N,N-диэтилдитиокарбамат 3-водный (диэтилдитиокарбамат натрия) по ГОСТ 8864-71, ч.д.а.

6.3.3.3.2.8. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

6.3.3.3.2.9. Пурпурат аммония (мурексид) по ТУ 6-09-1657-72, ч.д.а.

6.3.3.3.2.10. Нафтоловый зеленый Б.

6.3.3.3.2.11. Эриохром черный Т (хромоген черный ЕТ).

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

6.3.3.3.2.13. Уголь активный.

6.3.3.3.2.14. Квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329-77, ч.д.а.

6.3.3.3.2.15. Барий хлорид 2-водный (хлорид бария) по ГОСТ 4108-72, ч.д.а.

6.3.3.3.2.16. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

6.3.3.3.2.17. Универсальная индикаторная бумага (рН 1-10) по ТУ 6-09-1181-76.

6.3.3.3.2.18. Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

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

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 6.3.3.3.2.

6.3.3.4. Метод измерений

Выполнение измерений основано на способности ионов кальция образовывать с трилоном Б малодиссоциированное, устойчивое в щелочной среде соединение. Конечная точка титрования определяется по изменению окраски индикатора (мурексида) из розовой в красно-фиолетовую. Для увеличения четкости перехода окраски предпочтительнее использовать смешанный индикатор (мурексид + нафтоловый зелёный Б). При этом в конечной точке титрования окраска изменяется от грязно-зеленой до синей.

Магний в условиях анализа осаждается в виде гидроксида и не мешает определению.

6.3.3.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

6.3.3.5.2. См. 4.3.2.5.2.

6.3.3.5.3. См. 4.2.2.5.3.

6.3.3.5.4. См. 5.2.2.5.5.

6.3.3.6. 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 года и освоившие методику.

6.3.3.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

6.3.3.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации кальция производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Мутные пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм или бумажный фильтр «синяя лента». Первую порцию фильтрата следует отбросить. Пробы хранят в стеклянной или полиэтиленовой посуде не более 6 мес.

6.3.3.9. Подготовка к выполнению измерений

6.3.3.9.1. Приготовление растворов и реактивов

6.3.3.9.1.1. Раствор трилона Б с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³ КВЭ

Растворяют 3,72 г трилона Б в 1 дм³ дистиллированной воды. Точную концентрацию раствора устанавливают по раствору хлорида цинка в соответствии с 6.3.3.9.2 не реже 1 раза в месяц.

Раствор хранят в плотно закрытой посуде.

6.3.3.9.1.2. Раствор хлорида цинка с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³ КВЭ

Отвешивают около 0,35 г металлического цинка, смачивают его небольшим количеством концентрированной соляной кислоты и сейчас же промывают дистиллированной водой. Цинк сушат в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 1 ч, затем охлаждают и взвешивают на лабораторных весах с точностью до четвертого знака после запятой.

Навеску цинка количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, в которую предварительно вносят 10 – 15 см³ дистиллированной воды и 1,5 см³ концентрированной соляной кислоты. Цинк растворяют. После растворения объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Рассчитывают молярную концентрацию хлорида цинка C_{Zn} , моль/дм³ КВЭ, в полученном растворе по формуле

$$C_{Zn} = \frac{q}{32,69 \cdot V}, \quad (6.23)$$

где q – навеска металлического цинка, г;

32,69 – молярная масса эквивалента цинка ($1/2 Zn^{2+}$), г/моль;

V – вместимость мерной колбы, дм³.

При расчете значение C_{Zn} округляют таким образом, чтобы оно содержало 4 значащих цифры.

6.3.3.9.1.3. Аммонийно-аммиачный буферный раствор

В мерной колбе вместимостью 500 см³ растворяют в 100 см³ дистиллированной воды 7,0 г хлорида аммония и добавляют 75 см³ концентрированного раствора аммиака. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Буферный раствор хранят в полиэтиленовой посуде не более 2 мес.

6.3.3.9.1.4. Индикатор эриохром черный Т

В ступке с 50 г хлорида натрия тщательно растирают 0,5 г эриохрома черного Т. Хранят в склянке из темного стекла не более 6 мес.

6.3.3.9.1.5. Индикатор мурексид

В ступке тщательно растирают 0,2 г мурексида со 100 г хлорида натрия. Хранят в склянке из темного стекла не более 6 мес.

6.3.3.9.1.6. Смешанный индикатор

В ступке тщательно растирают 0,2 г мурексида и 0,4 г нафтолового зеленого Б со 100 г хлорида натрия. Хранят в склянке из темного стекла не более 6 мес.

6.3.3.9.1.7. Раствор нафтолового зеленого Б, 0,8 %-ный

В 50 см³ дистиллированной воды растворяют 0,4 г нафтолового зеленого Б. Раствор хранят в темной склянке в течение 3 мес.

6.3.3.9.1.8. Раствор нафтолового зеленого Б, 0,08 %-ный

К 5 см³ 0,8 %-ного раствора нафтолового зеленого Б добавляют 45 см³ дистиллированной воды и перемешивают. Раствор хранят не более 3 дней.

6.3.3.9.1.9. Раствор гидроксида натрия, 20 %-ный

Растворяют 20 г гидроксида натрия в 80 см³ дистиллированной воды.

6.3.3.9.1.10. Раствор гидроксида натрия, 8 %-ный

Растворяют 40 г гидроксида натрия в 460 см³ дистиллированной воды.

6.3.3.9.1.11. Раствор гидроксида натрия, 0,4 %-ный

Растворяют 2 г гидроксида натрия в 498 см³ дистиллированной воды.

Растворы гидроксида натрия устойчивы при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

6.3.3.9.1.12. Раствор сульфида натрия

В 50 см³ дистиллированной воды растворяют 2 г сульфида натрия. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде в холодильнике не более недели.

6.3.3.9.1.13. Раствор диэтилдитиокарбамата натрия

В 50 см³ дистиллированной воды растворяют 5 г диэтилдитиокарбамата натрия. Хранят не более 2 недель в холодильнике.

6.3.3.9.1.14. Раствор гидрохлорида гидроксиламина

В 100 см³ дистиллированной воды растворяют 5 г гидрохлорида гидроксиламина. Хранят в плотно закрытой темной склянке в холодильнике в течение месяца.

6.3.3.9.1.15. Раствор соляной кислоты, 4 моль/дм³

В 330 см³ дистиллированной воды растворяют 170 см³ концентрированной соляной кислоты. Раствор устойчив.

6.3.3.9.1.16. Активный уголь

Подготовка активного угля приведена в приложении Ж.

6.3.3.9.1.17. Суспензия гидроксида алюминия

Приготовление суспензии гидроксида алюминия приведено в приложении Ж.

6.3.3.9.2. Установление точной молярной концентрации раствора трилона Б

В коническую колбу вместимостью 250 см³ с помощью пипетки с одной отметкой вносят 10,0 см³ раствора хлорида цинка (6.3.3.9.1.2), добавляют 90 см³ дистиллированной воды, 5 см³ аммонийно-аммиачного буферного раствора и 70-100 мг индикатора эриохрома черного Т. Содержимое колбы тщательно перемешивают и титруют из бюретки вместимостью 25 см³ раствором трилона Б до перехода окраски из фиолетово-красной в голубую (синюю).

Молярную концентрацию раствора трилона Б $C_{\text{Тр}}$, моль/дм³ КВЭ, рассчитывают по формуле

$$C_{\text{Тр}} = C_{\text{Zn}} \cdot \frac{V_{\text{Zn}}}{V_{\text{Тр}}}, \quad (6.24)$$

где C_{Zn} – молярная концентрация раствора хлорида цинка, моль/дм³ КВЭ;

V_{Zn} – объем раствора хлорида цинка, см³;

$V_{\text{Тр}}$ – объем раствора трилона Б, пошедший на титрование, см³.

6.3.3.10. Выполнение измерений

6.3.3.10.1. Выбор условий титрования

Объем аликвоты пробы воды для выполнения измерений массовой концентрации кальция выбирают исходя из известной величины жесткости воды или по результатам оценочного титрования.

Для оценочного титрования отбирают 10 см³ воды, добавляют 0,2 см³ 8 %-ного раствора гидроксида натрия, 20-30 мг индикатора мурексида и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из розовой в красно-фиолетовую. По величине израсходованного на титрование объема раствора трилона Б выбирают из таблицы 6.8 соответствующий объем аликвоты пробы воды для выполнения измерений массовой концентрации кальция.

В зависимости от концентрации кальция титрование следует проводить из бюретки подходящей вместимости. Если по результатам оценочного титрования объем трилона Б менее 0,4 см³ или величина жесткости менее 1 ммоль/дм³ КВЭ, используют бюретку вместимостью 5 см³; при объеме трилона менее 0,8 см³ или величине жесткости от 1 до 2 ммоль/дм³ КВЭ – бюретку вместимостью 10 см³; при более высокой концентрации кальция или величины жесткости – бюретку вместимостью 25 см³. При отсутствии бюретки вместимостью

10 см³ можно использовать бюретку вместимостью 25 см³; допускается замена бюретки вместимостью 5 см³ бюреткой вместимостью 10 см³, однако замена бюретки вместимостью 5 см³ бюреткой вместимостью 25 см³ недопустима.

Таблица 6.8

Объём пробы воды, рекомендуемый для выполнения измерений массовой концентрации кальция

Величина жесткости воды, ммоль/дм ³ КВЭ	Менее 5	От 5 до 10 включ.	От 10 до 20 включ.	Более 20
Объем раствора трилона Б, израсходованный при оценочном титровании, см ³	Менее 2	От 2 до 4 включ.	От 4 до 8 включ.	Более 8
Рекомендуемый объем аликвоты пробы воды, см ³	100	50	25	10

6.3.3.10.2. Титрование

6.3.3.10.2.1. В коническую колбу вместимостью 250 см³ отмеривают пипеткой требуемый объем аликвоты пробы, доводят, если необходимо, до 100 см³ дистиллированной водой, добавляют 2 см³ 8 %-ного раствора гидроксида натрия, 0,2-0,3 г индикатора мурексида (см. 6.3.3.9.1.5) или смешанного индикатора (см. 6.3.3.9.1.6) и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из розовой в красно-фиолетовую при использовании мурексида или из грязно-зелёной в синюю при титровании со смешанным индикатором. Повторяют титрование и, если расхождение объемов трилона Б между параллельными титрованиями не превышает приведенных в таблице 6.9, за результат принимают среднее значение объёма трилона Б. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

6.3.3.10.2.2. Если в период хранения в пробе выпал осадок карбоната кальция, непосредственно перед выполнением измерений прозрачную часть пробы декантируют (или сливают посредством сифона) в чистую сухую колбу. Оставшийся в склянке осадок растворяют, добавив 0,5 – 1 см³ концентрированной соляной кислоты. Затем прозрачную часть пробы и жидкость с растворенным осадком соединяют вместе и нейтрализуют 20 %-ным раствором гидроксида натрия, добавляя его по каплям и контролируя pH по индикаторной бумаге. Далее отбирают аликвоту полученного раствора и проводят титрование.

Таблица 6.9

Допустимые расхождения между параллельными титрованиями в зависимости от объема раствора трилона Б

Объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, см ³	До 3 включ.	Св. 3 до 8 включ.	Св. 8 до 12 включ.	Св.12
Допустимое расхождение объемов трилона Б, см ³	0,05	0,10	0,15	0,20

6.3.3.10.2.3. Для получения достаточно четкого перехода окраски при титровании со смешанным индикатором важно соотношение мурексида и нафтолового зеленого в смеси. Для разных партий индикаторов это соотношение может быть разным. Если при использовании сухого смешанного индикатора не удастся получить четкий переход окраски в конечной точке титрования, следует использовать нафтоловый зеленый в виде 0,08 %-ного раствора (см. 6.3.3.9.1.8). Титрование проводят следующим образом. Отбирают аликвоту воды в коническую колбу, добавляют 2 см³ 8 %-ного раствора гидроксида натрия, 0,2 – 0,3 г индикатора мурексида (см. 6.3.3.9.1.5), перемешивают и приливают раствор нафтолового зеленого Б до тех пор, пока раствор приобретет грязно-зеленую окраску (всего идет примерно 0,9 – 1,2 см³ раствора). После этого титруют пробу в соответствии с 6.3.3.10.2.1.

6.3.3.10.3. Устранение мешающих влияний

6.3.3.10.3.1. Выполнению измерений массовой концентрации кальция мешают ионы железа (более 10 мг/дм³), кобальта, никеля (больше 0,1 мг/дм³), алюминия (более 10 мг/дм³), меди (более 0,05 мг/дм³), вызывая нечеткое изменение окраски в точке эквивалентности, либо полностью исключая возможность индикации конечной точки титрования. Другие катионы, например, свинец, кадмий, марганец (II), цинк, стронций, барий при высоких концентрациях (как правило не встречающихся в природных водах) могут частично титроваться вместе с кальцием и магнием и повышать расход трилона Б. Для устранения или уменьшения мешающего влияния катионов металлов к пробе перед титрованием прибавляют 0,5 см³ раствора сульфида или диэтилдитиокарбамата натрия и 0,5 см³ раствора гидрохлорида гидроксиламина.

6.3.3.10.3.2. Результаты титрования могут быть искажены в присутствии значительных количеств анионов (HCO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-}). Для уменьшения их влияния пробу следует титровать сразу после добавления гидроксида натрия и индикатора.

6.3.3.10.3.3. Мешающее влияние взвешенных веществ устраняется фильтрованием пробы.

6.3.3.10.3.4. Если проба воды заметно окрашена за счёт присутствия веществ природного или антропогенного происхождения, затрудняется фиксация конечной точки титрования. В этом случае пробу перед выполнением измерений следует пропустить со скоростью 3 - 5 см³/мин через хроматографическую колонку, заполненную активным углем (высота слоя 15-20 см). Первые 25-30 см³ пробы, прошедшей через колонку, отбрасывают.

Как правило, окрашенные соединения антропогенного происхождения сорбируются активным углем практически полностью, в то время как природного (гумусовые вещества) – лишь частично. При неустранимой активным углем цветности пробы, обусловленной гумусовыми веществами, определение конечной точки титрования значительно облегчается использованием для сравнения слегка перетитрованной пробы этой же воды (пробы-свидетеля).

6.3.3.10.3.5. Если высокая цветность не позволяет установить конечную точку титрования, для устранения цветности можно использовать суспензию гидроксида алюминия. Для этого в стакан вместимостью 400-600 см³ с помощью пипетки вместимостью 100 см³ помещают 200 см³ пробы, приливают к ней градуированной пробиркой 6 см³ суспензии гидроксида алюминия, перемешивают до обесцвечивания пробы и дают отстояться. Фильтруют пробу через бумажный фильтр "белая лента", промытый дистиллированной водой, в мерную колбу вместимостью 250 см³. Осадок в стакане и фильтр промывают 2-3 раза небольшими порциями дистиллированной воды, собирая промывные воды в ту же колбу. После этого доводят раствор в колбе до метки, перемешивают, отбирают из колбы необходимую аликвоту и титруют ее в соответствии с 6.3.3.10.2.

6.3.3.10.3.6. При достаточно высокой концентрации кальция устранить мешающие влияния можно разбавлением пробы дистиллированной водой.

6.3.3.11. Вычисление и оформление результатов измерений

6.3.3.11.1. Массовую X , мг/дм³, и молярную X_m , ммоль/дм³ КВЭ, концентрацию кальция в анализируемой пробе воды находят по формулам

$$X = \frac{20,04 \cdot C_{\text{тр}} \cdot V_{\text{тр}} \cdot 1000}{V} \text{ или } X_{\text{м}} = \frac{C_{\text{тр}} \cdot V_{\text{тр}} \cdot 1000}{V}, \quad (6.25)$$

где 20,04 – масса моля КВЭ кальция ($1/2\text{Ca}^{2+}$), г/моль;

$C_{\text{тр}}$ – молярная концентрация раствора трилона Б, моль/дм³ КВЭ;

$V_{\text{тр}}$ – объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование пробы, см³;

V – объем пробы воды, взятый для титрования, см³.

Если устранение цветности пробы осуществлялось с помощью суспензии гидроксида алюминия (см.6.3.3.10.3.5), полученный результат умножают на 1,25.

6.3.3.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (6.26)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \cdot \sigma_r$); значения σ_r приведены в таблице 6.7;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации кальция (таблица 6.7).

6.3.3.11.3. См. 2.4.2.2.2.

6.3.3.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

6.3.3.12.1. Общие положения

6.3.3.12.1.1. 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).

6.3.3.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

6.3.3.12.2. *Алгоритм оперативного контроля повторяемости*
См. 2.5.2.1.

6.3.3.12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

6.3.3.12.3.1. Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если массовая концентрация кальция в рабочей пробе составляет 10 мг/дм^3 и более. В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно 6.3.3.12.4. Для введения добавок используют ГСО или аттестованный раствор кальция (приложение Д).

6.3.3.12.3.2. См. 2.5.2.4.

6.3.3.12.4. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5.

6.3.3.13. Проверка приемлемости результатов, получаемых в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

6.3.4. РД 52.24.395. Жесткость воды. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с трилоном Б

6.3.4.1. Область применения

6.3.4.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) величины общей и некарбонатной жесткости в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,060 до $13,0 \text{ ммоль/дм}^3$ КВЭ (далее – ммоль/дм^3).

При анализе проб воды с величиной жесткости, превышающей $13,0 \text{ ммоль/дм}^3$, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

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

6.3.4.2. Приписанные характеристики погрешности измерений

6.3.4.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 6.10.

Таблица 6.10

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измеряемых величин жесткости X , ммоль/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , ммоль/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , ммоль/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, ммоль/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, ммоль/дм ³
От 0,060 до 2,00 включ	0,004+0,0045·X	0,011+0,023·X	0,019+0,017·X	0,037+0,040·X
Св.2,00 до 13,0 включ	0,0045·X	0,035·X	0,017·X	-0,05+0,073·X

При выполнении измерений в пробах с величиной жесткости свыше 13,0 ммоль/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – показатель точности измерения величины жесткости в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения величины жесткости 0,04 ммоль/дм³.

6.3.4.2.2. См. 4.2.2.2.2.

6.3.4.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

6.3.4.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

6.3.4.3.1.3. Государственный стандартный образец состава водного раствора кальция ГСО 8065-95 (далее – ГСО кальция).

6.3.4.3.1.4. Государственный стандартный образец состава водного раствора магния ГСО 7190-95 (далее – ГСО магния).

6.3.4.3.1.5. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 4 шт.; 500 см³ – 2 шт.

6.3.4.3.1.6. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 5 шт.; 2 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.

6.3.4.3.1.7. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 3 шт.; 10 см³ – 3 шт.; 25 см³ – 3 шт.; 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 2 шт.

6.3.4.3.1.8. Бюретки 2-го класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 1 шт.

6.3.4.3.1.9. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

6.3.4.3.1.10. Пробирки конические исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 2 шт.

6.3.4.3.1.11. Колбы конические Кн исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 см³ – 10 шт.; 500 см³ – 4 шт.

6.3.4.3.1.12. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 3 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 600 см³ – 2 шт.; 1000 см³ – 2 шт.

6.3.4.3.1.13. Стаканы полипропиленовые вместимостью: 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.

6.3.4.3.1.14. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром: 56 мм – 2 шт.; 75 мм – 4 шт.

6.3.4.3.1.15. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-14/8 – 1 шт.; СВ-19/9 – 1 шт.; СВ-24/10 – 1 шт.; СВ-34/12 – 1 шт.

6.3.4.3.1.16. Ступка № 3 или 4 по ГОСТ 9147-80 – 1 шт.

6.3.4.3.1.17. Колонка хроматографическая диаметром 1,5 – 2,0 и длиной 25 – 30 см – 1 шт.

6.3.4.3.1.18. Стекло часовое – 1 шт.

6.3.4.3.1.19. Чашка биологическая (Петри) исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

6.3.4.3.1.20. Чашка выпарительная №1 или 2 по ГОСТ 9147-80 – 1 шт.

6.3.4.3.1.21. Палочки стеклянные – 2 шт.

6.3.4.3.1.22. Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

6.3.4.3.1.23. Промывалка.

6.3.4.3.1.24. Слянки для хранения проб и растворов из светлого и темного стекла с заворачивающимися или притертыми пробками вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³.

6.3.4.3.1.25. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³.

6.3.4.3.1.26. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

6.3.4.3.1.27. Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

6.3.4.3.1.28. Печь муфельная любого типа.

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

6.3.4.3.1.30. Холодильник бытовой.

6.3.4.3.1.31. Маркер (карандаш по стеклу).

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 6.3.4.3.1.

6.3.4.3.2. Реактивы и материалы

6.3.4.3.2.1. Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652-73, ч.д.а.

6.3.4.3.2.2. Цинк гранулированный по ТУ 6-09-5294-86, ч.д.а.

6.3.4.3.2.3. Кальций углекислый (карбонат кальция) по ГОСТ 4530-76, х.ч., и магний оксид по ГОСТ 4526-75, х.ч. (при отсутствии ГСО).

6.3.4.3.2.4. Аммоний хлористый (хлорид аммония) по ГОСТ 3773-72, ч.д.а.

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

6.3.4.3.2.6. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, ч.д.а.

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

6.3.4.3.2.8. Натрий сернистый 9-водный (сульфид натрия) по ГОСТ 2053-77, ч.д.а., или натрия N,N-диэтилдитиокарбамат 3-водный (диэтилдитиокарбамат натрия) по ГОСТ 8864-71, ч.д.а.

6.3.4.3.2.9. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

6.3.4.3.2.10. Эриохром черный Т (хромоген черный ET).

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

6.3.4.3.2.12. Уголь активный.

6.3.4.3.2.13. Квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329-77, ч.д.а.

6.3.4.3.2.14. Барий хлорид 2-водный (хлорид бария) по ГОСТ 4108-72, ч.д.а.

6.3.4.3.2.15. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

6.3.4.3.2.16. Универсальная индикаторная бумага (pH 1-10) по ТУ 6-09-1181-76.

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

6.3.4.3.2.18. Фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента" и "белая лента" по ТУ 6-09-1678-86.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 6.3.4.3.2.

6.3.4.4. Метод измерений

Выполнение измерений величины жесткости основано на способности ионов кальция и магния в среде аммонийно-аммиачного буферного раствора (pH 9-10) образовывать с трилоном Б малодиссоциированные комплексные соединения. При титровании вначале связывается кальций, образующий более прочный комплекс с трилоном Б, а затем магний. Конечная точка титрования определяется по изменению окраски индикатора эриохрома черного Т от вишнево-красной (окраска соединения магния с индикатором) до голубой (окраска свободного индикатора).

6.3.4.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.3.4.5.1. При выполнении измерений величины жесткости в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.3.4.5.2. См. 4.3.2.5.2.

6.3.4.5.3. См. 4.2.2.5.3.

6.3.4.5.4. См. 5.2.2.5.5.

6.3.4.6. 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 года и освоившие методику.

6.3.4.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

6.3.4.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений величины жесткости производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Мутные пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм или бумажный фильтр «синяя лента». Первую порцию фильтрата следует отбросить. Пробы хранят в стеклянной или полиэтиленовой посуде в темном месте не более 6 мес.

6.3.4.9. Подготовка к выполнению измерений

6.3.4.9.1. Приготовление растворов и реактивов

6.3.4.9.1.1. Раствор трилона Б с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³ КВЭ

См. 6.3.3.9.1.1.

6.3.4.9.1.2. Раствор хлорида цинка с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³ КВЭ

См. 6.3.3.9.1.2.

6.3.4.9.1.3. Аммонийно-аммиачный буферный раствор

См. 6.3.3.9.1.3.

6.3.4.9.1.4. Индикатор эриохром черный Т

См. 6.3.3.9.1.4.

6.3.4.9.1.5. Раствор гидроксида натрия, 20 %-ный

См. 6.3.3.9.1.9.

6.3.4.9.1.6. Раствор гидроксида натрия, 0,4 %-ный

См. 6.3.3.9.1.11.

6.3.4.9.1.7. Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм³

Растворяют 20 г гидроксида натрия в 500 см³ дистиллированной воды.

Растворы гидроксида натрия устойчивы при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

6.3.4.9.1.8. Раствор сульфида натрия

См. 6.3.3.9.1.12.

6.3.4.9.1.9. Раствор диэтилдитиокарбамата натрия

См. 6.3.3.9.1.13.

6.3.4.9.1.10. Раствор гидрохлорида гидроксиламина

См. 6.3.3.9.1.14.

6.3.4.9.1.11. Раствор соляной кислоты, 4 моль/дм³

См. 6.3.3.9.1.15.

6.3.4.9.1.12. Активный уголь

Подготовка активного угля приведена в приложении Ж.

6.3.4.9.1.13. Суспензия гидроксида алюминия

Приготовление суспензии гидроксида алюминия приведено в приложении Ж.

6.3.4.9.2. *Установление точной молярной концентрации раствора трилона Б*

См. 6.3.3.9.2.

6.3.4.10. Выполнение измерений

6.3.4.10.1. Выбор условий титрования

Объём аликвоты пробы воды для выполнения измерений величины жесткости выбирают исходя из предполагаемой величины жёсткости или по результатам оценочного титрования.

Для оценочного титрования отбирают 10 см³ воды, добавляют 0,5 см³ буферного раствора, 7-10 мг индикатора эриохрома черного Т и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из вишнево-красной в голубую. По величине израсходованного на титрование объёма раствора трилона Б выбирают из таблицы 6.11 соответствующий объём аликвоты пробы воды для выполнения измерений величины жесткости.

Титрование следует проводить из бюретки подходящей вместимости в зависимости от величины жесткости. Если по результатам оценочного титрования объём трилона Б менее 0,4 см³ или предполагаемая величина жесткости менее 0,8 ммоль/дм³, используют бюретку вместимостью 5 см³; при объёме трилона Б от 0,4 см³ до 0,8 см³ или

величине жесткости от 0,8 до 1,6 ммоль/дм³ –бюретку вместимостью 10 см³; при объеме трилона более 0,8 см³ или величине жесткости более 1,6 ммоль/дм³ – бюретку вместимостью 25 см³. При отсутствии бюретки вместимостью 10 см³ можно использовать бюретку вместимостью 25 см³; допускается замена бюретки вместимостью 5 см³ бюреткой вместимостью 10 см³, однако замена бюретки вместимостью 5 см³ бюреткой вместимостью 25 см³ недопустима.

Таблица 6.11

Объем пробы воды, рекомендуемый для выполнения измерений величины жесткости

Предполагаемая величина жесткости воды, ммоль/дм ³	Объем раствора трилона Б, израсходованный при оценочном титровании, см ³	Рекомендуемый объем аликвоты пробы воды, см ³
менее 4	менее 2	100
от 4 до 8 включ.	от 2 до 4 включ.	50
св. 8 до 16 включ.	св. 4 до 8 включ.	25
свыше 16	свыше 8	10

6.3.4.10.2. Титрование

6.3.4.10.2.1. В коническую колбу вместимостью 250 см³ отмеривают пипеткой требуемый объем аликвоты пробы, доводят, если необходимо, до 100 см³ дистиллированной водой, добавляют 5 см³ буферного раствора, 70-100 мг индикатора эриохрома черного Т и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из вишнево-красной в голубую. Повторяют титрование и, если расхождение объемов раствора трилона Б между параллельными титрованиями не превышает приведенных в таблице 6.12, за результат принимают среднее значение объема трилона Б. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

Таблица 6.12

Допустимые расхождения между параллельными титрованиями в зависимости от объема раствора трилона Б

Объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, см ³	Допустимое расхождение объемов трилона Б, см ³
Менее 4	0,05
От 4 до 12 включ.	0,10
Св. 12 до 16 включ.	0,15
Свыше 16	0,20

6.3.4.10.2.2. Если в период хранения в пробе выпал осадок карбоната кальция, непосредственно перед выполнением измерений прозрачную часть пробы декантируют (или сливают посредством сифона) в чистую сухую колбу. Оставшийся в склянке осадок растворяют, добавив $0,5-1\text{ см}^3$ концентрированной соляной кислоты. Затем прозрачную часть пробы и жидкость с растворенным осадком соединяют вместе и нейтрализуют 20 %-ным раствором гидроксида натрия, добавляя его по каплям и контролируя pH по индикаторной бумаге. Далее отбирают аликвоту полученного раствора и проводят титрование.

6.3.4.10.3. Подготовка пробы для выполнения измерений некарбонатной (постоянной) жесткости

Мерную колбу вместимостью 250 см^3 дважды ополаскивают небольшим количеством анализируемой воды, затем заполняют ее этой водой до метки. Из мерной колбы переносят аликвоту пробы в коническую термостойкую колбу вместимостью 500 см^3 и маркером отмечают первоначальный уровень воды. Два-три раза ополаскивают мерную колбу небольшим количеством дистиллированной воды ($8-10\text{ см}^3$) и смывы помещают в ту же коническую колбу. Нагревают содержимое конической колбы до кипения, а затем кипятят в течение 1-1,5 ч (в зависимости от концентрации гидрокарбонатов). Если при кипячении уровень воды в колбе понижается более чем на 0,5 см ниже первоначального уровня, в колбу доливают кипящую дистиллированную воду до этой отметки. По окончании кипячения уровень воды в колбе должен быть примерно на 0,5 см ниже первоначального уровня.

Пробу медленно охлаждают до комнатной температуры, а затем фильтруют через складчатый фильтр «синяя лента», предварительно промытый горячей дистиллированной водой, в мерную колбу вместимостью 250 см^3 . Дважды ополаскивают коническую колбу и фильтр холодной дистиллированной водой (примерно по 20 см^3). Доводят раствор в колбе до метки, перемешивают и выполняют измерение жесткости в соответствии с 6.3.4.10.2.

6.3.4.10.4. Устранение мешающих влияний

6.3.4.10.4.1. Выполнению измерений величины жесткости мешают ионы железа (более 10 мг/дм^3), кобальта, никеля (более $0,1\text{ мг/дм}^3$), алюминия (более 10 мг/дм^3), меди (более $0,05\text{ мг/дм}^3$), вызывая нечеткое изменение окраски в точке эквивалентности, либо полностью исключая возможность индикации конечной точки титро-

вания. Другие катионы, например, свинец, кадмий, марганец (II), цинк, стронций, барий при высоких концентрациях (как правило, не встречающихся в природных водах) могут частично титроваться вместе с кальцием и магнием и повышать расход трилона Б. Для устранения или уменьшения мешающего влияния катионов металлов к пробе перед титрованием прибавляют $0,5 \text{ см}^3$ раствора сульфида или диэтилдитиокарбамата натрия и $0,5 \text{ см}^3$ раствора гидрохлорида гидроксиламина.

6.3.4.10.4.2. Иногда мешающие влияния (неустраняемые с помощью процедуры, описанной в 6.3.4.10.4.1) выражаются в несоответствии окраски раствора в начале или конце титрования той, что указана в 6.3.4.10.2.1, однако при этом наблюдается отчетливое ее изменение в конечной точке титрования. В таких случаях проводят оперативный контроль погрешности согласно 6.3.4.12.3 или 6.3.4.12.4 и при удовлетворительном результате контрольной процедуры за результат анализа принимают величину жесткости, найденную при титровании рабочей пробы.

6.3.4.10.4.3. Мешающее влияние взвешенных веществ устраняется фильтрованием пробы.

6.3.4.10.4.4. Если проба воды заметно окрашена за счёт присутствия веществ природного или антропогенного происхождения, затрудняется фиксация конечной точки титрования. В этом случае пробу перед выполнением измерений следует пропустить со скоростью $3-5 \text{ см}^3/\text{мин}$ через хроматографическую колонку, заполненную активным углем (высота слоя 15-20 см). Первые $25-30 \text{ см}^3$ пробы, прошедшей через колонку, отбрасывают.

Как правило, окрашенные соединения антропогенного происхождения сорбируются активным углем практически полностью, в то время как природного (гумусовые вещества) – лишь частично. При неустраняемой активным углем цветности пробы, обусловленной гумусовыми веществами, определение конечной точки титрования значительно облегчается использованием для сравнения слегка перетитрованной пробы этой же воды (пробы-свидетеля).

6.3.4.10.4.5. Если высокая цветность не позволяет установить конечную точку титрования, для устранения цветности можно использовать суспензию гидроксида алюминия. Для этого в стакан вместимостью $400-600 \text{ см}^3$ с помощью пипетки вместимостью 100 см^3 помещают 200 см^3 пробы, приливают к ней градуированной пробиркой 6 см^3 суспензии гидроксида алюминия, перемешивают до обесцвечивания пробы и дают отстояться несколько минут. Фильтруют пробу

через бумажный фильтр "белая лента", промытый дистиллированной водой, в мерную колбу вместимостью 250 см³. Осадок в стакане и фильтр промывают 2-3 раза небольшими порциями дистиллированной воды, собирая промывные воды в ту же колбу. После этого доводят раствор в колбе до метки, перемешивают, отбирают из колбы необходимую аликвоту и титруют ее в соответствии с 6.3.4.10.2.

6.3.4.10.4.6. При достаточно высокой величине жесткости устранить мешающие влияния можно разбавлением пробы дистиллированной водой.

6.3.4.11. Вычисление и оформление результатов измерений

6.3.4.11.1. Общую и некарбонатную жесткость воды X , ммоль/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C_{\text{тр}} \cdot V_{\text{тр}} \cdot 1000}{V}, \quad (6.27)$$

где $C_{\text{тр}}$ – концентрация раствора трилона Б, моль/дм³ КВЭ;

$V_{\text{тр}}$ – объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование пробы, см³;

V – объем пробы воды, взятый для титрования, см³.

Если устранение цветности пробы осуществлялось с помощью суспензии гидроксида алюминия (см.6.3.4.10.4.5), полученный результат умножают на 1,25.

6.3.4.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 (P = 0,95), \quad (6.28)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости $t(2,77 \cdot \sigma_r)$, значения σ_r приведены в таблице 6.10; при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 6.3.4.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации кальция (таблица 6.10).

6.3.4.11.3. См. 2.4.2.2.2.

6.3.4.11.4. Если одновременно с величиной общей жесткости проводится выполнение измерений массовой концентрации кальция (например, в соответствии с РД 52.24.403), в анализируемой пробе воды может быть рассчитана массовая концентрация магния. Методика расчета приведена в приложении К.

6.3.4.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

6.3.4.12.1. Общие положения

6.3.4.12.1.1. 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).

6.3.4.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

6.3.4.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости
См. 2.5.2.1.

6.3.4.12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

6.3.4.12.3.1. Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если величина жесткости в рабочей пробе составляет $0,5 \text{ ммоль/дм}^3$ и более. В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно 6.3.4.12.4. Для введения добавок используют ГСО или аттестованную смесь кальция и магния (приложение Д).

6.3.4.12.3.2. См. 2.5.2.4.

6.3.4.12.4. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок
См. 2.5.2.5.

6.3.4.13. Проверка приемлемости результатов, получаемых в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

6.4. Карбонаты, гидрокарбонаты, щелочность

6.4.1. Общая характеристика

Щелочность является одной из важнейших характеристик поверхностных вод суши. По величине щелочности судят о направленности геохимических и гидрохимических процессов, обуславливающих формирование химического состава вод, эрозию земной поверхности, образование осадочных пород и т.д.

Величина щелочности используется для расчета компонентов карбонатного равновесия и баланса угольной кислоты, что необходимо при исследовании состояния водных экосистем. Величина щелочности имеет большое значение при оценке пригодности воды для практических целей. В промышленности и строительстве от величины щелочности зависит коррозия строительных материалов (бетона), выпадение карбонатной накипи в котлах, питающих паросиловые установки. В сельском хозяйстве величина щелочности определяет возможность использования воды для орошения.

Различают три формы щелочности – свободную, карбонатную и общую.

Свободная щелочность обусловлена присутствием в воде гидроксильных и карбонатных ионов и определяется количеством кислоты, идущей на титрование пробы воды до pH 8,3.

Карбонатная щелочность обусловлена присутствием в воде солей угольной кислоты (карбонатов и гидрокарбонатов) и определяется количеством кислоты, необходимой для перевода карбонатов и гидрокарбонатов в угольную кислоту. Значение pH, соответствующее точке эквивалентности, зависит от равновесной концентрации угольной кислоты. Если титрование проводится без удаления диоксида углерода, то точка эквивалентности находится при pH около 4,5.

Карбонаты, гидрокарбонаты и свободный диоксид углерода представляют собой формы существования угольной кислоты в поверхностных водах суши. Количественные соотношения между ними определяются состоянием карбонатно-кальциевой системы и в значительной степени зависят от величины pH (таблица 5.1).

Гидрокарбонаты, будучи производными первой ступени диссоциации угольной кислоты, преобладают в воде в интервале pH 6,0-10,0 (максимальное их содержание при pH 8,3-8,4).

Карбонаты, как продукты второй ступени диссоциации угольной кислоты, появляются при $pH > 7$ и становятся доминирующей формой производных угольной кислоты при $pH > 10,5$.

В кислых водах (pH 4-6) преобладает диоксид углерода (в основном в виде растворенных молекул CO_2) и недиссоциированные молекулы угольной кислоты H_2CO_3 , на долю которой приходится около 1 %.

Основными источниками поступления гидрокарбонатов и карбонатов в поверхностные воды являются природные процессы химического выветривания и растворения карбонатных пород, а также сточные воды предприятий химической, силикатной, содовой промышленности.

Большая часть поверхностных вод суши (около 80 %) относится к гидрокарбонатному классу, поскольку гидрокарбонаты в них являются преобладающим анионом. Концентрация гидрокарбонатов в поверхностных водах суши колеблется в широких пределах – от 10-20 мг/дм³ до 400-500 мг/дм³. Она подвержена заметным сезонным изменениям, причем в маломинерализованных водах эти изменения коррелируют с изменением общей минерализации воды. Содержание карбонатов значительно ниже и редко превышает единицы миллиграммов в кубическом дециметре. Гидрокарбонат- и карбонат-ионы в поверхностных водах существуют преимущественно в растворенном состоянии, хотя при высокой концентрации кальция карбонат-ионы могут образовать малорастворимый карбонат кальция, присутствующий в воде в виде мелкодисперсной взвеси.

Важнейшими факторами, определяющими режим этих ионов, являются состав и типы вмещающих пород, характер питания водного объекта (снеговое, ледниковое, дождевое), меняющиеся соотношения между поверхностным и подземным стоком.

Общая щелочность характеризует общее содержание в воде анионов слабых органических и неорганических кислот и гидроксильных ионов, титруемых сильной кислотой.

В поверхностных водах суши карбонатная щелочность, как правило, является преобладающей и ее обычно принимают равной общей щелочности. В загрязненных поверхностных водах, и тем более в сточных водах, заметный вклад в величину общей щелочности могут вносить и другие основания (фосфаты, силикаты, бораты, сульфиды, цианиды, ацетаты, пропионаты, аммиак и т.д.) В окрашенных водах с очень низкой минерализацией на величину щелочности может влиять присутствие гуматов и фульватов.

6.4.2. Методы определения

Для определения общей щелочности и гидрокарбонатов в природных водах обычно используется титриметрический метод в разных вариантах. Метод основан на приливании к пробе раствора сильной кислоты, в результате чего все имеющиеся в пробе основания (а к ним в природных водах преимущественно относятся карбонаты и гидрокарбонаты) переходят в соответствующие слабые кислоты.

Методы, основанные на другом принципе, в настоящее время практического применения не находят.

Титриметрические методики различаются условиями титрования и способом установления конечной точки титрования. Последняя может устанавливаться по изменению окраски визуального индикатора или по достижению определенного значения рН при потенциометрическом титровании. Прямое титрование кислотой с визуальной индикацией конечной точки титрования в последние годы не используется из-за большой погрешности, обусловленной размытостью перехода окраски индикатора. Более точным является обратное титрование избытка добавленной кислоты раствором буры после удаления образовавшегося диоксида углерода; этот вариант определения приводится в настоящем руководстве.

Потенциометрическое (рН-метрическое) титрование также может быть реализовано в нескольких вариантах. Если титрование проводится с одновременным удалением диоксида углерода, то титруют до достижения рН 5,4. Однако для такого титрования нужна специальная установка, что усложняет процедуру без заметного выигрыша в точности анализа. Более удобным является титрование до величины рН, которая соответствует конечной точке титрования в присутствии избытка диоксида углерода. Сложность при таком титровании возникает вследствие того, что это значение рН зависит от содержания карбонатов и гидрокарбонатов, т.е. в итоге от количества образующегося диоксида углерода в конечной точке титрования. Так, при величине щелочности $0,6 \text{ ммоль/дм}^3$ точка эквивалентности будет находиться при рН 4,9; при щелочности 3 ммоль/дм^3 – при рН 4,6; при 10 ммоль/дм^3 и выше – рН 4,3 [23]. В большинстве случаев титрование заканчивают при достижении рН 4,5, однако при низких значениях щелочности проба оказывается заметно перетитрованной. Для устранения этой погрешности применяют следующий прием. После достижения рН примерно 4,5 прибавляют такое количество кислоты, которое уменьшает рН ровно на 0,3 единицы, что соответствует удвое-

нию концентрации свободных ионов водорода. Вычитая объем кислоты, необходимый для изменения рН на 0,3 единицы, из объема, пошедшего на титрование до рН 4,5, получают истинный объем кислоты, необходимый для полного связывания карбонатов и гидрокарбонатов. Этот вариант потенциометрического титрования приведен в настоящем руководстве.

Более правильные результаты могут быть получены при расчете концентрации гидрокарбонатов или щелочности по точке перегиба на кривых потенциометрического титрования, хотя такое титрование довольно длительно, поскольку требуется ожидать достижения равновесной концентрации диоксида углерода, если не используется принудительное его удаление.

Для установления точки эквивалентности обычно используют не интегральные, а более наглядные дифференциальные кривые титрования. Для этого пробу титруют, добавляя кислоту небольшими порциями, и записывают значение рН пробы после установления его практически постоянного значения. В диапазоне рН от 7,5-7,8 до 6 порции кислоты могут быть сравнительно большими, а после достижения рН 6 порции должны быть минимальными – 1-2 капли. Титрование проводят до достижения рН примерно 3,5. После этого находят отношения разности рН к разности объема – $\Delta\text{pH}/\Delta V$, где ΔpH – разница предыдущего и последующего значений рН при прибавлении определенного объема раствора кислоты ΔV , который рассчитывают по разности $V_2 - V_1$, где V_1 – предшествующее, а V_2 – последующее значение объема раствора кислоты. Максимальное изменение рН на единицу объема соответствует точке эквивалентности. Объем кислоты, соответствующий точке эквивалентности, находят как среднее значение интервала, в котором отмечено максимальное изменение рН.

Если начальное значение рН пробы превышает 8,3, в пробе присутствуют карбонаты, возможно гидросиликаты, гидрофосфаты или другие анионы слабых кислот. В этом случае титрование проводят, добавляя кислоту по 1-2 капли до рН примерно 7,5, после чего порции добавляемой кислоты увеличивают и далее титруют, как описано выше.

Преимуществом кривых титрования является то, что по их виду можно примерно оценить состав оснований, титруемых кислотой, а в некоторых случаях рассчитать их количество. Например, по виду кривых можно отметить присутствие в пробе карбонатов, гидросиликатов, в маломинерализованных пробах – гуматов или фульватов. Гидрофосфаты, если они и присутствуют, обычно находятся в кон-

центрациях слишком низких, чтобы проявиться на кривой титрования. На рисунках 6.1-6.6 приведены в качестве иллюстрации интегральные и дифференциальные кривые титрования проб воды, содержащих гидрокарбонаты, карбонаты, а также силикаты и гумусовые вещества в различных количествах (титрование проводилось без принудительного удаления диоксида углерода).

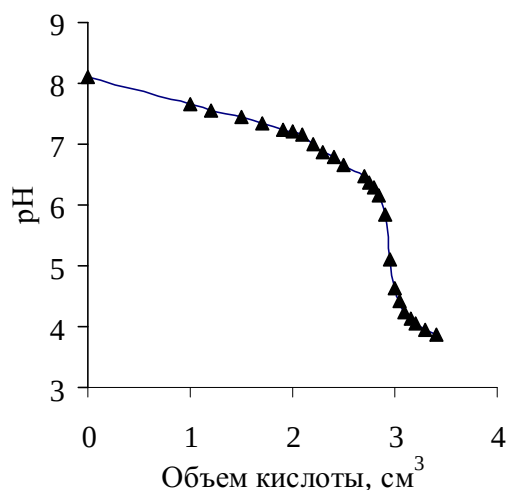


Рис. 6.1. Интегральная кривая титрования пробы маломинерализованной бесцветной воды с рН 8,1

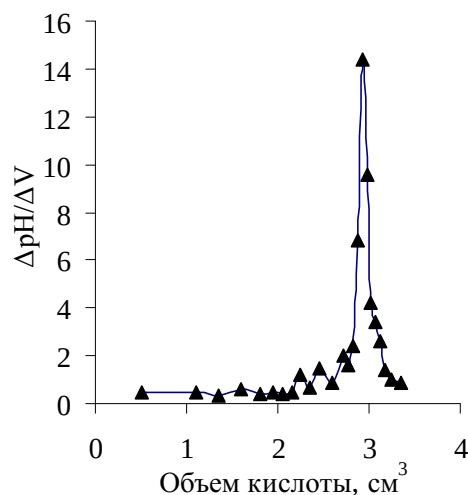


Рис.6.2. Дифференциальная кривая титрования пробы маломинерализованной бесцветной воды с рН 8,1

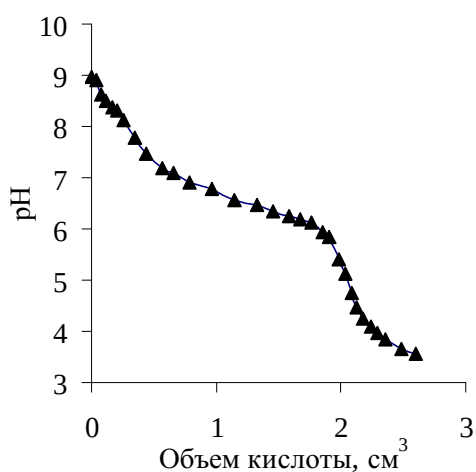


Рис. 6.3. Интегральная кривая титрования пробы маломинерализованной слабоокрашенной воды с рН 8,9

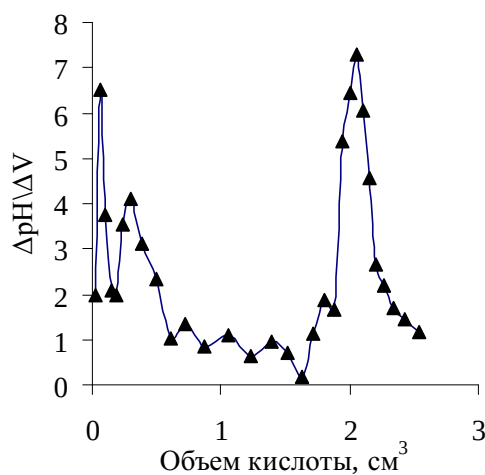


Рис.6.4. Дифференциальная кривая титрования пробы маломинерализованной слабоокрашенной воды с рН 8,9

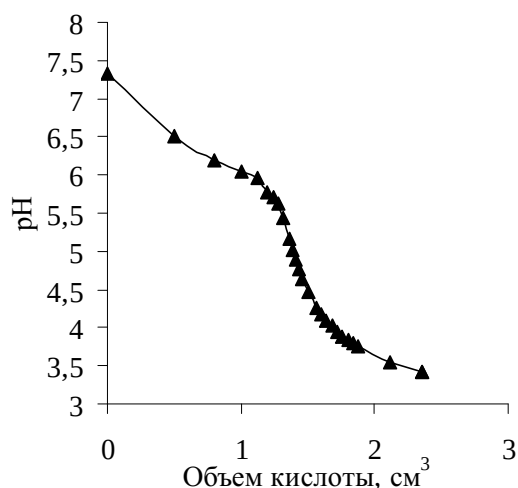


Рис. 6.5. Интегральная кривая титрования пробы маломинерализированной окрашенной воды с pH 7,3

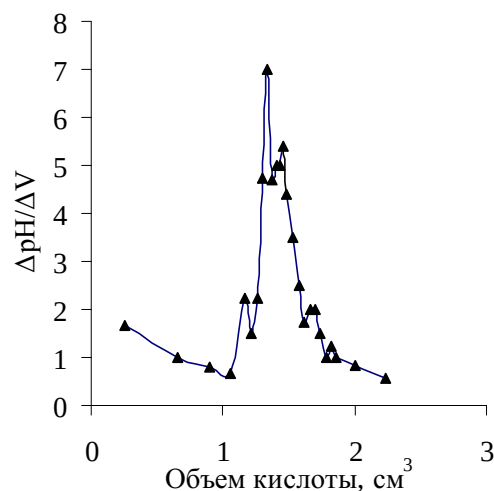


Рис. 6.6. Дифференциальная кривая титрования пробы маломинерализированной окрашенной воды с pH 7,3

На рис.6.1, 6.2 приведена кривая титрования пробы воды с минерализацией 130 мг/дм^3 и концентрацией гидрокарбонатов 71 мг/дм^3 , в которой практически отсутствовали анионы слабых кислот, кроме гидрокарбонатов. В таких случаях кривые титрования имеют четко выраженный и большой по величине скачок pH в конечной точке титрования. На рис. 6.3, 6.4 приведены кривые титрования пробы воды с минерализацией 115 мг/дм^3 и концентрацией карбонатов и гидрокарбонатов 62 мг/дм^3 , в которой кроме гидрокарбонатов вследствие высокого значения pH присутствуют карбонаты, возможно гидросиликаты, а также возможно присутствие незначительного количества гуминовых и фульвокислот. В этом случае интегральная кривая имеет более размытый характер, а на дифференциальной кривой наблюдаются несколько значительно меньших по величине пиков, соответствующих оттитровыванию разных анионов или функциональных групп органических кислот. Еще более размытый характер имеет интегральная кривая титрования пробы с минерализацией около 90 мг/дм^3 и концентрацией гидрокарбонатов 41 мг/дм^3 , содержащей значительные концентрации гумусовых веществ (рис.6.5, 6,6). На дифференциальной кривой имеются несколько пиков, сопоставимых по величине, соответствующих оттитровыванию и гидрокарбонатов, и кислотных групп гуминовых и фульвокислот, либо других неорганических кислот. Если в такой пробе определять гидрокарбонаты обычным путем, то результат будет завышен.

Этот метод определения щелочности и концентрации гидрокарбонатов в основном используется при проведении научных исследо-

ваний. Разработаны специальные компьютерные программы для расчета по кривым титрования истинных концентраций составляющих карбонатного равновесия на основе закона действия масс с учетом температуры воды [31]. При этом однако, не принимается во внимание возможное присутствие других оснований – силикатов, гуматов и пр., что снижает точность расчета.

6.4.3. РД 52.24.493. Массовая концентрация гидрокарбонатов и величина щелочности поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Методика выполнения измерений титриметрическим методом

6.4.3.1. Область применения

6.4.3.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации гидрокарбонатов в диапазоне от 10 до 500 мг/дм³ и величины щелочности в диапазоне от 0,17 до 8,20 ммоль/дм³ КВЭ в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод титриметрическим методом.

6.4.3.1.2. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ поверхностных вод суши и очищенных сточных вод.

6.4.3.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

6.4.3.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий выполнения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблицах 6.13, 6.14.

Предел обнаружения гидрокарбонатов потенциометрическим титрованием 2 мг/дм³, обратным титрованием – 4 мг/дм³.

6.4.3.2.2. См. 4.2.2.2.2.

Таблица 6.13

Диапазон измерений массовой концентрации гидрокарбонатов, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации гидрокарбонатов 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) $\pm\Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
Потенциометрическое титрование (вариант 1)				
От 10 до 500 включ.	$0,8+0,002 \cdot X$	$1,2+0,002 \cdot X$	$0,5+0,003 \cdot X$	$2,3+0,005 \cdot X$
Обратное титрование (вариант 2)				
От 10 до 500 включ.	$1,0+0,014 \cdot X$	$1,0+0,028 \cdot X$	$1,0+0,024 \cdot X$	$2,0+0,055 \cdot X$

Таблица 6.14

Диапазон измерений величины щелочности, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений величины щелочности X , ммоль/дм ³ КВЭ	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , ммоль/дм ³ КВЭ	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , ммоль/дм ³ КВЭ	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, ммоль/дм ³ КВЭ	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, ммоль/дм ³ КВЭ
Потенциометрическое титрование (вариант 1)				
От 0,17 до 8,20 включ.	$0,013+0,002 \cdot X$	$0,019+0,002 \cdot X$	$0,008+0,003 \cdot X$	$0,037+0,005 \cdot X$
Обратное титрование (вариант 2)				
От 0,17 до 8,20 включ.	$0,016+0,014 \cdot X$	$0,016+0,028 \cdot X$	$0,016+0,024 \cdot X$	$0,033+0,055 \cdot X$

6.4.3.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

6.4.3.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

6.4.3.3.1.3. pH-метр или иономер любого типа с точностью измерений не более 0,05 единиц pH со стеклянным измерительным и

вспомогательным хлорсеребряным электродами и термокомпенсатором (для измерений по варианту 1).

6.4.3.3.1.4. Термометр по ГОСТ 29224-91 с ценой деления не более $0,2^{\circ}\text{C}$ и диапазоном измеряемых температур от 0°C до 100°C .

6.4.3.3.1.5. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 250 см^3 – 1 шт.; 500 см^3 – 5 шт.; 1000 см^3 – 3 шт.; 2000 см^3 – 2 шт.

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

6.4.3.3.1.7. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см^3 – 1 шт.; 10 см^3 – 1 шт.; 20 см^3 – 1 шт.; 50 см^3 – 2 шт.; 100 см^3 – 2 шт.

6.4.3.3.1.8. Бюретки 2-го класса точности исполнения 1, 3, 4 по ГОСТ 29251-91 вместимостью: 5 см^3 – 1 шт.; 10 см^3 – 2 шт.; 25 см^3 – 2 шт.

6.4.3.3.1.9. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см^3 – 1 шт.; 100 см^3 – 3 шт.; 250 см^3 – 1 шт.

6.4.3.3.1.10. Колбы конические Кн исполнения 2, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 см^3 – 10 шт.; 2 дм^3 – 2 шт.

6.4.3.3.1.11. Стаканы химические низкие по ГОСТ 25336-82 или стаканы полипропиленовые (для измерений по варианту 1) вместимостью: 100 см^3 – 3 шт.; 150 см^3 – 3 шт.

6.4.3.3.1.12. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см^3 – 4 шт.; 250 см^3 – 2 шт.; 400 см^3 – 1 шт.

6.4.3.3.1.13. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-19/9 – 2 шт.; СВ-24/10 – 1 шт.; СН-45/13 – 2 шт.

6.4.3.3.1.14. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром: 56 мм – 1 шт.; 75 мм – 1 шт.

6.4.3.3.1.15. Капельницы исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

6.4.3.3.1.16. Воронка фильтрующая с пористой пластиной (ПОР100-160) диаметром 30-40 мм по ГОСТ 25336-82 или воронка Бюхнера № 1 по ГОСТ 9147-80.

6.4.3.3.1.17. Колба с тубусом (Бунзена) по ГОСТ 25336-82.

6.4.3.3.1.18. Чашка выпарительная № 2 по ГОСТ 9147-80 вместимостью 50 см^3 .

6.4.3.3.1.19. Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

6.4.3.3.1.20. Слянка для промывания газов СН исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 см³.

6.4.3.3.1.21. Палочка стеклянная.

6.4.3.3.1.22. Трубки хлоркальцевые ТХ-П, ТХ-У по ГОСТ 25336-82.

6.4.3.3.1.23. Промывалка.

6.4.3.3.1.24. Ступка № 2 по ГОСТ 9147-80.

6.4.3.3.1.25. Трубки соединительные из силиконовой резины, полипропиленовые (тефлоновые, полихлорвиниловые), стеклянные с внутренним диаметром 5–6 мм.

6.4.3.3.1.26. Капилляры стеклянные или полипропиленовые с изогнутым концом.

6.4.3.3.1.27. Пробки резиновые.

6.4.3.3.1.28. Шпатель.

6.4.3.3.1.29. Посуда стеклянная, полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов реактивов вместимостью 0,25 дм³, 0,5 дм³ и 1 дм³.

6.4.3.3.1.30. Мешалка магнитная любого типа с перемешивающими элементами длиной 20-25 мм (для измерений по варианту 1).

6.4.3.3.1.31. Микрокомпрессор любого типа (для измерений по варианту 2).

6.4.3.3.1.32. Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

6.4.3.3.1.33. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

6.4.3.3.1.34. Холодильник бытовой.

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

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 6.4.3.3.1.

При выполнении измерений по варианту 1 вместо бюреток допускается использовать ручные или автоматические цифровые титраторы.

6.4.3.3.2. Реактивы и материалы

6.4.3.3.2.1. Натрий углекислый кислый по ГОСТ 4201-79, х.ч.

6.4.3.3.2.2. Кислота соляная, стандарт-титр 0,1 моль/дм³ по ТУ 6-09-2540-87, или кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

6.4.3.3.2.3. Кислота серная стандарт-титр 0,1 моль/дм³ КВЭ по ТУ 6-09-2540-87 или кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

6.4.3.3.2.4. Натрий тетраборнокислый, стандарт-титр 0,1 моль/дм³ по ТУ 6-09-2540-87 или по ТУ 2642-001-33813273-97 или натрий тетраборнокислый 10-водный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (тетраборат натрия, бура) по ГОСТ 4199-76, х.ч. или ч.д.а., перекристаллизованный из воды.

6.4.3.3.2.5. Натрий серноватистокислый 5-водный (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068-86, ч.д.а.

6.4.3.3.2.6. Метиловый красный водорастворимый, индикатор по ТУ 6-09-4070-75, ч.д.а.

6.4.3.3.2.7. Метиленовый голубой (синий), индикатор, ч.д.а.

6.4.3.3.2.8. Фенолфталеин, индикатор, по ТУ 6-09-629-77, ч.д.а.

6.4.3.3.2.9. рН-метрия. Стандарт-титры для приготовления образцовых буферных растворов 2-го разряда по ГОСТ 8.135-2004 или калий фталевокислый кислый (гидрофталат калия) $\text{KOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ по ТУ 6-09-4433-77, ч.д.а., калий фосфорнокислый однозамещенный (дигидрофосфат калия) по ГОСТ 4198-75, ч.д.а., и натрий фосфорнокислый двузамещенный (гидрофосфат натрия) по ГОСТ 11773-76, ч.д.а.

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

6.4.3.3.2.11. Натрий бромистый (бромид натрия) по ГОСТ 4169-76, ч.

6.4.3.3.2.12. Натронная известь или аскарит по ТУ 6-09-4128-88, ч.

6.4.3.3.2.13. Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87.

6.4.3.3.2.14. Фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента" и "белая лента" по ТУ 6-09-1678-86.

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

6.4.3.3.2.16. Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556-81.

6.4.3.3.2.17. 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 6.4.3.3.2.

6.4.3.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации гидрокарбонатов и величины щелочности основано на титровании пробы воды раствором сильной кислоты (соляной или серной), в результате чего карбонаты и гидрокарбонаты образуют слабую угольную кислоту, распадающуюся в растворе на H_2O и свободный CO_2 . Анионы других слабых кислот, если они присутствуют в воде, превращаются в соответствующие кислоты, гидроксид-ионы – в воду.

Методика предусматривает два варианта выполнения измерений. В соответствии с вариантом 1 (потенциометрическое титрование) пробу титруют раствором кислоты до рН 4, 5 и рН 4,2, регистрируя значение рН с помощью рН-метра. Вариант 2 (обратное титрование) предусматривает добавление избытка соляной кислоты, удаление образующегося CO_2 и последующее титрование избытка кислоты раствором тетрабората натрия (буры) в присутствии индикатора метилового красного.

6.4.3.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.4.3.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации гидрокарбонатов и величины щелочности в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.4.3.5.2. См. 4.3.2.5.2.

6.4.3.5.3. См. 4.2.2.5.3.

6.4.3.5.4. См. 4.1.2.5.2.

6.4.3.6. 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 двух лет, освоившие методику.

6.4.3.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

6.4.3.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Как правило, измерение массовой концентрации гидрокарбонатов и величины щелочности выполняют в нефльтрованной пробе, однако иногда требуется выполнять их измерение в фильтрованной пробе. В этом случае пробы фильтруют на месте отбора через мембранный фильтр 0,45 мкм, промытый дистиллированной водой (предпочтительно фильтрование под давлением). Допустимо использование промытых дистиллированной водой бумажных фильтров "синяя лента". При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата следует отбросить. Объем отбираемой пробы не менее 250 см³.

Пробу воды помещают в транспортную тару, заполняя ее до краев так, чтобы в склянке не оставался воздух, и герметично закрывают. Предпочтительной является полиэтиленовая или полипропиленовая посуда.

Выполнение измерений массовой концентрации гидрокарбонатов и величины щелочности желательно проводить в день отбора. Если это невозможно, пробы следует поместить в холодильник с температурой от 4 °С до 6 °С. Допустимый срок хранения проб поверхностных вод суши зависит от величины рН и температуры пробы в момент отбора. При рН ниже 8 и температуре ниже 10 °С можно хранить герметично закрытую пробу в холодильнике в течение недели. Если хотя бы одно из этих условий не выполняется, пробу хранят в холодильнике не более трех суток. При температуре выше 18 °С пробу допустимо хранить не более суток.

Пробы очищенных сточных вод следует анализировать в течение суток.

6.4.3.9. Подготовка к выполнению измерений

6.4.3.9.1. Приготовление растворов и реактивов

6.4.3.9.1.1. Дистиллированная вода, свободная от CO₂

Дистиллированную воду кипятят 15-20 мин и охлаждают до комнатной температуры в колбе, закрытой пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка с подсоединенной к ней хлоркальциевой трубкой с натронной известью или аскаритом.

6.4.3.9.1.2. Раствор соляной (серной) кислоты, 0,0500 моль/дм³ КВЭ

При приготовлении раствора из стандарт-титра содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 2000 см³, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. При хранении в герметично закрытой посуде раствор устойчив.

При отсутствии стандарт-титра раствор готовят из концентрированной кислоты. Для этого в мерную колбу вместимостью 1000 см³ приливают примерно на 2/3 объема дистиллированную воду, добавляют 4,2 см³ соляной или 1,4 см³ серной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. В этом случае требуется установить точную молярную концентрацию раствора соляной (серной) кислоты в соответствии с 6.4.3.9.3.

6.4.3.9.1.3. Раствор соляной (серной) кислоты, 0,0200 моль/дм³ КВЭ

Отбирают пипеткой с одной отметкой 100 см³ раствора кислоты с концентрацией 0,0500 моль/дм³ КВЭ, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

6.4.3.9.1.4. Раствор буры, 0,0500 моль/дм³ КВЭ

При приготовлении раствора из стандарт-титра содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 2000 см³, доводят объем до метки свободной от СО₂ дистиллированной водой и перемешивают.

При отсутствии стандарт-титра раствор готовят из соли. Для этого 9,534 г буры квалификации х.ч. (или ч.д.а., дважды перекристаллизованной из воды, как описано в приложении Л), растворяют в свободной от СО₂ дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см³. Предварительно буру растирают в чистой сухой ступке до однородного состояния, помещают в бюкс и выдерживают до постоянной массы в эксикаторе над бромидом натрия, смоченным несколькими каплями воды. Для предотвращения поглощения СО₂ из воздуха раствор буры хранят в герметично закрытой полиэтиленовой (полипропиленовой) посуде. Возможно хранение в стеклянной склянке, но в этом случае для предохранения от выщелачивания стенки склянки изнутри покрывают тонким слоем парафина. Раствор буры хранят не более 3 мес.

При выполнении титрования должен быть исключен контакт раствора буры с воздухом во избежание поглощения СО₂. Для этого сосуд с раствором буры герметично соединяют с бюреткой. Примеры возможного соединения бюреток исполнений 3, 4 с раствором буры, помещенным в полиэтиленовый сосуд, приведены в приложении М.

6.4.3.9.1.5. Образцовые буферные растворы (для титрования по варианту 1)

Образцовые буферные растворы, имеющие значения рН 4,01; 6,86 и 9,18 при 25 °С готовят из стандарт-титров для рН-метрии в соответствии с инструкцией по их применению.

При отсутствии стандарт-титров буферные растворы готовят из солей согласно 4.2.2.9.1.4 - 4.2.2.9.1.6.

Все буферные растворы хранят в герметично закрытой стеклянной или полиэтиленовой (раствор с рН 9,18 – только в полиэтиленовой) посуде в холодильнике не более 3 мес.

6.4.3.9.1.6. Насыщенный раствор хлорида калия (для титрования по варианту 1)

В 140 см³ дистиллированной воды с температурой 50-60 °С растворяют 60 г хлорида калия и охлаждают раствор до комнатной температуры.

6.4.3.9.1.7. Спиртовый раствор смешанного индикатора (для титрования по варианту 2)

В 100 см³ этилового спирта растворяют 0,5 г метилового красного и добавляют 4 см³ 1 %-ного водного раствора метиленового голубого. Раствор смешанного индикатора должен иметь ярко-малиновый цвет в кислой среде и насыщенный зеленый цвет в нейтральной и слабощелочной среде (точка перехода окраски индикатора находится при рН 5,4). Смешанный индикатор хранят в склянке из темного стекла до помутнения или изменения окраски.

Водный раствор метиленового голубого готовят растворением 0,10 г индикатора в 10 см³ дистиллированной воды.

6.4.3.9.1.8. Спиртовый раствор фенолфталеина (для титрования по варианту 2)

В 100 см³ этилового спирта растворяют 1,0 г фенолфталеина. Раствор хранят в плотно закрытой склянке в темноте.

6.4.3.9.1.9. Раствор натрия тиосульфата, 0,1 моль/дм³ (для титрования по варианту 2)

В 100 см³ дистиллированной воды растворяют 2,5 г Na₂S₂O₃·5H₂O. Хранят в темной склянке не более 3 мес.

6.4.3.9.2. Подготовка установки для титрования по варианту 1

Подготовку иономера (рН-метра), измерительного стеклянного и вспомогательного хлорсеребряного электродов к работе и их градуи-

ровку осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации прибора и паспортами на электроды.

Ежедневную проверку работы прибора и электродов осуществляют по буферному раствору с рН 4,01. Если отклонение измеренной величины рН от заданной превышает 0,05, проводят повторную градуировку прибора.

Подача раствора кислоты в титруемую пробу из бюретки осуществляется через погруженный в раствор изогнутый кверху стеклянный или полипропиленовый капилляр с внутренним диаметром на выходе около 1 мм.

6.4.3.9.3. Установление точной молярной концентрации растворов соляной (серной) кислоты

Если растворы кислоты готовили не из стандарт-титра, следует установить их точную молярную концентрацию по раствору буры с молярной концентрацией 0,0500 моль/дм³ КВЭ. Для этого отбирают пипеткой 10,0 см³ раствора кислоты с концентрацией 0,0500 моль/дм³ или 20,0 см³ раствора с концентрацией 0,0200 моль/дм³, переносят в коническую колбу, добавляют 90 см³ или 75 см³ соответственно свободной от СО₂ дистиллированной воды и 10 капель раствора смешанного индикатора. Титруют раствором буры до перехода окраски раствора от малиновой к интенсивно зеленой.

Если в лаборатории используется определение по варианту 1, можно титрование проводить на рН-метре. Для этого вместо конической колбы раствор кислоты помещают в стакан вместимостью 150 см³, добавляют свободную от СО₂ дистиллированную воду и приливают раствор буры до рН 3,8-4,0, а затем прибавляют раствор буры по 1-2 капли (но не более чем по 0,1 см³) до наиболее резкого изменения рН на единицу объема, т.е. до получения максимального значения $\Delta\text{pH}/\Delta V$, где ΔpH разность предыдущего и последующего значений рН при прибавлении определенного объема раствора буры ΔV , который рассчитывают по разности $V_2 - V_1$, где V_1 – предшествующее значение объема раствора буры, V_2 – последующее значение объема раствора буры, см³. Объем раствора буры V_6 , см³, соответствующий точке эквивалентности, рассчитывают по формуле

$$V_6 = \frac{V_1 + V_2}{2}. \quad (6.29)$$

Титрование повторяют дважды и, если расхождение в объемах раствора буры не превышает 0,05 см³, за результат титрования при-

нимают среднее арифметическое. В противном случае повторяют титрование до получения объемов, различающихся не более, чем на 0,05 см³. Точную молярную концентрацию растворов соляной (или серной) кислоты рассчитывают по формуле

$$C_k = \frac{C_b \cdot V_b}{V_k}, \quad (6.30)$$

где C_k – молярная концентрация раствора кислоты, моль/дм³ КВЭ;
 C_b – молярная концентрация раствора буры, моль/дм³ КВЭ;
 V_b – объем раствора буры, израсходованный на титрование, см³;
 V_k – объем раствора кислоты, взятый для титрования, см³.

6.4.3.10. Выполнение измерений

6.4.3.10.1. Выполнение измерений по варианту 1

6.4.3.10.1.1. В стаканы вместимостью 100 см³ или 150 см³ помещают пипеткой аликвоту анализируемой пробы воды согласно таблице 6.15. Стакан с пробой помещают на магнитную мешалку, опускают в раствор перемешивающий элемент и электроды и измеряют исходное значение pH пробы.

Примечание – Пробу объемом 100 см³ допускается вместо пипетки отбирать мерным цилиндром; предварительно следует проверить точность градуировки цилиндра обычным способом калибрования мерной посуды, рассчитанной на выливание.

Таблица 6.15

Рекомендуемые условия выполнения измерений в зависимости от предполагаемой величины щелочности

Величина щелочности, ммоль/дм ³ КВЭ	До 0,80 включ.	Св. 0,80 до 2,4 включ.	Св. 2,4 до 4,9 включ.	Св. 4,9
Объем аликвоты пробы, см ³	100	100	50	50
Вместимость бюретки, см ³	5	5	5	10
Концентрация раствора соляной (серной) кислоты, моль/дм ³ КВЭ	0,02	0,05	0,05	0,05

6.4.3.10.1.2. При отсутствии в пробе гидроксидов и карбонатов (pH пробы не превышает 8,3) опускают наконечник бюретки в пробу и титруют при постоянном перемешивании раствором соляной (или серной) кислоты 0,0500 моль/дм³ или 0,0200 моль/дм³ из бюретки вместимостью 5 см³ или 10 см³ в зависимости от предполагаемой величины щелочности (таблица 6.15). До достижения pH около 5 рас-

твор кислоты можно добавлять быстро, не дожидаясь установления постоянного значения рН. Далее проводят титрование медленно, добавляя раствор кислоты по каплям, до рН $4,50 \pm 0,02$.

Записывают объем раствора кислоты и продолжают титрование до рН $4,20 \pm 0,02$. Повторяют титрование с другой аликвотой пробы и, если расхождение между параллельными титрованиями не превышает $0,1 \text{ см}^3$ при концентрации кислоты $0,0200 \text{ моль/дм}^3$ и $0,05 \text{ см}^3$ при концентрации кислоты $0,0500 \text{ моль/дм}^3$, за результат принимают среднее значение объемов раствора кислоты. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

6.4.3.10.1.3. Если рН пробы воды превышает 8,3, проводят титрование медленно, добавляя раствор кислоты по каплям, до достижения рН 8,30-8,34. Записывают объем раствора кислоты и продолжают титрование согласно 6.4.3.10.1.2.

6.4.3.10.2. Выполнение измерений по варианту 2

6.4.3.10.2.1. В коническую колбу вместимостью 250 см^3 вносят с помощью пипетки или цилиндра $100,0 \text{ см}^3$ анализируемой воды и добавляют 2 капли раствора фенолфталеина. Появление розового окрашивания свидетельствует о присутствии в пробе карбонатов и возможном присутствии гидроксидов. В этом случае к пробе из бюретки вместимостью 10 см^3 или 25 см^3 (в зависимости от предполагаемой концентрации гидрокарбонатов или величины щелочности) добавляют строго по каплям раствор соляной кислоты с концентрацией $0,0500 \text{ моль/дм}^3$ до исчезновения розового окрашивания. Записывают объем раствора соляной кислоты, добавляют 10 капель смешанного индикатора и продолжают титрование раствором соляной кислоты до появления малиновой окраски. После этого добавляют еще 5 см^3 раствора соляной кислоты и записывают его общий объем. Удаляют диоксид углерода продуванием пробы воздухом от микрокомпрессора через трубку, опущенную до дна колбы (конец трубки должен быть изогнут под углом, близким к прямому), или кипячением в течение 10 мин. В первом случае воздух, продуваемый через пробу, следует очищать пропусканием через хлоркальциевую трубку с натронной известью или аскаритом, затем через склянку для промывания газов вместимостью около 50 см^3 с небольшим количеством дистиллированной воды.

Если необходимо, пробу быстро охлаждают до комнатной температуры и титруют раствором буры до появления устойчивой зеленой

окраски (не исчезающей в течение 1 мин) из бюретки вместимостью 10 см³. Определение повторяют и, если расхождение в объемах буры не превышает 0,1 см³ при объеме кислоты 10 см³ и менее и 0,2 см³ при объеме кислоты более 10 см³, за результат принимают среднее арифметическое. В противном случае повторяют определение до получения допустимого расхождения результатов.

Примечание – При отсутствии бюретки вместимостью 10 см³ допускается титрование раствором буры проводить из бюретки вместимостью 25 см³, если при этом не превышает норматив контроля повторяемости.

6.4.3.10.2.2. Если при добавлении фенолфталеина розовое окрашивание не появляется (т.е. карбонаты отсутствуют), сразу добавляют смешанный индикатор и титруют пробу растворами соляной кислоты и буры, как указано в 6.4.3.10.2.1.

6.4.3.10.2.3. Выполнению измерений по варианту 2 мешают мутность, цветность, активный хлор. Влияние мутности можно устранить фильтрованием пробы. Активный хлор удаляют добавлением к пробе эквивалентного количества раствора тиосульфата натрия. При высокой цветности воды, затрудняющей определение конечной точки титрования по изменению окраски индикатора, следует использовать потенциометрическое титрование (вариант 1).

6.4.3.10.2.4. При выполнении измерений массовой концентрации гидрокарбонатов в маломинерализованных водах для титрования можно вместо раствора соляной кислоты использовать раствор серной кислоты; при массовой концентрации гидрокарбонатов менее 30 мг/дм³ раствор серной кислоты предпочтителен.

6.4.3.11. Вычисление и оформление результатов измерений

6.4.3.11.1. *Вычисление результатов измерения величины щелочности и массовой концентрации гидрокарбонатов по варианту 1*

6.4.3.11.1.1. Величину щелочности анализируемой пробы воды X, ммоль/дм³ КВЭ, рассчитывают по формулам

а) при объеме раствора кислоты с молярной концентрацией 0,0200 моль/дм³ КВЭ более 3,5 см³ (или более 1,4 см³ раствора кислоты с молярной концентрацией 0,0500 моль/дм³ КВЭ)

$$X = \frac{V_{o,1} \cdot C_k \cdot 1000}{V}, \quad (6.31)$$

б) при объеме раствора кислоты с молярной концентрацией 0,0200 моль/дм³ КВЭ 3,5 см³ и менее

$$X = \frac{(2V_{o,1} - V_{o,2}) \cdot C_k \cdot 1000}{V}, \quad (6.32)$$

где $V_{o,1}$ – общий объем раствора кислоты, пошедший на титрование до рН 4,5, см³;

$V_{o,2}$ – общий объем раствора кислоты, пошедший на титрование до рН 4,2, см³;

C_k – молярная концентрация раствора кислоты, моль/дм³ КВЭ;

V – объем аликвоты анализируемой пробы воды, см³.

6.4.3.11.1.2. Массовую концентрацию гидрокарбонатов в анализируемой пробе воды $X_{гк}$, мг/дм³, рассчитывают по формулам

а) при отсутствии карбонатов и величине щелочности более 0,70 ммоль/дм³ КВЭ

$$X_{гк} = \frac{61,02 \cdot V_{к,1} \cdot C_k \cdot 1000}{V}, \quad (6.33)$$

б) при отсутствии карбонатов и величине щелочности 0,70 ммоль/дм³ КВЭ и менее

$$X_{гк} = \frac{61,02 \cdot (2V_{к,1} - V_{к,2}) \cdot C_k \cdot 1000}{V}, \quad (6.34)$$

где $V_{к,1}$ – объем раствора кислоты, пошедший на титрование до рН 4,5, см³;

$V_{к,2}$ – объем раствора кислоты, пошедший на титрование до рН 4,2, см³;

C_k – молярная концентрация раствора кислоты, моль/дм³ КВЭ;

V – объем аликвоты анализируемой пробы воды, см³.

В присутствии карбонатов объем кислоты, пошедший на титрование гидрокарбонатов, рассчитывают по формулам

$$V_{к,1} = V_{o,1} - 2 \cdot V_{к,3}, \quad (6.35)$$

$$V_{к,2} = V_{o,2} - 2 \cdot V_{к,3}, \quad (6.36)$$

где $V_{o,1}$ – общий объем раствора кислоты, пошедший на титрование до рН 4,5, см³;

$V_{o,2}$ – общий объем раствора кислоты, пошедший на титрование до рН 4,2, см³;

$V_{к,3}$ – объем раствора кислоты, пошедший на титрование до рН 8,3, см³.

6.4.3.11.2. Вычисление результатов измерения величины щелочности и массовой концентрации гидрокарбонатов по варианту 2

6.4.3.11.2.1. Величину щелочности анализируемой пробы воды X , ммоль/дм³ КВЭ, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(V_k \cdot C_k - V_b \cdot C_b) \cdot 1000}{V}, \quad (6.37)$$

где V_k – общий объем раствора кислоты, прибавленный к пробе, см³;

C_k – молярная концентрация раствора кислоты, моль/дм³ КВЭ;

V_b – объем раствора буры, пошедший на титрование избытка кислоты, см³;

C_b – молярная концентрация раствора буры, моль/дм³ КВЭ;

V – объем аликвоты анализируемой пробы воды, см³.

6.4.3.11.2.2. Массовую концентрацию гидрокарбонатов в анализируемой пробе воды $X_{гк}$, мг/дм³, при отсутствии карбонатов рассчитывают по формуле

$$X_{гк} = \frac{61,02 \cdot (V_k \cdot C_k - V_b \cdot C_b) \cdot 1000}{V}, \quad (6.38)$$

где V_k , C_k , V_b , C_b , V – то же, что и в формуле 6.37.

В присутствии карбонатов объем кислоты V_k , см³, соответствующий концентрации гидрокарбонатов, рассчитывают по формуле

$$V_k = V_o - 2 \cdot V_{к,ф}, \quad (6.39)$$

где V_o – общий объем раствора кислоты, прибавленный к пробе, см³;

$V_{к,ф}$ – объем раствора кислоты, пошедший на титрование пробы с фенолфталеином, см³.

6.4.3.11.3. Оформление результатов измерений

6.4.3.11.3.1. Результат измерений массовой концентрации гидрокарбонатов в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X}_{гк} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (6.40)$$

где $\bar{X}_{гк}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, мг/дм³, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \sigma_r$), значения σ_r приведены в таблице 6.13; при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 6.4.3.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности измерений данной массовой концентрации гидрокарбонатов (таблица 6.13), мг/дм³.

6.4.3.11.3.2. Результат измерений величины щелочности в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ ммоль/дм}^3 \text{ КВЭ} \quad (P = 0,95), \quad (6.41)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, ммоль/дм³ КВЭ, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \cdot \sigma_r$), значения σ_r приведены в таблице 6.14; при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 6.4.3.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности измерений данной величины щелочности (таблица 6.14), ммоль/дм³ КВЭ.

6.4.3.11.3.3. Если величину щелочности требуется представить в пересчете на массовую концентрацию карбоната кальция (CaCO_3), мг/дм³, следует величину щелочности в ммоль/дм³ умножить на массу миллимоля КВЭ CaCO_3 , равную 50,04 мг.

6.4.3.11.3.4. См. 2.4.2.2.2.

6.4.3.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

6.4.3.12.1. Общие положения

6.4.3.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

6.4.3.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

6.4.3.12.2. *Алгоритм оперативного контроля повторяемости*
См. 2.5.2.1.

6.4.3.12.3. *Алгоритм оперативного контроля погрешности с применением образцов для контроля*
См. 2.5.2.6.

6.4.3.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

6.4.4. РД 52.24.524. Массовая концентрация карбонатов в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом

6.4.4.1. Область применения

6.4.4.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает титриметрическую методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации карбонатов в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод в диапазоне от 1,0 мг/дм³ до 100 мг/дм³.

6.4.4.1.2. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ поверхностных вод суши и очищенных сточных вод.

6.4.4.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

6.4.4.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 6.16.

Таблица 6.16

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Диапазон измеряемых концентраций карбонатов 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) $\pm\Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
От 1,0 до 10,0 включ. Св. 10,0 до 100 включ.	0,1 $0,1+0,006 \cdot X$	0,3 $0,1+0,019 \cdot X$	0,3 $0,4+0,008 \cdot X$	0,7 $0,3+0,038 \cdot X$

6.4.4.2.2. См. 4.2.2.2.2.

6.4.4.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

6.4.4.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

6.4.4.3.1.2. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

6.4.4.3.1.3. Термометр лабораторный по ГОСТ 29224-91 с диапазоном от 0 до 100 °С.

6.4.4.3.1.4. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 1 шт.; 200-250 см³ – 6 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

6.4.4.3.1.5. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 2 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 3 шт.; 25 см³ – 1 шт.

6.4.4.3.1.6. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 20 см³ – 2 шт.; 25 см³ – 1 шт.

6.4.4.3.1.7. Микробюретки 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29251-91 или пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 4, 6 вместимостью: 2 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 1 шт.

6.4.4.3.1.8. Цилиндр мерный исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 см³ – 1 шт.

6.4.4.3.1.9. Колбы конические Кн исполнения 2 или склянки бесцветного стекла с притертыми пробками вместимостью 250 см³ – 6 шт.

6.4.4.3.1.10. Стаканы тип В, исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.

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

6.4.4.3.1.12. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм – 3 шт.

6.4.4.3.1.13. Пипетки Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 – 2 шт.

6.4.4.3.1.14. Шарик стеклянный диаметр 6-7 мм – 3 шт.

6.4.4.3.1.15. Стеклянная палочка диаметром 6-7 мм.

6.4.4.3.1.16. Шпатели – 3 шт.

6.4.4.3.1.17. Посуда стеклянная для хранения вспомогательных растворов вместимостью 100, 500 и 1000 см³.

6.4.4.3.1.18. Трубки стеклянные и резиновые (силиконовые) с внутренним диаметром 5-6 мм.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 6.4.4.3.1.

6.4.4.3.2. Реактивы и материалы

6.4.4.3.2.1. Кислота соляная, стандарт-титр 0,1 моль/дм³ по ТУ 6-09-2540-87.

6.4.4.3.2.2. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

6.4.4.3.2.3. Медь (II) сернокислая 5-водная (сульфат меди) CuSO₄·5 H₂O по ГОСТ 4165-78, ч.д.а.

6.4.4.3.2.4. Кобальт хлористый 6-водный (хлорид кобальта) CoCl₂·6 H₂O по ГОСТ 4525-77, ч.д.а.

6.4.4.3.2.5. Фенолфталеин по ТУ 6-09-05-629-77, ч.д.а.

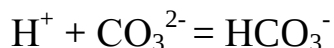
6.4.4.3.2.6. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-87 (допустима замена на спирт пропиловый по ТУ 6-09-4344-77, ч.).

6.4.4.3.2.7. 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 6.4.4.3.2.

6.4.4.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации карбонатов титриметрическим методом основано на количественном переводе угольной кислоты в гидрокарбонат-ионы HCO₃⁻ при титровании пробы воды соляной кислотой до pH 8,3 в присутствии индикатора фенолфталеина:



Индикация конечной точки титрования производится по специально приготовленному свидетелю (раствору сравнения) на основе раствора сульфата меди и хлорида кобальта.

6.4.4.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

6.4.4.5.2. См. 4.3.2.5.2.

6.4.4.5.3. См. 4.3.2.5.3.

6.4.4.5.4. См. 4.1.2.5.2.

6.4.4.6. 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 не менее 6 мес., освоившие методику.

6.4.4.7. Условия выполнения измерений

Условия выполнения измерений массовой концентрации карбонатов не регламентируются, поскольку измерение проводится на месте отбора проб.

6.4.4.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб из водного объекта производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Отбор аликвот пробы для определения карбонатов следует проводить немедленно после отбора пробы (после отбора аликвот для определения кислорода). Отбор аликвот производится с помощью сифона в две мерные колбы вместимостью 200 или 250 см³. При этом следует (во избежание перемешивания воды с воздухом) опустить стеклянный наконечник (нижний конец сифона) до дна колбы и приподнимать к поверхности воды в колбе по мере ее наполнения. Колбы наполняют до метки и закрывают пробкой. Предварительно, перед заполнением, мерные колбы 2-3 раза ополаскивают анализируемой водой. Анализ пробы выполняют сразу после отбора, хранить пробы недопустимо.

При выполнении работ на лодках или небольших судах, где возможна сильная качка, допускается отбор аликвот пробы для титрования производить не в мерные колбы, а в более устойчивые конические колбы вместимостью 250 см³ со шлифом и пластиковой пробкой или склянки той же вместимости с притертой пробкой. Предвари-

тельно эти колбы или склянки должны быть откалиброваны (см. 6.4.4.9.3).

6.4.4.9. Подготовка к выполнению измерений

6.4.4.9.1. Приготовление растворов и реактивов

6.4.4.9.1.1. Раствор соляной кислоты, 0,100 моль/дм³

Раствор готовят из стандарт-титра. Содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. При хранении в герметично закрытой посуде раствор устойчив.

6.4.4.9.1.2. Раствор соляной кислоты, 0,0200 моль/дм³

Отбирают пипеткой с одной отметкой 20,0 см³ раствора кислоты с концентрацией 0,100 моль/дм³, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

6.4.4.9.1.3. Раствор фенолфталеина, 1 мг/см³

0,100 г фенолфталеина растворяют в 100 см³ 96 %-ного этилового или пропилового спирта. Раствор хранят в плотно закрытой склянке в темноте.

6.4.4.9.1.4. Раствор сравнения (свидетель)

Для приготовления основного раствора отвешивают 5,0 г хлорида кобальта $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 5,0 г сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и растворяют навески в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см³, добавляют 5 см³ концентрированной соляной кислоты и доводят раствор до метки дистиллированной водой.

Для приготовления рабочего раствора 20 см³ (при использовании мерных колб вместимостью 200 см³) или 25 см³ (при использовании мерных колб вместимостью 250 см³) основного раствора помещают в мерную колбу и доводят до метки дистиллированной водой. Для приготовления рабочего раствора свидетеля должны использоваться мерные колбы той же вместимости и такого же стекла, что и колбы, используемые для титрования проб воды. Рабочий раствор готовят перед применением.

6.4.4.9.2. Приготовление микробюретки из градуированной пипетки

При выполнении измерений в полевых условиях не всегда возможно использование стандартных стеклянных микробюреток вследствие их хрупкости. В таких случаях удобно использовать микробюретки, изготовленные из градуированных пипеток вместимостью 2 и

5 см³. Для этого лучше использовать пипетки исполнения 4 или 6 (т.е. рассчитанные не на полный слив). Носик пипетки следует обрезать так, чтобы диаметр отверстия был примерно 2-3 мм, а затем отшлифовать срез с помощью мелкозернистой наждачной бумаги. После этого на оба конца пипетки надеть резиновые трубки подходящего диаметра. Нижняя трубка должна быть длиной около 8 см, верхняя – 12-15 см. В нижнюю трубку помещают стеклянный шарик (бусинку) и присоединяют капилляр – укороченную пипетку Пастера (стеклянную трубку с оттянутым концом длиной 6-8 см). Заполнение такой микробюретки проводится засасыванием раствора соляной кислоты из стакана вместимостью 50 см³ через капилляр с помощью груши, подсоединенной к верхней части микробюретки.

6.4.4.9.3. Калибрование конических колб или склянок

Подбирают несколько (не менее 6) колб или склянок вместимостью 200-250 см³, имеющих одинаковую форму, размер и изготовленных из одинакового стекла, моют их, высушивают и взвешивают на весах среднего класса с точностью до 0,01 г вместе с пробками. Заполняют колбы (склянки) дистиллированной водой до уровня пробки, а затем отбирают из колбы пипеткой 15-20 см³ воды, закрывают пробкой, обтирают снаружи досуха и вновь взвешивают. Рассчитывают массу воды в граммах и переводят ее в объем в кубических сантиметрах, разделив на коэффициент 0,9976 при температуре от 15 °С до 20 °С и 0,9963 при температуре от 21 °С до 27 °С. На уровне нижнего мениска воды наносят на колбу (склянку) несмываемую метку и указывают объем, которому она соответствует.

6.4.4.10. Выполнение измерений

В наполненную до метки колбу с пробой воды (см. раздел 6.4.4.8) градуированной пипеткой вместимостью 5 см³ приливают 2 см³ (при объеме пробы 200 см³) или 2,5 см³ (при объеме пробы 250 см³) раствора фенолфталеина, закрывают ее пробкой и жидкость перемешивают, переворачивая колбу, но не взбалтывая. Если после перемешивания с фенолфталеином вода сохранила естественный цвет или появился розовый оттенок, но более слабый, чем у раствора свидетеля или равный ему, то отмечают, что карбонаты отсутствуют. Если же вода приняла розовую окраску более интенсивную, чем окраска рабочего раствора свидетеля, следует приступить к определению карбонатов, титруя пробу раствором соляной кислоты с концентрацией

0,0200 моль/дм³ (при концентрации карбонатов 20-25 мг/дм³ и менее) или 0,100 моль/дм³ (при более высокой концентрации) из микробюретки вместимостью 2 или 5 см³ в зависимости от объема кислоты, идущей на титрование.

Титрование следует производить по каплям, каждый раз закрывая колбу и перемешивая. Интенсивность окраски пробы сравнивается с окраской рабочего раствора свидетеля. Титрование считается законченным, когда достигается одинаковая со свидетелем окраска, не изменяющаяся в течение 2 мин. Сравнение окрасок следует проводить при рассеянном освещении на белом фоне. Титрование пробы в первой колбе проводят медленно, что может привести к искажению результата из-за поглощения диоксида углерода из воздуха, поэтому оно является ориентировочным. Для точного титрования берут вторую колбу, добавляют фенолфталеин и приливают такой объем раствора соляной кислоты, чтобы до установленной при первом титровании точки эквивалентности оставалось еще примерно 0,3-0,5 см³, после чего продолжают титрование, добавляя раствор по одной капле. По окончании титрования отсчитывают по микробюретке количество затраченного на титрование раствора соляной кислоты с точностью 0,01 см³ или 0,02 см³ в зависимости от вместимости используемой микробюретки.

Если анализируемая вода имеет естественную окраску, мешающую определению, то рабочий раствор свидетеля допустимо готовить на анализируемой воде. Если при добавлении основного раствора свидетеля к анализируемой воде образуется осадок, к воде следует предварительно добавить раствор соляной кислоты до pH примерно 7 по универсальной индикаторной бумаге, а затем основной раствор свидетеля. В случае анализа окрашенной воды, в конце титрования окраска пробы будет не розовой, а желтовато-розовой, как и окраска свидетеля, приготовленного на анализируемой воде.

6.4.4.11. Вычисление и оформление результатов измерений

6.4.4.11.1. Массовую концентрацию карбонатов в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, находят по формуле

$$X = 60,01 \cdot V_{\text{к}} \cdot C_{\text{к}} \frac{1000}{V}, \quad (6.42)$$

где 60,01 – масса моля КВЭ CO_3^{2-} , г/моль;

C_k – молярная концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм³;

V_k – объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, см³;

V – объем пробы воды, взятый для титрования, см³.

6.4.4.11.2. Результат измерений массовой концентрации карбонатов в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (6.43)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности измерений данной массовой концентрации карбонатов (таблица 6.16).

6.4.4.11.3. См. 2.4.2.2.2.

6.4.4.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

6.4.4.12.1. Общие положения

6.4.4.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости).

6.4.4.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

6.4.4.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости

6.4.4.12.2.1. Оперативный контроль повторяемости проводится периодически (не менее одной контрольной пробы на 10 рабочих проб).

6.4.4.12.2.2. См. 2.5.2.1.

6.4.4.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

6.5. Сульфаты

6.5.1. Общая характеристика

Сульфат-ионы являются важнейшим компонентом химического состава поверхностных вод. В маломинерализованных водах сульфаты находятся преимущественно в ионной форме. При увеличении минерализации они склонны к образованию ассоциированных нейтральных ионных пар типа CaSO_4 , MgSO_4 .

В поверхностные воды сульфаты поступают главным образом за счет процессов химического выветривания и растворения серосодержащих минералов, в основном гипса и ангидрита, а также окисления сульфидных минералов и серы. Значительные количества сульфатов поступают в водные объекты в процессе отмирания организмов и окисления веществ растительного и животного происхождения, а также с промышленными и бытовыми сточными водами.

Содержание сульфатов в незагрязненных речных водах и водах пресных озер зависит от их географического расположения и обычно находится в пределах от 5 до 500 мг/дм³, в дождевых водах – от 1 до 10 мг/дм³. В подземных водах содержание сульфатов нередко достигает значительно более высоких величин. В целом же оно ограничивается сравнительно малой растворимостью сульфата кальция (произведение растворимости $6,1 \cdot 10^{-5}$). Внутригодовые изменения концентрации сульфатов в поверхностных водах суши связаны, в основном, с особенностями гидрологического режима водного объекта.

Повышенное содержание сульфатов ухудшает органолептические свойства воды. Жесткие требования в отношении концентрации сульфатов предъявляются и к воде, питающей паросиловые установки, поскольку в присутствии кальция сульфаты образуют прочную накипь.

ПДК сульфатов для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 500 мг/дм³ [10], рыбохозяйственного назначения – 100 мг/дм³ [28].

6.5.2. Методы определения

Для определения сульфатов в природных водах разработано довольно много методик. Классическим является определение сульфатов гравиметрическим методом в виде сульфата бария, однако из-за

длительности сейчас он используется редко, как правило, в качестве арбитражного метода. Для рутинных анализов более приемлемы титриметрические методы, которые позволяют определять сульфаты в том же диапазоне концентраций, что и гравиметрический метод, но значительно быстрее. При этом точность результата анализа при строгом соблюдении условий выполнения измерений, регламентированных методикой, лишь немного уступает гравиметрическому методу.

Для определения сульфатов в воде так же, как и для определения катионов, можно использовать методы ионной хроматографии и капиллярного электрофореза [29, 32], при этом все достоинства и недостатки этих методов, касающиеся катионов, справедливы и в отношении анионов, однако ионная хроматография и капиллярный электрофорез обладают еще одним преимуществом – они позволяют определять гораздо более низкие концентрации сульфатов ($0,1-0,5 \text{ мг/дм}^3$ и выше), чем гравиметрический и титриметрический методы.

Помимо перечисленных методов для определения сульфатов используется турбидиметрический метод, с помощью которого можно определять сульфаты в концентрации более 1 мг/дм^3 , т.е. по чувствительности он приближается к ионной хроматографии и капиллярному электрофорезу, но не требует сложного оборудования. В то же время следует признать, что турбидиметрический метод довольно «капризен», качество результатов измерений очень сильно зависит от качества применяемых реактивов и опыта оператора. На рис. 6.7 приведены типичные градуировочные зависимости для определения сульфатов при длине волны 315 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 2 см.

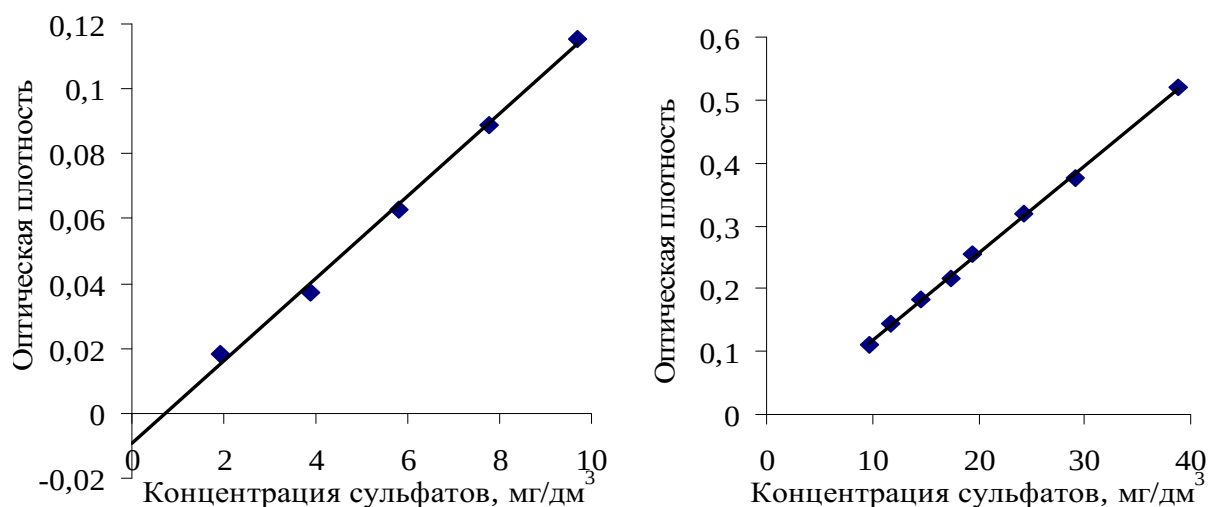


Рис. 6.7. Градуировочные зависимости для определения сульфатов при 315 нм в кювете 2 см

Комбинацию турбидиметрического и титриметрического методов (либо один из них, в зависимости от уровня концентраций сульфатов в пробах воды) целесообразно применять в небольших лабораториях с малым объемом работ. В крупных лабораториях при значительном объеме работ оправдано использование более производительных методов – ионной хроматографии или капиллярного электрофореза.

В настоящем руководстве приводятся методики определения сульфатов гравиметрическим, титриметрическим и турбидиметрическим методом.

6.5.3. РД 52.24.483. Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика выполнения измерений гравиметрическим методом

6.5.3.1. Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации сульфатов в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод в диапазоне от 50 до 500 мг/дм³ гравиметрическим методом. При анализе проб воды с массовой концентрацией сульфатов, превышающей 500 мг/дм³, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

6.5.3.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

6.5.3.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 6.17.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией сульфатов свыше 500 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения сульфатов в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения сульфатов гравиметрическим методом 20 мг/дм³.

Таблица 6.17

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации сульфатов 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) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 50 до 500 включ.	$2+0,01 \cdot X$	$2+0,02 \cdot X$	$2+0,01 \cdot X$	$5+0,03 \cdot X$

6.5.3.2.2. См. 4.2.2.2.2.

6.5.3.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

6.5.3.3.1. Средства измерений и вспомогательные устройства

6.5.3.3.1.1. Весы аналитические высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

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

6.5.3.3.1.3. Колбы мерные не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 см³ – 2 шт.

6.5.3.3.1.4. Пипетки градуированные не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 2 шт.; 5 см³ – 3 шт.

6.5.3.3.1.5. Пипетки с одной отметкой не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 10 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 2 шт.

6.5.3.3.1.6. Цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 1 шт.

6.5.3.3.1.7. Колбы конические по ГОСТ 25336-82 вместимостью 500 см³ – 6 шт.

6.5.3.3.1.8. Стаканы химические по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 10 шт.; 250 см³ – 10 шт.; 500 см³ – 10 шт.

6.5.3.3.1.9. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

6.5.3.3.1.10. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм – 10 шт.

6.5.3.3.1.11. Тигли фарфоровые по ГОСТ 9147-80 диаметром 25-35 мм – 10 шт.

6.5.3.3.1.12. Стекланные палочки диаметром 5-6 мм и длиной 25-30 см – 10 шт.

6.5.3.3.1.13. Часовые стёкла диаметром 7-10 см – 10 шт.

6.5.3.3.1.14. Капельницы по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

6.5.3.3.1.15. Колонка хроматографическая диаметром 1,5-2,0 см и длиной 25-30 см – 1 шт.

6.5.3.3.1.16. Эксикатор по ГОСТ 25336-82.

6.5.3.3.1.17. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

6.5.3.3.1.18. Печь муфельная по ТУ 79 РСФСР 337-72.

6.5.3.3.1.19. Плитки электрические по ГОСТ 14919-83.

6.5.3.3.1.20. Бани водяные.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 6.5.3.3.1.

6.5.3.3.2. Реактивы и материалы

6.5.3.3.2.1. Барий хлорид 2-водный (хлорид бария) по ГОСТ 4108-72, ч.д.а.

6.5.3.3.2.2. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

6.5.3.3.2.3. Серебро азотнокислое (нитрат серебра) по ГОСТ 1277-75, ч.д.а.

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

6.5.3.3.2.5. Кислота азотная по ГОСТ 4461-77, ч.д.а.

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

6.5.3.3.2.7. Метиловый оранжевый, индикатор.

6.5.3.3.2.8. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-87.

6.5.3.3.2.9. Уголь активный.

6.5.3.3.2.10. Хлорид кальция безводный по ТУ 6-09-4711-81, ч. (для эксикатора).

6.5.3.3.2.11. Фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

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

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

6.5.3.3.2.14. 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 6.5.3.3.2.

6.5.3.4. Метод измерений

Определение массовой концентрации сульфатов гравиметрическим методом основано на измерении массы осадка сульфата бария, образующегося при взаимодействии сульфат-ионов с хлоридом бария в слабокислой среде.

6.5.3.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.5.3.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации сульфатов в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в государственных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.5.3.5.2. См. 4.3.2.5.2.

6.5.3.5.3. См. 4.2.2.5.3.

6.5.3.5.4. См. 5.2.2.5.4.

6.5.3.5.5. См. 5.2.2.5.5 .

6.5.3.6. 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 года, освоившие методику.

6.5.3.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

6.5.3.8. Отбор и хранение проб

Отбор и хранение проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 0,5 дм³. Пробы фильтруют че-

рез мембранный фильтр 0,45 мкм, промытый дистиллированной водой. Допустимо использование промытых дистиллированной водой бумажных фильтров "синяя лента". При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата следует отбросить.

Пробы хранят в полипропиленовой (полиэтиленовой) или стеклянной посуде при температуре 3-4 °С. Анализ проб сточных и загрязненных природных вод рекомендуется выполнять в течение 7 дней после отбора. Если в воде присутствуют заметные количества других соединений минеральной или органической серы, определение необходимо выполнять не позднее суток после отбора проб.

6.5.3.9. Подготовка к выполнению измерений

6.5.3.9.1. Приготовление растворов и реактивов

6.5.3.9.1.1. Раствор хлорида бария, 10 %-ный

12 г хлорида бария ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) растворяют в 90 см³ дистиллированной воды и фильтруют через фильтр "синяя лента". Раствор устойчив.

6.5.3.9.1.2. Раствор нитрата серебра, 10 %-ный

2,5 г нитрата серебра растворяют в 25 см³ дистиллированной воды и добавляют 0,25 см³ концентрированной азотной кислоты. При хранении в склянке из темного стекла раствор устойчив.

6.5.3.9.1.3. Раствор соляной кислоты, 1:1

50 см³ концентрированной соляной кислоты смешивают с 50 см³ дистиллированной воды.

6.5.3.9.1.4. Раствор соляной кислоты, 1:50

2 см³ концентрированной соляной кислоты смешивают с 100 см³ дистиллированной воды.

6.5.3.9.1.5. Раствор соляной кислоты, 4 моль/дм³

В 330 см³ дистиллированной воды растворяют 170 см³ концентрированной соляной кислоты.

6.5.3.9.1.6. Раствор аммиака, 12 %-ный

50 см³ аммиака водного смешивают с 50 см³ дистиллированной воды.

6.5.3.9.1.7. Раствор метилоранжа, 0,5 %-ный

0,25 г метилоранжа растворяют в 50 см³ дистиллированной воды.

6.5.3.9.1.8. Активный уголь

Способ подготовки активного угля приведен в приложении Ж.

6.5.3.9.1.9. Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм³

20 г гидроксида натрия растворяют в 500 см³ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде.

6.5.3.9.1.10. Раствор гидроксида натрия, 0,4 %-ный

2 г гидроксида натрия растворяют в 500 см³ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде.

6.5.3.10. Выполнение измерений

6.5.3.10.1. *Выполнение измерений при отсутствии мешающих влияний*

Ориентировочную оценку содержания сульфатов в неизвестной пробе воды проводят, как описано в приложении Н.

Отбирают пробу воды объемом 250 см³ (с помощью мерной колбы вместимостью 250 см³) или 100 см³ (с помощью пипетки) в зависимости от предполагаемого содержания сульфатов (менее 200 или от 200 до 500 мг/дм³ соответственно) и помещают её в стакан вместимостью 500 или 250 см³. Добавляют 1-2 капли раствора метилоранжа и по каплям раствор соляной кислоты 1:1 до перехода окраски в розовую, после чего добавляют еще 1 см³ раствора кислоты на каждые 100 см³ пробы. Смесь нагревают до кипения, затем при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой прибавляют по каплям 3 см³ горячего раствора хлорида бария.

Дают пробе немного отстояться и добавляют к прозрачной жидкости над осадком 3-4 капли раствора хлорида бария. При появлении муты вводят ещё 0,2 см³ раствора хлорида бария для обеспечения полноты осаждения сульфатов. Повторяют проверку полноты осаждения и, при необходимости, добавляют еще 0,2 см³ раствора хлорида бария.

Смесь перемешивают в течение 1 мин, накрывают стакан часовым стеклом, нагревают 2 ч на кипящей водяной бане и оставляют при комнатной температуре до следующего дня.

На следующий день жидкость над осадком, не взмучивая последний, фильтруют через фильтр "синяя лента", который предварительно промывают горячей дистиллированной водой и спиртом (для уплотнения).

Осадок сульфата бария 2-3 раза промывают декантацией, для чего заливают 20-30 см³ горячей дистиллированной воды, перемешивают стеклянной палочкой, затем дают отстояться. Просветлевшую жидкость над осадком осторожно сливают при помощи стеклянной палочки на фильтр в воронке, но так, чтобы осадок оставался в стака-

не. Далее к осадку добавляют небольшое количество дистиллированной воды, взбалтывают осадок и, не давая отстояться, по палочке переносят на фильтр. Прилипшие к стенкам стакана частицы осадка снимают небольшим кусочком фильтра с помощью стеклянной палочки. Последнюю тщательно обтирают другим кусочком фильтра, оба кусочка присоединяют к осадку и обмывают стакан и палочку дистиллированной водой над фильтром с осадком.

Осадок на фильтре осторожно промывают несколько раз небольшими порциями горячей дистиллированной воды до отрицательной реакции на наличие хлоридов. Для проверки на часовое стекло помещают несколько капель фильтрата и добавляют раствор нитрата серебра. При образовании мути хлорида серебра промывание осадка продолжают.

Фильтр с осадком переносят в предварительно прокалённый до постоянной массы и взвешенный тигель, высушивают, нагревая на электроплитке, затем осторожно обугливают на электроплитке или в открытой муфельной печи, не допуская воспламенения бумаги, и прокаливают при 800 °С до тех пор, пока осадок не станет белым. Охлаждённый тигель с осадком взвешивают. Повторяют процедуру прокаливания и взвешивания до тех пор, пока разница между взвешиваниями будет менее 1 мг. Повторные прокаливания проводят в течение 40-60 мин.

При анализе вод с массовой концентрацией сульфатов более 500 мг/дм³ следует отбирать для анализа аликвоту, в которой содержание сульфатов не превышает 50 мг и разбавлять ее до 100 см³ дистиллированной водой.

6.5.3.10.2. Выполнение измерений при наличии мешающих влияний

6.5.3.10.2.1. Для устранения мешающего влияния кремния при содержании его 10 мг/дм³ и более пробу воды требуемого объёма помещают в стакан, добавляют 5 см³ раствора соляной кислоты 1:1 и выпаривают досуха на водяной бане. Сухой остаток нагревают в сушильном шкафу в течение 1 ч, смачивают 5 см³ раствора соляной кислоты 1:50, нагревают на плитке до начала кипения и добавляют 25 см³ дистиллированной воды. Горячий раствор фильтруют и промывают фильтр 10-15 см³ раствора соляной кислоты 1:50. Доводят объём пробы до исходного дистиллированной водой и выполняют анализ, как описано в 6.5.3.10.1.

6.5.3.10.2.2. Мешающее влияние больших концентраций железа (более 10 мг/дм³) устраняют, осаждая его в виде гидроксида. Для этого к фильтрату, полученному после отделения кремния (или к исходной пробе, если отделение кремния не проводилось), прибавляют 1 см³ раствора азотной кислоты, кипятят при слабом нагревании 5-10 мин, прибавляют раствор аммиака до щелочной реакции (рН около 9) и помещают в водяную баню на 30 мин. Выделившиеся гидроксиды отфильтровывают, осадок на фильтре промывают небольшим количеством горячей дистиллированной воды, доводят объём фильтрата до исходного и выполняют анализ, как описано в 6.5.3.10.1.

6.5.3.10.2.3. При анализе высокоцветных поверхностных вод (вод, имеющих темно-желтую или желто-коричневую окраску) для устранения влияния гумусовых веществ воду предварительно пропускают через колонку, заполненную активным углем, подготовленным согласно приложению Ж. Первую порцию воды (примерно равную удвоенному объему угля), пропущенную через колонку, отбрасывают, следующую порцию отбирают и выполняют анализ, как описано в 6.5.3.10.1.

6.5.3.11. Вычисление и оформление результатов измерений

6.5.3.11.1. Массовую концентрацию сульфатов в анализируемой пробе воды находят по формуле

$$X = 1,03 \cdot \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,4115 \cdot 1000}{V} + 4, \quad (6.44)$$

где X – массовая концентрация сульфатов в анализируемой пробе воды, мг/дм³;

m_1 – масса тигля с осадком, мг;

m_2 – масса тигля, мг;

0,4115 – фактор пересчёта;

V – объём аликвоты пробы воды, взятый для анализа, см³;

4; 1,03 – поправки, учитывающие потери сульфатов в процессе анализа.

6.5.3.11.2. Результат измерений сульфатов X , мг/дм³ в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta \quad (P = 0,95), \quad (6.45)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации сульфатов, мг/дм³ (таблица 6.17).

6.5.3.11.3. См. 2.4.2.2.2.

6.5.3.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

6.5.3.12.1. Общие положения

6.5.3.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

6.5.3.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

6.5.3.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5.

6.5.3.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

6.5.4. РД 52.24.401. Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с нитратом свинца

6.5.4.1. Область применения

6.5.4.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации сульфатов в пробах поверхностных вод суши, подземных и очищенных сточных вод в диапазоне от 30 до 300 мг/дм³ титриметрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией сульфатов, превышающей 300 мг/дм³, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

6.5.4.1.2. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ поверхностных вод суши, подземных и очищенных сточных вод.

6.5.4.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

6.5.4.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 6.18.

Таблица 6.18

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации сульфатов 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) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 30 до 300 включ.	$1+0,010 \cdot X$	$2+0,036 \cdot X$	$1+0,026 \cdot X$	$4+0,074 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией сульфатов свыше 300 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения концентрации сульфатов в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения сульфатов титриметрическим методом с нитратом свинца 10 мг/дм³.

6.5.4.2.2. См. 4.2.2.2.2.

6.5.4.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

6.5.4.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

6.5.4.3.1.3. Государственный стандартный образец состава раствора сульфат-ионов ГСО 7480-98 (далее – ГСО).

6.5.4.3.1.4. Термометр по ГОСТ 29224-91 с ценой деления не более 1 °С и диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С.

6.5.4.3.1.5. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 1 шт.; 200 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 2 шт.

6.5.4.3.1.6. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 2 шт.

6.5.4.3.1.7. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 2 шт.; 2 см³ – 2 шт.; 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.

6.5.4.3.1.8. Бюретка 2-го класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью 5 см³ – 1 шт.

6.5.4.3.1.9. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

6.5.4.3.1.10. Пробирки конические (исполнения 1) по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 2 шт.

6.5.4.3.1.11. Колбы Кн исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 6 шт.; 250 см³ – 6 шт.; 500 см³ – 1 шт.

6.5.4.3.1.12. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 600 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 2 шт.

6.5.4.3.1.13. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром: 56 мм – 4 шт.; 75 мм – 4 шт.

6.5.4.3.1.14. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10, СН-45/13 по ГОСТ 25336-82.

6.5.4.3.1.15. Ступка с пестиком № 1, 2 по ГОСТ 9147-80.

6.5.4.3.1.16. Воронка фильтрующая ВФ исполнения 1 с пористой пластиной ПОР 160 или 250 диаметром 60-90 мм (или воронка Бюхнера № 2, 3 по ГОСТ 9147-80).

6.5.4.3.1.17. Колба с тубусом (Бунзена) исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 – 2000 см³.

6.5.4.3.1.18. Капельница исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см³.

6.5.4.3.1.19. Колонка хроматографическая диаметром 1,5-2,0 см и длиной 25-30 см.

6.5.4.3.1.20. Часовое стекло.

6.5.4.3.1.21. Промывалка.

6.5.4.3.1.22. Склянка широкогорлая темного стекла вместимостью 50 см³ с плотно закрывающейся пробкой.

6.5.4.3.1.23. Склянки для хранения проб и растворов вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³ с притертыми или пластиковыми пробками.

6.5.4.3.1.24. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов с завинчивающимися пробками вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³.

6.5.4.3.1.25. Шпатели.

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

6.5.4.3.1.27. Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

6.5.4.3.1.28. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

6.5.4.3.1.29. Холодильник бытовой.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 6.5.4.3.1.

6.5.4.3.2. Реактивы и материалы

6.5.4.3.2.1. Калий сернокислый (сульфат калия) по ГОСТ 4145-74, х.ч. (при отсутствии ГСО).

6.5.4.3.2.2. Свинец азотнокислый (нитрат свинца) по ГОСТ 4236-77, ч.д.а.

6.5.4.3.2.3. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

6.5.4.3.2.4. Кислота азотная по ГОСТ 4461-77, х.ч.

6.5.4.3.2.5. Дитизон по ТУ 6-09-07-1684-89, ч.

6.5.4.3.2.6. Кислота бензойная по ГОСТ 10521-78, ч.д.а.

6.5.4.3.2.7. Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87 или ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

6.5.4.3.2.8. Катионит сильнокислотный КУ-2 по ГОСТ 20298-74 или другой, равноценный по характеристикам.

6.5.4.3.2.9. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, ч.д.а.

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

6.5.4.3.2.11. Алюмокалиевые квасцы по ГОСТ 4329-77, ч.д.а. и аммиак водный по ГОСТ 3760-79, ч.д.а., или уголь активный.

6.5.4.3.2.12. Метиловый оранжевый, индикатор, ч.д.а.

6.5.4.3.2.13. Универсальная индикаторная бумага (рН 1-10) по ТУ 6-09-1181-76.

6.5.4.3.2.14. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

6.5.4.3.2.15. Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента" и "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

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

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 6.5.4.3.2.

6.5.4.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации сульфатов титриметрическим методом основано на образовании труднорастворимого сульфата свинца при прибавлении раствора нитрата свинца к анализируемой воде. После практически полного осаждения сульфатов избыток ионов свинца реагирует с индикатором (дитизоном) с образованием комплексного соединения. При этом окраска раствора изменяется из сине-зеленой в красно-фиолетовую.

Для уменьшения растворимости осадка сульфата свинца титрование проводят в водно-спиртовой или водно-ацетоновой среде.

6.5.4.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.5.4.5.1. См. 6.5.3.5.1.

6.5.4.5.2. См. 5.3.3.3.2.

6.5.4.5.3. См. 4.2.2.5.3.

6.5.4.5.4. См. 4.1.2.5.2.

6.5.4.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием или без про-

фессионального образования, но имеющие стаж работы в лаборатории не менее года, освоившие методику.

6.5.4.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

6.5.4.8. Отбор и хранение проб

Отбор и хранение проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. При необходимости пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, промытый дистиллированной водой. Допустимо использование промытых дистиллированной водой бумажных фильтров "синяя лента". При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата следует отбросить. Объем отбираемой пробы не менее 100 см³.

Пробы хранят в полипропиленовой (полиэтиленовой) или стеклянной посуде при температуре от 3 °С до 5 °С. Анализ проб очищенных сточных и загрязненных природных вод рекомендуется выполнять не позднее 7 дней после отбора. Если в воде присутствуют значительные количества других соединений минеральной или органической серы, определение необходимо выполнять не позднее суток после отбора проб.

6.5.4.9. Подготовка к выполнению измерений

6.5.4.9.1. Приготовление растворов и реактивов

6.5.4.9.1.1. Раствор нитрата свинца, 0,02 моль/дм³ КВЭ

В 450 см³ дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 500 см³ растворяют 1,66 г нитрата свинца. Доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Хранят в темной плотно закрытой склянке не более 6 мес.

Точную молярную концентрацию раствора устанавливают титрованием аттестованного раствора сульфатов не реже 1 раза в месяц.

6.5.4.9.1.2. Аттестованный раствор сульфатов с массовой концентрацией 250 мг/дм³

Аттестованный раствор готовят из ГСО с массовой концентрацией сульфат-ионов 10,0 мг/см³.

Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают $5,00\text{ см}^3$ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой и переносят в мерную колбу вместимостью 200 см^3 . Добавляют $0,15\text{--}0,20\text{ см}^3$ раствора азотной кислоты, $0,1\text{ моль/дм}^3$, доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Величина рН полученного раствора по универсальной индикаторной бумаге должна быть около 4. Массовая концентрация сульфатов в полученном растворе составляет 250 мг/дм^3 .

Если концентрация сульфат-ионов в ГСО не равна точно $10,0\text{ мг/см}^3$, рассчитывают массовую концентрацию сульфатов в аттестованном растворе соответственно концентрации конкретного экземпляра ГСО.

Раствор сульфатов с массовой концентрацией 250 мг/дм^3 хранят в плотно закрытой посуде не более 6 мес.

При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор сульфатов, приготовленный из сульфата калия. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении Д.

6.5.4.9.1.3. Приготовление индикатора

В фарфоровой ступке растирают $0,1\text{ г}$ дитизона с 5 г бензойной кислоты. Хранят в темной, плотно закрытой склянке.

6.5.4.9.1.4. Раствор метилового оранжевого, $0,05\text{ \%}$ -ный

В 100 см^3 дистиллированной воды растворяют 50 мг метилового оранжевого. Хранят в темной склянке до изменения цвета или помутнения.

6.5.4.9.1.5. Раствор азотной кислоты, $0,1\text{ моль/дм}^3$

В 200 см^3 дистиллированной воды растворяют $1,4\text{ см}^3$ концентрированной азотной кислоты. Раствор устойчив.

6.5.4.9.1.6. Раствор соляной кислоты, 4 моль/дм^3

См. 6.5.3.9.1.5.

6.5.4.9.1.7. Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм^3

В 920 см^3 дистиллированной воды растворяют 84 см^3 концентрированной соляной кислоты. Раствор устойчив.

6.5.4.9.1.8. Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм^3

В 1 дм^3 дистиллированной воды растворяют 40 г гидроксида натрия. При хранении в полиэтиленовой посуде раствор устойчив.

6.5.4.9.1.9. Раствор гидроксида натрия, $0,1\text{ моль/дм}^3$

В 500 см^3 дистиллированной воды растворяют 2 г гидроксида натрия. При хранении в полиэтиленовой посуде раствор устойчив.

6.5.4.9.1.10. Подготовка катионита в H^+ -форме

Подготовка и регенерация катионита приведены в приложении П.

6.5.4.9.1.11. Суспензия гидроксида алюминия

Приготовление суспензии гидроксида алюминия приведено в приложении Ж.

6.5.4.9.1.13. Активный уголь

Подготовка к работе и регенерация активного угля описаны в приложении Ж.

6.5.4.9.2. Установление точной молярной концентрации раствора нитрата свинца

В коническую колбу вместимостью 100 см³ вносят пипеткой с одной отметкой 10,0 см³ аттестованного раствора сульфатов с массовой концентрацией 250 мг/дм³, добавляют 30 см³ этилового спирта (при отсутствии спирта – ацетон) и индикатор в таком количестве, чтобы раствор приобрел сине-зеленый цвет. Пробу титруют раствором нитрата свинца при постоянном перемешивании до перехода окраски в красно-фиолетовую, не исчезающую при стоянии. Вблизи конечной точки титрования (титруемый раствор становится синевато-фиолетовым) раствор нитрата свинца следует прибавлять по одной капле, интенсивно встряхивая титруемую пробу, до тех пор, пока перестанет возвращаться синеватая окраска раствора. Повторяют титрование и, при отсутствии расхождения в объемах нитрата свинца более 0,05 см³, за результат титрования принимают среднее арифметическое. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на 0,05 см³. Точную концентрацию раствора нитрата свинца рассчитывают по формуле

$$M = \frac{C \cdot V}{\Xi \cdot 1000 \cdot V_1}, \quad (6.46)$$

где M – молярная концентрация раствора нитрата свинца, моль/дм³ КВЭ;

C – массовая концентрация аттестованного раствора сульфатов, мг/дм³;

V – объем аттестованного раствора сульфатов, см³;

Ξ – масса моля КВЭ сульфат-иона, г/моль ($\Xi = 48,03$);

V_1 – объем раствора нитрата свинца, израсходованного на титрование раствора сульфатов, см³.

6.5.4.10. Выполнение измерений

Выполнению измерений массовой концентрации сульфатов мешают катионы металлов, реагирующие с дитизоном. Для их удаления пробу следует предварительно обработать катионитом. Катионит в H^+ -форме (см. приложение П) непосредственно перед выполнением измерений отфильтровывают на воронке через неплотный бумажный фильтр. В коническую колбу вместимостью 250 см^3 помещают 5-10 г влажного катионита (в зависимости от величины жесткости анализируемой воды) и ополаскивают $20-25\text{ см}^3$ анализируемой воды. Затем вносят в колбу с катионитом от 50 до 70 см^3 анализируемой воды и выдерживают в течение 10 мин, периодически встряхивая колбу. Дают катиониту осесть, затем отбирают пипеткой с одной отметкой $10,0\text{ см}^3$ воды и помещают ее в стакан вместимостью 50 см^3 . Добавляют 1 каплю раствора метилового оранжевого. Если раствор приобретает красную окраску (рН менее 3), градуированной пипеткой вместимостью 1 см^3 добавляют по одной капле раствор гидроксида натрия, $0,1\text{ моль/дм}^3$, до перехода окраски в желтовато-оранжевую (рН около 4). Отмечают количество добавленного раствора гидроксида натрия. Вновь отбирают пипеткой $10,0\text{ см}^3$ катионированной воды, помещают ее в коническую колбу вместимостью 100 см^3 и добавляют столько же раствора гидроксида натрия, сколько добавляли к предыдущей аликвоте. Приливают 30 см^3 этилового спирта (или ацетона) и индикатор в таком количестве, чтобы раствор приобрел сине-зеленый цвет.

Пробу титруют раствором нитрата свинца при постоянном перемешивании до перехода окраски в красно-фиолетовую. Вблизи конечной точки титрования (титруемый раствор становится синеваато-фиолетовым) раствор нитрата свинца следует прибавлять по одной капле, интенсивно встряхивая титруемую пробу, до тех пор пока перестанет возвращаться синеватая окраска раствора. Титрование повторяют и, если расхождение между параллельными титрованиями не превышает предела повторяемости (см. 6.5.4.12.2), за результат принимают их среднее значение. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

Если массовая концентрация сульфатов в анализируемой пробе воды превышает 300 мг/дм^3 , для титрования берут аликвоту катионированной пробы от $1,00\text{ см}^3$ до $5,00\text{ см}^3$ и разбавляют её дистиллированной водой до 10 см^3 . Аликвоту следует выбирать таким образом, чтобы в ней содержалось не менее 1,5 мг сульфатов.

Если окраска анализируемой воды затрудняет установление конечной точки титрования, устранить ее можно одним из следующих способов:

а) анализируемую воду медленно пропускают через колонку с активным углем, при этом первые 30-40 см³ воды, прошедшей через колонку, следует отбросить;

б) в коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 100 см³ анализируемой воды, приливают 3 см³ суспензии гидроксида алюминия и встряхивают до обесцвечивания жидкости. Дают пробе отстояться несколько минут и фильтруют через бумажный фильтр "белая лента", промытый дистиллированной водой. Первую порцию (20-25 см³) фильтрата следует отбросить.

Устранение окраски проводится до катионирования.

Выполнению измерений массовой концентрации сульфатов не мешает присутствие фосфатов до 5 мг/дм³.

6.5.4.11. Вычисление и оформление результатов измерений

6.5.4.11.1. Массовую концентрацию сульфатов в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{\Xi \cdot V_1 \cdot M \cdot 1000}{V_2}, \quad (6.47)$$

где Ξ – масса моля КВЭ сульфат-иона, г/моль ($\Xi = 48,03$);

V_1 – объем раствора нитрата свинца, израсходованного на титрование анализируемой пробы, см³;

M – молярная концентрация раствора нитрата свинца, моль/дм³ КВЭ;

V_2 – объем аликвоты пробы воды, взятый для титрования, см³.

Если для устранения окраски пробы использовали суспензию гидроксида алюминия, то в полученный результат следует ввести поправку на разбавление – умножить результат на коэффициент 1,03.

6.5.4.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (6.48)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \cdot \sigma_r$), значения σ_r приведены в таблице 6.18; при превы-

шении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 6.5.4.12.2;

$\pm\Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации сульфатов (таблица 6.18).
6.5.4.11.3. См. 2.4.2.2.2.

6.5.4.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

6.5.4.12.1. Общие положения

6.5.4.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

6.5.4.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

6.5.4.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости
См. 2.5.2.1.

6.5.4.12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы

6.5.4.12.3.1. Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если массовая концентрация сульфатов в рабочей пробе превышает 60 мг/дм³. В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно 6.5.4.12.4.

6.5.4.12.3.2. См. 2.5.2.4.

6.5.4.12.4. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок
См. 2.5.2.5.

6.5.4.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

6.5.5. РД 52.24.406. Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с хлоридом бария

6.5.5.1. Область применения

6.5.5.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации сульфатов в пробах поверхностных вод суши, подземных и очищенных сточных вод в диапазоне от 30 до 300 мг/дм³ титриметрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией сульфатов, превышающей 300 мг/дм³, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

6.5.5.1.2. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ поверхностных вод суши, подземных и очищенных сточных вод.

6.5.5.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

6.5.5.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 6.19.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией сульфатов свыше 300 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения концентрации сульфатов в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения сульфатов титриметрическим методом с хлоридом бария 10 мг/дм³.

6.5.5.2.2. См. 4.2.2.2.2.

Таблица 6.19

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации сульфатов 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) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 30 до 300 включ.	$1+0,010 \cdot X$	$2+0,035 \cdot X$	$0,029 \cdot X$	$4+0,075 \cdot X$

6.5.5.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

6.5.5.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

6.5.5.3.1.3. Государственный стандартный образец состава раствора сульфат-ионов ГСО 7480-98 (далее – ГСО).

6.5.5.3.1.4. Термометр по ГОСТ 29224-91 с ценой деления не более 1 °С и диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С.

6.5.5.3.1.5. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 1 шт.; 200 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 2 шт.

6.5.5.3.1.6. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 2 шт.

6.5.5.3.1.7. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 3 шт.; 2 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 2 шт.

6.5.5.3.1.8. Бюретка 2-го класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью 5 см³ – 1 шт.

6.5.5.3.1.9. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

6.5.5.3.1.10. Пробирки конические (исполнения 1) по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 2 шт.

6.5.5.3.1.11. Колбы Кн исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 6 шт.; 250 см³ – 6 шт.; 500 см³ – 1 шт.

6.5.5.3.1.12. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 600 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 2 шт.

6.5.5.3.1.13. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром: 56 мм – 4 шт.; 75 мм – 1 шт.

6.5.5.3.1.14. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10, СН-45/13 по ГОСТ 25336-82.

6.5.5.3.1.15. Воронка фильтрующая ВФ исполнения 1 с пористой пластиной ПОР 160 или 250 диаметром 60-90 мм (или воронка Бюхнера № 2, 3 по ГОСТ 9147-80).

6.5.5.3.1.16. Колба с тубусом (Бунзена) исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 - 2000 см³.

6.5.5.3.1.17. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

6.5.5.3.1.18. Капельница исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см³.

6.5.5.3.1.19. Колонка хроматографическая диаметром 1,5-2,0 см и длиной 25-30 см.

6.5.5.3.1.20. Палочка стеклянная.

6.5.5.3.1.21. Часовое стекло.

6.5.5.3.1.22. Промывалка.

6.5.5.3.1.23. Склянки для хранения проб и растворов темного и светлого стекла вместимостью 50 см³, 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³ с притертыми или пластиковыми пробками.

6.5.5.3.1.24. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов с закручивающимися пробками вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³.

6.5.5.3.1.25. Шпатели.

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

6.5.5.3.1.27. Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

6.5.5.3.1.28. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

6.5.5.3.1.29. Холодильник бытовой.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 6.5.5.3.1.

6.5.5.3.2. Реактивы и материалы

6.5.5.3.2.1. Калий серноокислый (сульфат калия) по ГОСТ 4145-74, х.ч. (при отсутствии ГСО).

6.5.5.3.2.2. Барий хлорид 2-водный (хлорид бария) по ГОСТ 4108-72, ч.д.а.

6.5.5.3.2.3. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

6.5.5.3.2.4. Ортаниловый К, тринатриевая соль, металлоиндикатор по ТУ 6-09-05-587-76, ч.д.а., или нитхромазо по ТУ 6-09-05-564-75, ч.д.а.

6.5.5.3.2.5. Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87 или ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

6.5.5.3.2.6. Катионит сильнокислотный КУ-2 по ГОСТ 20298-74 или другой, равноценный по характеристикам.

6.5.5.3.2.7. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, ч.д.а.

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

6.5.5.3.2.9. Алюмокалиевые квасцы по ГОСТ 4329-77, ч.д.а. и аммиак водный по ГОСТ 3760-79, ч.д.а., или уголь активный.

6.5.5.3.2.10. Метиловый оранжевый, индикатор, ч.д.а.

6.5.5.3.2.11. Универсальная индикаторная бумага (рН 1-10) по ТУ 6-09-1181-76.

6.5.5.3.2.12. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

6.5.5.3.2.13. Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента" и "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

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

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 6.5.5.3.2.

6.5.5.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации сульфатов титриметрическим методом основано на образовании труднорастворимого сульфата бария при прибавлении раствора хлорида бария к анализируемой воде. После практически полного осаждения сульфатов избыток ионов бария реагирует с индикатором с образованием комплексного соединения. При этом окраска раствора изменяется от сине-фиолетовой (фиолетовой) до голубой.

Для уменьшения растворимости осадка сульфата бария титрование проводят в водно-спиртовой или водно-ацетоновой среде.

6.5.5.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.5.5.5.1. См. 6.5.3.5.1.

6.5.5.5.2. См. 5.3.3.3.2.

6.5.5.5.3. См. 4.2.2.5.3.

6.5.5.5.4. См. 4.1.2.5.2.

6.5.5.6. 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 года, освоившие методику.

6.5.5.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

6.5.5.8. Отбор и хранение проб

См. 6.5.4.8.

6.5.5.9. Подготовка к выполнению измерений

6.5.5.9.1. Приготовление растворов и реактивов

6.5.5.9.1.1. Раствор хлорида бария, 0,02 моль/дм³ КВЭ

В 450 см³ дистиллированной воды растворяют 1,22 г хлорида бария ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в мерной колбе вместимостью 500 см³. Доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Хранят в темной плотно закрытой склянке не более 6 мес.

Точную молярную концентрацию раствора устанавливают титрованием аттестованного раствора сульфатов не реже 1 раза в месяц.

6.5.5.9.1.2. Аттестованный раствор сульфатов с массовой концентрацией 250 мг/дм³

См. 6.5.4.9.1.2.

6.5.5.9.1.3. Раствор индикатора

а) Раствор ортанилового К, 0,05 %-ный
В 50 см³ дистиллированной воды растворяют 25 мг ортанилового К. Хранят в темной склянке в течение 2-х месяцев.

б) раствор нитхромазо, 0,025 %-ный
В 100 см³ дистиллированной воды растворяют 25 мг нитхромазо. Хранят в темной склянке в течение 2-х месяцев.

6.5.5.9.1.4. Раствор метилового оранжевого, 0,05%-ный

См. 6.5.4.9.1.4.

6.5.5.9.1.5. Раствор соляной кислоты, 4 моль/дм³

См. 6.5.3.9.1.5.

6.5.5.9.1.6. Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм³

См. 6.5.4.9.1.7.

6.5.5.9.1.7. Раствор соляной кислоты, 0,1 моль/дм³

К 10 см³ раствора соляной кислоты, 1 моль/дм³, приливают 90 см³ дистиллированной воды и перемешивают. Раствор устойчив.

6.5.5.9.1.8. Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм³

См. 6.5.4.9.1.8.

6.5.5.9.1.9. Раствор гидроксида натрия, 0, 1 моль/дм³

См. 6.5.4.9.1.9.

6.5.5.9.1.10. Подготовка катионита в Н⁺-форме

Подготовка и регенерация катионита приведены в приложении П.

6.5.5.9.1.11. Суспензия гидроксида алюминия

Приготовление суспензии гидроксида алюминия приведено в приложении Ж.

6.5.5.9.1.12. Активный уголь

Подготовка к работе и регенерация активного угля описаны в приложении Ж.

6.5.5.9.2. Установление точной молярной концентрации раствора хлорида бария

В коническую колбу вместимостью 100 см³ вносят пипеткой с одной отметкой 10,0 см³ аттестованного раствора сульфатов с массовой концентрацией 250 мг/дм³, добавляют 10 см³ этилового спирта (при отсутствии спирта – ацетон) и 0,3 см³ раствора индикатора и титруют раствором хлорида бария 0,02 моль/дм³ при постоянном перемешивании до перехода окраски из фиолетовой (или сине-фиолетовой) в голубую. Титрование проводят медленно, особенно вблизи точки эквивалентности, и продолжают до тех пор, пока сине-фиолетовая окраска не будет возвращаться в течение 2-3 мин. Повторяют титрование и, при отсутствии расхождения в объемах хлорида

бария более $0,05 \text{ см}^3$, за результат титрования принимают среднее арифметическое. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на $0,05 \text{ см}^3$. Точную молярную концентрацию раствора хлорида бария рассчитывают по формуле

$$M = \frac{C \cdot V}{\Xi \cdot 1000 \cdot V_1}, \quad (6.49)$$

где M – молярная концентрация раствора хлорида бария, моль/дм³ КВЭ;

C – массовая концентрация аттестованного раствора сульфатов, мг/дм³;

V – объем аттестованного раствора сульфатов, см³;

Ξ – масса моля КВЭ сульфат-иона, г/моль ($\Xi = 48,03$);

V_1 – объем раствора хлорида бария, израсходованного на титрование раствора сульфатов, см³.

6.5.5.10. Выполнение измерений

Выполнению измерений массовой концентрации сульфатов мешают катионы металлов, реагирующие с индикатором, в том числе кальций и магний. Для их удаления пробу следует предварительно обработать катионитом. Катионит в H^+ -форме (см. приложение II) непосредственно перед выполнением измерений отфильтровывают на воронке через неплотный бумажный фильтр. От 5 до 10 г влажного катионита (в зависимости от величины жесткости анализируемой воды) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 и ополаскивают $20\text{--}25 \text{ см}^3$ анализируемой воды. Затем вносят в колбу с катионитом $50\text{--}70 \text{ см}^3$ анализируемой воды и выдерживают в течение 10 мин, периодически встряхивая колбу.

Дают катиониту осесть, затем отбирают пипеткой с одной отметкой $10,0 \text{ см}^3$ воды и помещают ее в стакан вместимостью 50 см^3 . Добавляют 1 каплю раствора метилового оранжевого. Если раствор приобретает красную окраску (рН менее 3), градуированной пипеткой вместимостью 1 см^3 добавляют по одной капле раствор гидроксида натрия, $0,1 \text{ моль/дм}^3$, до перехода окраски в желтовато-оранжевую (рН около 4). Отмечают количество добавленного раствора гидроксида натрия. Вновь отбирают пипеткой $10,0 \text{ см}^3$ катионированной воды, помещают ее в коническую колбу вместимостью 100 см^3 и добавляют столько же раствора гидроксида натрия, сколько добавляли к предыдущей аликвоте. Приливают объем этилового спирта или ацетона,

равный суммарному объему анализируемой воды и добавленного раствора гидроксида натрия, добавляют 0,3 см³ раствора индикатора и титруют раствором хлорида бария при постоянном перемешивании содержимого колбы до перехода окраски из фиолетовой (сине-фиолетовой) в голубую.

В начальной стадии титрования, особенно в пробах с невысоким содержанием сульфатов, окраска изменяется уже после добавления первых капель хлорида бария. Вследствие этого титрование следует проводить медленно, при энергичном перемешивании. Титрование продолжают до тех пор, пока сине-фиолетовая окраска не будет возвращаться в течение 2-3 мин.

Титрование повторяют и, если расхождение между параллельными титрованиями не превышает предела повторяемости (см. 6.5.5.12.2), за результат принимают их среднее значение. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

Если массовая концентрация сульфатов в анализируемой пробе воды превышает 300 мг/дм³, для титрования берут аликвоту пробы от 1,00 см³ до 5,00 см³ и разбавляют её дистиллированной водой до 10 см³. Аликвоту следует выбирать таким образом, чтобы в ней содержалось не менее 1,5 мг сульфатов. Проверку величины рН и доведение ее до требуемой величины в этом случае следует также выполнять для аналогично разбавленной пробы.

Если окраска анализируемой воды затрудняет установление конечной точки титрования, устранить ее можно одним из следующих способов:

а) анализируемую воду медленно пропускают через колонку с активным углем, при этом первые 30-40 см³ воды, прошедшей через колонку, следует отбросить;

б) 100 см³ анализируемой воды помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 3 см³ суспензии гидроксида алюминия и встряхивают до обесцвечивания жидкости. Дают пробе отстояться несколько минут и фильтруют через бумажный фильтр "белая лента", промытый дистиллированной водой. Первую порцию (20-25 см³) фильтрата следует отбросить.

Устранение окраски проводится до катионирования.

6.5.5.11. Вычисление и оформление результатов измерений

6.5.5.11.1. Массовую концентрацию сульфатов в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{\Xi \cdot V_1 \cdot M \cdot 1000}{V_2}, \quad (6.50)$$

где Ξ – масса моля КВЭ сульфат-иона, г/моль ($\Xi = 48,03$);

V_1 – объем раствора хлорида бария, израсходованного на титрование аликвоты анализируемой пробы, см³;

M – молярная концентрация раствора хлорида бария, моль/дм³ КВЭ;

V_2 – объем аликвоты пробы воды, взятый для титрования, см³.

Если для устранения окраски пробы использовали суспензию гидроксида алюминия, то в полученный результат следует ввести поправку на разбавление – умножить результат на коэффициент 1,03.

6.5.5.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (6.51)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости $t(2,77 \cdot \sigma_r)$; при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 6.5.5.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации хлоридов (таблица 6.19).

6.5.5.11.3. См. 2.4.2.2.2.

6.5.5.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

6.5.5.12.1. Общие положения

6.5.5.12.1.1. См. 6.5.4.12.1.1.

6.5.5.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

6.5.5.12.2. *Алгоритм оперативного контроля повторяемости*
См. 2.5.2.1.

6.5.5.12.3. *Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы*

6.5.5.12.3.1. Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если массовая концентрация сульфатов в рабочей пробе превышает 60 мг/дм^3 . В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно 6.5.5.12.4.

6.5.5.12.3.2. См. 2.5.2.4.

6.5.5.12.4. *Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок*

См. 2.5.2.5.

6.5.5.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

6.5.6. РД 52.24.405. Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика выполнения измерений турбидиметрическим методом

6.5.6.1. Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации сульфатов в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод в диапазоне от 2 до 40 мг/дм^3 турбидиметрическим методом. При анализе проб воды с массовой концентрацией сульфатов, превышающей 40 мг/дм^3 , допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы бидистиллированной водой.

6.5.6.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

6.5.6.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 6.20.

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации сульфатов 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) $\pm\Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
От 2,0 до 5,0 включ.	0,2	0,4	0,3	0,8
Св. 5,0 до 40 включ.	$0,1+0,02 \cdot X$	$0,1+0,06 \cdot X$	$0,04 \cdot X$	$0,1+0,12 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией сульфатов свыше 40 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерений не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения концентрации сульфатов в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения сульфатов турбидиметрическим методом равен 1 мг/дм³.

6.5.6.2.2. См. 4.2.2.2.2.

6.5.6.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

6.5.6.3.1. Средства измерений и вспомогательные устройства

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

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

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

6.5.6.3.1.4. Государственный стандартный образец состава водных растворов сульфат-ионов ГСО 7480-98.

6.5.6.3.1.5. Колбы мерные не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 8 шт.; 500 см³ – 1 шт.

6.5.6.3.1.6. Пипетки градуированные не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 1 шт.; 2 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 1 шт.

6.5.6.3.1.7. Пипетки с одной отметкой не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 20 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 1 шт.

6.5.6.3.1.8. Цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

6.5.6.3.1.9. Колбы конические по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см³ – 10-15 шт.

6.5.6.3.1.10. Колба коническая термостойкая по ГОСТ 25336-82 вместимостью 500 см³ – 1 шт.

6.5.6.3.1.11. Стакан химический по ГОСТ 25336-82 вместимостью 500 см³ – 1 шт.

6.5.6.3.1.12. Стаканчик для взвешивания (бюкс) по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

6.5.6.3.1.13. Капельница с колпачком по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

6.5.6.3.1.14. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 5-6 см – 1 шт.

6.5.6.3.1.15. Колонка хроматографическая диаметром 1,5-2,0 см и длиной 25-30 см – 1 шт.

6.5.6.3.1.16. Часовое стекло диаметром 6-7 см – 1 шт.

6.5.6.3.1.17. Палочка стеклянная – 1 шт.

6.5.6.3.1.18. Эксикатор по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

6.5.6.3.1.19. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

6.5.6.3.1.20. Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83.

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

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 6.5.6.3.1.

6.5.6.3.2. Реактивы и материалы

6.5.6.3.2.1. Калий сернокислый (сульфат калия) по ГОСТ 4145-74, х.ч.

6.5.6.3.2.2. Барий хлорид 2-водный (хлорид бария) по ГОСТ 4108-72, ч.д.а.

6.5.6.3.2.3. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

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

6.5.6.3.2.5. Этиленгликоль по ГОСТ 10164-75, ч.д.а. (допускается ч.) или глицерин по ГОСТ 6259-75, ч.д.а.

6.5.6.3.2.6. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-87.

6.5.6.3.2.7. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72, вода бидистиллированная.

6.5.6.3.2.8. Универсальная индикаторная бумага (pH 1-10) по ТУ 6-09-1181-76.

6.5.6.3.2.9. Уголь активный.

6.5.6.3.2.10. Хлорид кальция безводный гранулированный по ТУ 6-09-4711-81, ч. (для эксикатора).

6.5.6.3.2.11. Фильтры мембранные "Владипор МФАС-ОС-2", 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 6.5.6.3.2.

6.5.6.4. Метод измерения

Определение сульфатов турбидиметрическим методом основано на измерении интенсивности помутнения растворов, содержащих сульфаты, при добавлении хлорида бария в кислой среде. Для стабилизации суспензии $BaSO_4$ в реакционную смесь вводят этиленгликоль или глицерин, а для понижения растворимости сульфата бария – этиловый спирт.

Оптическую плотность растворов измеряют при 315 нм.

6.5.6.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.5.6.5.1. См. 6.5.3.5.1.

6.5.6.5.2. См. 4.3.2.5.2.

6.5.6.5.3. См. 4.2.2.5.3.

6.5.6.5.4. См. 5.2.2.5.4.

6.5.6.5.5. См. 5.2.2.5.5.

6.5.6.6. 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 года, освоившие методику.

6.5.6.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

6.5.6.8. Отбор и хранение проб

Отбор и хранение проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, промытый дистиллированной водой. Допустимо использование промытых дистиллированной водой бумажных фильтров "синяя лента". При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата следует отбросить.

Пробы хранят в полипропиленовой (полиэтиленовой) или стеклянной посуде при температуре 3-4 °С. Анализ проб сточных и загрязненных природных вод рекомендуется выполнять в течение 7 дней после отбора. Если в воде присутствуют заметные количества других соединений минеральной или органической серы, определение необходимо выполнять не позднее суток после отбора проб.

6.5.6.9. Подготовка к выполнению измерений

6.5.6.9.1. Приготовление растворов и реактивов

6.5.6.9.1.1. Раствор соляной кислоты (1:1)

50 см³ концентрированной соляной кислоты смешивают с 50 см³ бидистиллированной воды. Раствор устойчив.

6.5.6.9.1.2. Раствор хлорида бария, 5 %-ный

6,2 г хлорида бария ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) растворяют в 100 см³ бидистиллированной воды.

6.5.6.9.1.3. Раствор осадителя

Смешивают 50 см³ 5 %-ного раствора хлорида бария с 150 см³ этиленгликоля или глицерина и 150 см³ этилового спирта (или другие объемы, кратные указанным) в конической колбе вместимостью 500 см³. Доводят величину pH раствора приблизительно до 3 по универсальной индикаторной бумаге раствором соляной кислоты 1:1 и оставляют на 2-3 сут. в темном месте, накрыв колбу часовым стеклом. После отстаивания раствор осадителя переносят в темную склянку с притертой стеклянной или полипропиленовой пробкой. Если при отстаивании на дне колбы образовался осадок, перенос осадителя в склянку следует проводить осторожно, так чтобы осадок остался в

колбе. Раствор осадителя пригоден в течение 1-1,5 месяца. Показателем непригодности осадителя являются неудовлетворительные результаты контроля стабильности градуировочной зависимости с использованием градуировочного образца с концентрацией 40 мг/дм³ (6.5.6.9.4).

6.5.6.9.1.4. Раствор соляной кислоты, 4 моль/дм³

См. 6.5.3.9.1.5.

6.5.6.9.1.5. Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм³

См. 6.5.3.9.1.9.

6.5.6.9.1.6. Раствор гидроксида натрия, 0,4 %-ный

См. 6.5.3.9.1.10.

6.5.6.9.1.7. Активный уголь

Способ подготовки активного угля приведен в приложении Ж.

6.5.6.9.2. Приготовление градуировочного раствора

6.5.6.9.2.1. Градуировочный раствор готовят из стандартного образца (ГСО) с содержанием сульфатов 10,0 мг/см³.

Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают 5,0 см³ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой и переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³. Доводят объем в колбе до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация сульфатов в градуировочном растворе составляет 0,250 мг/см³.

6.5.6.9.2.2. При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор сульфата, приготовленный из сульфата калия. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении Д.

6.5.6.9.3. Установление градуировочных зависимостей

Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 50 см³ с помощью градуированных пипеток вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³ вносят 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 и 8,0 см³ градуировочного раствора с массовой концентрацией сульфат-ионов 0,250 мг/см³.

Объемы растворов доводят до меток на колбах бидистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация сульфатов в полученных образцах составит соответственно 0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0; 40,0 мг/дм³.

По 5,0 см³ каждого из приготовленных образцов вносят в две сухие конические колбы вместимостью 50 см³ и добавляют по 1 капле

раствора соляной кислоты 1:1. При непрерывном перемешивании приливают в каждую колбу 5 см³ раствора осадителя и продолжают перемешивание содержимого еще 10-15 с. Через (40±5) мин 2-3 раза измеряют оптическую плотность каждого из полученных растворов при длине волны 315 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см. Среднее значение оптической плотности холостого опыта вычитают из усредненной оптической плотности растворов, содержащих сульфаты.

Градуировочные зависимости оптической плотности от концентрации сульфатов рассчитывают методом наименьших квадратов для диапазонов от 2 до 10 мг/дм³ и от 10 до 40 мг/дм³. Градуировочные зависимости устанавливают при приготовлении нового раствора осадителя, а также при замене измерительного прибора.

6.5.6.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

См. 2.5.3.

6.5.6.10. Выполнение измерений

6.5.6.10.1. Отбирают по 5,0 см³ анализируемой воды в две сухие конические колбы вместимостью 50 см³, добавляют 1 каплю раствора соляной кислоты 1:1 и перемешивают. Через 1-2 мин при непрерывном перемешивании приливают в колбы по 5 см³ раствора осадителя и продолжают перемешивание содержимого еще 10-15 с. Через (40±5) мин измеряют оптическую плотность полученных растворов при длине волны 315 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см относительно дистиллированной воды.

Если измеренное значение оптической плотности пробы превышает таковое для последней точки градуировочной зависимости, проводят повторное измерение после разбавления пробы. Для разбавления отбирают аликвоту от 5,0 до 25,0 см³ исходной воды пипеткой с одной отметкой, помещают аликвоту в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Отбираемую для разбавления аликвоту следует выбирать таким образом, чтобы массовая концентрация сульфатов в пробе после разбавления находилась в пределах от 20 до 40 мг/дм³.

Одновременно выполняют два параллельных определения сульфатов в холостой пробе, используя 5 см³ бидистиллированной воды.

6.5.6.10.2. Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм или бумажный фильтр "синяя лента".

6.5.6.10.3. Если анализируемая вода окрашена или опалесцирует (опалесценция или слабая муть может появиться при подкислении пробы), проводят измерение ее собственной оптической плотности, прибавив к 5 см³ пробы 1 каплю раствора соляной кислоты 1:1 и 5 см³ бидистиллированной воды.

Если оптическая плотность пробы, обусловленная ее окраской, превышает величину 0,2, для устранения влияния цветности воду пропускают через колонку с активным углем. Первую порцию воды, прошедшую через колонку (40-50 см³), отбрасывают.

6.5.6.11. Вычисление и оформление результатов измерений

6.5.6.11.1. Вычисляют значение оптической плотности A_x , соответствующее концентрации сульфатов в пробе воды, по формуле

$$A_x = A - A_1 - A_2, \quad (6.52)$$

где A – значение оптической плотности анализируемой пробы воды с осадителем;

A_1 – значение собственной оптической плотности пробы;

A_2 – среднее арифметическое значение оптической плотности холостой пробы.

6.5.6.11.2. По соответствующей градуировочной зависимости находят массовую концентрацию сульфатов в анализируемой пробе воды X , мг/дм³ согласно полученному значению оптической плотности A_x . Если измерение проводилось после разбавления пробы, то в полученный результат вводят соответствующую поправку.

6.5.6.11.3. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 (P = 0,95), \quad (6.53)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \cdot \sigma_r$); при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 6.5.6.12.2;

$\pm\Delta$ – границы характеристик погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации сульфатов (таблица 6.20), мг/дм³.

6.5.6.11.4. См.2.4.2.2.2.

6.5.6.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

6.5.6.12.1. Общие положения

6.5.6.12.1.1. 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).

6.5.6.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

6.5.6.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости См. 2.5.2.1.

6.5.6.12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок См. 2.5.2.5.

6.5.6.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

6.6. Хлориды

6.6.1. Общая характеристика

Хлориды относятся к главным ионам природных вод и присутствуют в водах любых типов. Содержание хлоридов в речных и озерных водах колеблется от долей миллиграмма до граммов в кубическом дециметре; в морских, океанских, некоторых подземных водах, водах соляных озер концентрации хлоридов выше – до перенасыщенных растворов и рассолов.

Основными источниками поступления хлоридов в водные объекты являются соленосные отложения, магматические породы, в состав которых входят хлорсодержащие минералы (хлорапатит, содамит и др.), вулканические выбросы, засоленные почвы, из которых они вымываются атмосферными осадками. Большие количества хлоридов попадают в воду с промышленными и хозяйственными сточными водами.

Хлориды в воде не склонны к образованию ионных пар. Они обладают высокой миграционной способностью, что обусловлено хорошей растворимостью их в воде, слабо выраженной способностью к сорбции взвесями и донными отложениями и практическим отсутствием накопления водными организмами.

Внутригодовые изменения концентрации хлоридов в поверхностных водах суши связаны, в основном, с гидрологическим режимом водных объектов.

Повышенные концентрации хлоридов ухудшают вкусовые качества воды, делаая её непригодной для питьевого водоснабжения, а также уменьшают или же полностью исключают возможность использования для технических, хозяйственных целей и орошения сельскохозяйственных территорий.

ПДК хлоридов для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 350 мг/дм^3 , рыбохозяйственного назначения – 300 мг/дм^3 .

6.6.2. Методы определения

Для определения хлоридов в настоящее время наиболее широко применяются титриметрические методы. В качестве титрантов обычно используются нитрат серебра (аргентометрия) или нитрат

ртути (II) (меркуриметрия). Второй метод более чувствителен и, несмотря на токсичность солей ртути, достаточно часто используется при определении низких концентраций хлоридов. Достоинством титриметрических методик является простота исполнения, отсутствие потребности в сложном оборудовании, в то же время они достаточно точны и селективны.

К довольно простым методам относится потенциометрическое определение хлоридов с ионселективным электродом, однако на точность и чувствительность метода в значительной степени влияет качество изготовления измерительного электрода. Следует заметить, что заявляемые изготовителями электродов минимально определяемые концентрации хлоридов реально не могут быть достигнуты. Практически все электроды можно использовать для измерения концентраций хлоридов в поверхностных водах лишь выше 10 мг/дм³. При более низких концентрациях погрешность измерений резко возрастает и данные становятся ненадежными.

В настоящем руководстве приводятся как титриметрические, так и потенциометрические методы определения хлоридов.

Для определения очень низких концентраций хлоридов (от 0,3 мг/дм³) предложен фотометрический метод, основанный на обесцвечивании хлоридами комплекса ртути (II) с дифенилкарбазоном [3], однако определять столь низкие концентрации хлоридов требуется редко, как правило, чувствительность меркуриметрического метода бывает достаточной для анализа поверхностных вод суши, поэтому фотометрический метод здесь не приводится.

Для определения хлоридов в воде также можно использовать методы ионной хроматографии и капиллярного электрофореза, которые позволяют определять хлориды с высокой чувствительностью и одновременно с рядом других анионов. Целесообразность применения этих методов зависит, прежде всего, от объема работ, выполняемых лабораторией, а также от наличия помещений для установки приборов и квалифицированного персонала.

6.6.3. РД 52.24.402. Массовая концентрация хлоридов в водах. Методика выполнения измерений меркуриметрическим методом

6.6.3.1. Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации хлоридов в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод в диапазоне от 1 до 50 мг/дм³ меркуриметрическим методом. Допускается анализ проб воды с массовой концентрацией хлоридов, превышающей 50 мг/дм³ при использовании уменьшенной аликвоты пробы.

6.6.3.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

6.6.3.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 6.21.

Таблица 6.21

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации хлоридов 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) $\pm \Delta_s$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 1,0 до 50,0 включ.	$0,02+0,010 \cdot X$	$0,09+0,031 \cdot X$	$0,03+0,017 \cdot X$	$0,17+0,064 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией хлоридов свыше 50 мг/дм³ при уменьшении объема анализируемой пробы погрешность измерения не превышает величины, рассчитанной по зависимости, приведенной в таблице 6.21.

Предел обнаружения хлоридов меркуриметрическим методом 0,2 мг/дм³.

6.6.3.2.2. См. 4.2.2.2.2.

6.6.3.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

6.6.3.3.1. Средства измерений и вспомогательные устройства

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

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

6.6.3.3.1.3. Государственный стандартный образец состава водных растворов хлорид-ионов ГСО 7478-98.

6.6.3.3.1.4. Колбы мерные не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 1 шт.; 200 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

6.6.3.3.1.5. Микробюретки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29251-91 вместимостью 5 см³ – 2 шт.

6.6.3.3.1.6. Пипетки градуированные не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 4 шт.; 2 см³ – 2 шт.; 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.

6.6.3.3.1.7. Пипетки с одной отметкой не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 20 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 2 шт.

6.6.3.3.1.8. Цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

6.6.3.3.1.9. Колбы конические по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 см³ – 3 шт.; 500 см³ – 3 шт.

6.6.3.3.1.10. Стаканы химические по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 см³ – 3 шт.; 1 дм³ – 1 шт.

6.6.3.3.1.11. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром: 56 мм – 1 шт.; 75 мм – 3 шт.

6.6.3.3.1.12. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

6.6.3.3.1.13. Чашки выпарительные фарфоровые по ГОСТ 9147-80 вместимостью: 100 см³ – 6 шт.; 150 см³ – 6 шт.; 250 см³ – 6 шт.

6.6.3.3.1.14. Капельницы по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

6.6.3.3.1.15. Стекло часовое диаметром 5-7 см – 1 шт.

6.6.3.3.1.16. Колонка хроматографическая диаметром 1,5-2,0 см и длиной 25-30 см.

6.6.3.3.1.17. Эксикатор по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

6.6.3.3.1.18. Палочки стеклянные – 6 шт.

6.6.3.3.1.19. Шпатель.

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

6.6.3.3.1.21. Бани водяные.

6.6.3.3.1.22. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 6.6.3.3.1.

6.6.3.3.2. Реактивы и материалы

6.6.3.3.2.1. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, х.ч.

6.6.3.3.2.2. Ртуть (II) азотнокислая 1-водная (нитрат ртути) по ГОСТ 4520-78, ч.д.а.

6.6.3.3.2.3. Серебро азотнокислое (нитрат серебра) по ГОСТ 1277-75, ч.д.а.

6.6.3.3.2.4. Дифенилкарбазон по ТУ 6-09-5215-85, ч.д.а.

6.6.3.3.2.5 Бромфеноловый синий, индикатор по ТУ 6-09-4530-77, ч.д.а.

6.6.3.3.2.6. Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 4461-77, х.ч.

6.6.3.3.2.7. Кислота азотная, стандарт-титр 0,1 моль/дм³ по ТУ 6-09-2540-72.

6.6.3.3.2.8. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

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

6.6.3.3.2.10. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-87.

6.6.3.3.2.11. Водорода пероксид по ГОСТ 10929-76, ч.д.а.

6.6.3.3.2.12. Квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329-77, ч.д.а., и аммиак водный по ГОСТ 3760-79, ч.д.а., или уголь активный.

6.6.3.3.2.13. Хлорид кальция безводный по ТУ 6-09-4711-81, ч. (для эксикатора).

6.6.3.3.2.14. Универсальная индикаторная бумага (рН 1-10) по ТУ 6-09-1181-76.

6.6.3.3.2.15. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

6.6.3.3.2.16. Вода бидистиллированная.

6.6.3.3.2.17. Фильтры мембранные "Владипор МФАС-ОС-2", 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

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

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 6.6.3.3.2.

6.6.3.4. Метод измерений

Определение хлоридов меркуриметрическим методом основано на образовании малодиссоциированного соединения хлорида ртути (II) при прибавлении раствора нитрата ртути к анализируемой воде. Избыток ионов ртути после связывания хлоридов вступает в реакцию с дифенилкарбазоном, в результате чего образуется окрашенное в фиолетовый цвет соединение. Для количественного протекания реакции необходимо поддерживать значение pH пробы в пределах от 3 до 3,5, что достигается применением индикатора бромфенолового синего.

6.6.3.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

6.6.3.5.2. По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении определений, относятся к 1, 2, 3, 4 классам опасности по ГОСТ 12.1.007-76.

6.6.3.5.3. См. 4.2.2.5.3.

6.6.3.5.4. Сливы растворов, содержащих соли ртути, запрещается выливать в канализацию. Их собирают в специальную тару и утилизируют в соответствии с действующими правилами.

6.6.3.5.5. См. 5.2.2.5.5.

6.6.3.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, освоившие методику.

6.6.3.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

6.6.3.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы помещают в стеклянную или полиэтиленовую посуду.

Перед определением пробу фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в дистиллированной воде. Допустимо использование промытых дистиллированной водой бумажных фильтров "синяя лента". При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата следует отбросить.

Хлориды являются одним из наиболее устойчивых компонентов, поэтому их определение можно проводить после выполнения анализа менее устойчивых соединений. Пробы не консервируют, хранят при комнатной температуре.

6.6.3.9. Подготовка к выполнению измерений

6.6.3.9.1. Приготовление растворов и реактивов

6.6.3.9.1.1. Раствор нитрата ртути с молярной концентрацией КВЭ 0,0050 моль/дм³

0,86 г нитрата ртути помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, растворяют в 100 см³ бидистиллированной воды, содержащей 2,0-2,5 см³ концентрированной азотной кислоты, доводят бидистиллированной водой до метки и перемешивают. Хранят раствор в плотно закрытой склянке из темного стекла.

Точную концентрацию раствора определяют титрованием аттестованного раствора хлорида натрия (6.6.3.9.3) не реже 1 раза в месяц.

6.6.3.9.1.2. Аттестованный раствор с массовой концентрацией хлорид-ионов 0,500 мг/см³ (0,0141 моль/дм³)

Аттестованный раствор готовят из ГСО с содержанием хлорид-ионов 10,0 мг/см³.

Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают 5,00 см³ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Доводят объем в колбе до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Если концентрация хлорид-ионов в ГСО не равна точно 10,0 мг/см³, рассчитывают массовую и молярную концентрацию хлоридов в аттестованном растворе соответственно концентрации конкретного экземпляра ГСО. При хранении в плотно закрытой посуде раствор устойчив не менее 3 мес.

При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор хлорид-ионов, приготовленный из хлорида натрия. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении Д.

6.6.3.9.1.3. Раствор смешанного индикатора

0,5 г дифенилкарбазона и 0,05 г бромфенолового синего растворяют в 100 см³ этилового спирта. Нерастворившийся осадок отфильтровывают через фильтр "белая лента". Раствор хранят в темной склянке в холодильнике в течение месяца.

6.6.3.9.1.4. Раствор азотной кислоты, 0,5 моль/дм³

При приготовлении раствора из стандарт-титра содержимое ампулы растворяют в бидистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 200 см³, доводят объем до метки и перемешивают.

При отсутствии стандарт-титра 6,7 см³ концентрированной азотной кислоты растворяют в бидистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 200 см³, доводят объем до метки и перемешивают. Раствор устойчив.

6.6.3.9.1.5. Раствор азотной кислоты, 0,05 моль/дм³

50 см³ раствора азотной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/дм³ разбавляют в мерной колбе до 500 см³ бидистиллированной водой. Раствор устойчив.

6.6.3.9.1.6. Раствор азотной кислоты 1:2

50 см³ концентрированной азотной кислоты смешивают со 100 см³ дистиллированной воды.

6.6.3.9.1.7. Раствор соляной кислоты, 4 моль/дм³

170 см³ концентрированной соляной кислоты растворяют в 330 см³ дистиллированной воды.

6.6.3.9.1.8. Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм³

20 г гидроксида натрия растворяют в 500 см³ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде.

6.6.3.9.1.9. Раствор гидроксида натрия, 0,4 %-ный

2 г гидроксида натрия растворяют в 500 см³ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде. Раствор устойчив.

6.6.3.9.1.10. Раствор нитрата серебра, 10 %-ный

10 г нитрата серебра растворяют в 90 см³ дистиллированной воды и прибавляют 1-2 капли концентрированной азотной кислоты. При появлении мути раствор отстаивают не менее суток, затем декантируют прозрачную жидкость. Хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла. Раствор устойчив.

6.6.3.9.1.11. Суспензия гидроксида алюминия

Приготовление суспензии гидроксида алюминия приведено в приложении Ж.

6.6.3.9.1.12. Активный уголь

Подготовка к работе и регенерация активного угля описаны в приложении Ж.

Перед использованием очищенный уголь промывают бидистиллированной водой; промывная вода не должна давать положительной реакции на хлориды (проба с 10 %-ным раствором нитрата серебра).

6.6.3.9.1.13. Проверка чистоты бидистиллированной воды

100 см³ бидистиллированной воды помещают в чистую фарфоровую чашку вместимостью 250 см³, добавляют несколько капель раствора гидроксида натрия, 1 моль/дм³, (до рН около 8 по универсальной индикаторной бумаге), упаривают на водяной бане и определяют содержание хлоридов в соответствии с разделом 6.6.3.10.

Если переход желтой окраски к фиолетовой происходит при прибавлении 1-2 капель раствора нитрата ртути, бидистиллированная вода и реактивы являются чистыми и могут использоваться для выполнения измерений. В противном случае следует провести дополнительную очистку воды. Допустимо вместо бидистиллированной воды использовать дистиллированную воду, если при выполнении аналогичной проверки будут получены такие же результаты.

6.6.3.9.2. Подготовка посуды

Посуду, используемую для приготовления растворов и выполнения измерений массовой концентрации хлоридов в пробах воды, промывают раствором азотной кислоты 1:2, затем отмывают водопроводной водой и ополаскивают дистиллированной и бидистиллированной водой. Раствор кислоты используют многократно.

6.6.3.9.3. *Определение точной концентрации раствора нитрата ртути*

Для определения точной концентрации раствора нитрата ртути в фарфоровую чашку вместимостью 100 см³ вносят 1,00 см³ аттестованного раствора хлорид-ионов с массовой концентрацией 0,500 мг/см³ (0,0141 моль/дм³), добавляют 0,5 см³ раствора азотной кислоты с концентрацией 0,05 моль/дм³, 2 см³ этилового спирта и 4-5 капель смешанного индикатора. Титруют пробу раствором нитрата ртути из микробюретки, тщательно перемешивая раствор стеклянной палочкой или покачивая чашку круговыми движениями, до перехода окраски из жёлтой в фиолетовую. Титрование повторяют и при

отсутствии расхождения в объёмах раствора нитрата ртути более 0,02 см³ за результат принимают среднюю величину. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на 0,02 см³.

Молярную концентрацию КВЭ нитрата ртути в растворе находят по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}, \quad (6.54)$$

где C_1 – молярная концентрация аттестованного раствора хлорид-ионов, моль/дм³;

C_2 – молярная концентрация раствора нитрата ртути, моль/дм³ КВЭ;

V_1 – объём аттестованного раствора хлорид-ионов, см³;

V_2 – объём раствора нитрата ртути, пошедший на титрование аттестованного раствора хлорид-ионов, см³.

6.6.3.10. Выполнение измерений

Перед выполнением измерений массовой концентрации хлоридов в пробе воды неизвестного состава следует провести ориентировочную оценку их содержания в соответствии с приложением Н.

6.6.3.10.1. Выполнение измерений при отсутствии мешающих влияний

Объём анализируемой аликвоты пробы (100-150 см³ или меньше) выбирают таким образом, чтобы в ней содержалось не менее 0,1 мг и не более 0,6 мг хлоридов. Рекомендуемые объёмы проб воды для выполнения измерений массовой концентрации хлоридов приведены в таблице 6.22.

Пробу отмеривают пипеткой (объём 150 см³ отмеривают пипетками вместимостью 50 и 100 см³) и помещают в фарфоровую чашку соответствующей вместимости. При анализе маломинерализованных проб с величиной рН ниже 7 добавляют несколько капель раствора гидроксида натрия 1 моль/дм³ до значения рН 7-8 по универсальной индикаторной бумаге (избытка гидроксида натрия следует избегать!). Выпаривают пробу досуха на водяной бане, периодически помешивая круговыми движениями. Снимают чашку с бани, добавляют 1 см³ раствора азотной кислоты 0,05 моль/дм³ и растворяют осадок при перемешивании стеклянной палочкой или осторожно и медленно пока-

чивая чашку так, чтобы раствор кислоты смочил стенки чашки примерно на 1/3 высоты. После охлаждения добавляют в чашку 2 см³ этилового спирта и 4-5 капель смешанного индикатора.

Таблица 6.22

Рекомендуемые объемы проб воды в зависимости от концентрации хлоридов

Диапазон измеряемых концентраций хлоридов, мг/дм ³	От 1 до 6	От 5 до 12	От 10 до 24	От 20 до 50
Рекомендуемый объем пробы, см ³	Не менее 100	50	25	10

Если после добавления индикатора раствор приобретает голубую (светло-синюю) окраску ($\text{pH} > 4,4$), добавляют по каплям тот же раствор азотной кислоты до перехода окраски в желтую. Если после добавления индикатора раствор приобретает темно-синюю или синефиолетовую окраску, строго по каплям добавляют раствор азотной кислоты с концентрацией 0,5 моль/дм³ при перемешивании после добавления каждой капли до тех пор, пока цвет раствора не станет светло-синим или голубым, после чего добавляют раствор кислоты 0,05 моль/дм³ до перехода окраски в желтую. Прибавление растворов азотной кислоты следует вести медленно, тщательно перемешивая пробу. По мере растворения отложившихся на стенках чашки карбонатов, раствор вновь будет приобретать голубую окраску или на стенках будет появляться голубой ореол. В этом случае следует по каплям добавлять еще раствор кислоты, тщательно обмывая стенки чашки палочкой или осторожно покачивая чашку круговыми движениями до прекращения появления голубой окраски. Если случайно добавлена лишняя капля раствора азотной кислоты, так что голубая окраска при перемешивании не возвращается ($\text{pH} < 3,6$), добавляют по каплям раствор гидроксида натрия (0,4 %-ный) до перехода окраски из желтой в голубую, а затем по каплям раствор азотной кислоты 0,05 моль/дм³ до возвращения желтой окраски.

После этого добавляют еще 0,5 см³ раствора азотной кислоты 0,05 моль/дм³ и проводят титрование пробы раствором нитрата ртути из микробюретки, тщательно перемешивая раствор стеклянной палочкой или осторожно покачивая чашку круговыми движениями так, чтобы омывать стенки чашки, до перехода окраски из желтой в фиолетовую (грязно-фиолетовую). После первого появления фиолетового оттенка титрование следует вести медленно, по каплям, омывая стенки чашки после каждой капли, до тех пор, пока фиолетовая окраска перестанет исчезать.

6.6.3.10.2. Устранение мешающих влияний

6.6.3.10.2.1. Если анализируемая проба имеет высокую цветность, мешающую выполнению титрования, окраску воды можно устранить одним из следующих способов:

а) анализируемую воду медленно пропускают через колонку с активным углем, при этом первые 50 см³ воды, прошедшие через колонку, следует отбросить;

б) 200-250 см³ анализируемой воды помещают в коническую колбу вместимостью 500 см³, приливают 6-8 см³ суспензии гидроксида алюминия и встряхивают до обесцвечивания жидкости. Дают пробе отстояться несколько минут и фильтруют через бумажный фильтр "белая лента", промытый дистиллированной водой. Первую порцию фильтрата следует отбросить.

6.6.3.10.2.2. Выполнению измерений массовой концентрации хлоридов мешают сульфиды, сульфиты, цианиды, тиоцианаты, в концентрациях выше 2 мг/дм³, маловероятных для природных и очищенных сточных вод. При необходимости влияние сульфидов, сульфитов, цианидов устраняют, прибавляя к отмеренной для анализа слабощелочной пробе перед упариванием 1 см³ пероксида водорода.

6.6.3.10.2.3. Бромиды и иодиды титруются вместе с хлоридами в эквимольных соотношениях. При анализе природных вод, содержащих бромиды и иодиды в концентрациях намного ниже, чем концентрация хлоридов, их влиянием можно пренебречь.

6.6.3.10.2.4. Выполнению измерений массовой концентрации хлоридов мешают железо, медь, цинк, марганец при содержании в анализируемой аликвоте пробы более 1 мг и хром (VI) при содержании в анализируемой аликвоте пробы более 0,2 мг. При достаточно высоком содержании хлоридов для устранения влияния металлов следует уменьшить объем аликвоты так, чтобы содержание металлов стало ниже указанных значений. Присутствие высоких концентраций металлов в пробах с низкой концентрацией хлоридов маловероятно.

6.6.3.11. Вычисление и оформление результатов измерений

6.6.3.11.1. Массовую концентрацию хлоридов в анализируемой воде находят по формуле

$$X = \frac{M \cdot V \cdot C \cdot 1000}{V_1}, \quad (6.55)$$

где X – массовая концентрация хлоридов в воде, мг/дм³;

M – молярная масса хлорид-иона, г/моль (35,45);

V – объём раствора нитрата ртути, израсходованный на титрование анализируемой пробы, см³;

C – молярная концентрация раствора нитрата ртути, моль/дм³ КВЭ;

V_1 – объём аликвоты пробы воды, взятый для анализа, см³.

Если для устранения цветности использовали суспензию гидроксида алюминия, то в полученный результат следует ввести поправку на разбавление – умножить результат на коэффициент 1,03.

6.6.3.11.2. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (6.56)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации хлоридов (таблица 6.21).

6.6.3.11.3. См. 2.4.2.2.2.

6.6.3.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

6.6.3.12.1. Общие положения

6.6.3.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

6.6.3.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

6.6.3.12.2. *Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок*

См. 2.5.2.5.

6.6.3.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

6.6.4. РД 52.24.407. Массовая концентрация хлоридов в водах. Методика выполнения измерений аргентометрическим методом

6.6.4.1. Область применения

6.6.4.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации хлоридов в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 10,0 до 250,0 мг/дм³ аргентометрическим методом. Допускается выполнение измерений массовой концентрации хлоридов, превышающей 250,0 мг/дм³, при использовании уменьшенной аликвоты пробы.

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

6.6.4.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

6.6.4.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 6.23.

Таблица 6.23

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности Р = 0,95

Диапазон измерений массовой концентрации хлоридов X, мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_B , мг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 10,0 до 250,0 включ.	$0,6+0,004 \cdot X$	$0,6+0,011 \cdot X$	$0,6+0,011 \cdot X$	$1,4+0,030 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией хлоридов свыше 250 мг/дм³ при уменьшении объема аликвоты анали-

зируемой пробы погрешность измерения не превышает величины, рассчитанной по зависимости, приведенной в таблице 6.23.

Предел обнаружения хлоридов argentометрическим методом 2 мг/дм³.

6.6.4.2.2. См. 4.2.2.2.2.

6.6.4.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

6.6.4.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

6.6.4.3.1.3. Государственный стандартный образец состава водных растворов хлорид-ионов ГСО 7478-98 (далее – ГСО).

6.6.4.3.1.4. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

6.6.4.3.1.5. Бюретки 2-го класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью 25 см³ – 2 шт.

6.6.4.3.1.6. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 3 шт.; 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 1 шт.

6.6.4.3.1.7. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 2 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 2 шт.

6.6.4.3.1.8. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

6.6.4.3.1.9. Пробирка коническая исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 1 шт.

6.6.4.3.1.10. Пробирки исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 с притертой стеклянной или пластиковой пробкой вместимостью 10 см³ – 3 шт.

6.6.4.3.1.11. Колбы конические Кн, исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 см³ – 6 шт.; 500 см³ – 2 шт.

6.6.4.3.1.12. Стаканы В-1, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 см³ – 2 шт.; 600 см³ – 2 шт.; 1 дм³ – 1 шт.

6.6.4.3.1.13. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром: 56 мм – 1 шт.; 75 мм – 2 шт.

6.6.4.3.1.14. Стаканчики для взвешивания (бюксы) 19/9 и 24/10 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

6.6.4.3.1.15. Чашка выпарительная № 3 по ГОСТ 9147-80.

6.6.4.3.1.16. Капельница исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 25-50 см³.

6.6.4.3.1.17. Стекло часовое диаметром 5-7 см.

6.6.4.3.1.18. Колонка хроматографическая диаметром 1,5-2,0 см и длиной 25-30 см.

6.6.4.3.1.19. Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

6.6.4.3.1.20. Палочка стеклянная.

6.6.4.3.1.21. Склянки для хранения проб и растворов из светлого и темного стекла вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³ с притертыми или пластиковыми пробками.

6.6.4.3.1.22. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов с завинчивающимися пробками вместимостью 250 см³, 500 см³.

6.6.4.3.1.23. Трубка из силиконовой резины или полихлорвиниловая диаметром 5-6 мм.

6.6.4.3.1.24. Шкаф сушильный общелабораторного назначения с диапазоном температур до 300 °С.

6.6.4.3.1.25. Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

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

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 6.6.4.3.1.

6.6.4.3.2. Реактивы и материалы

6.6.4.3.2.1. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, х.ч. (при отсутствии ГСО).

6.6.4.3.2.2. Серебро азотнокислое (нитрат серебра) по ГОСТ 1277-75, ч.д.а.

6.6.4.3.2.3. Калий хромовокислый (хромат калия) по ГОСТ 4459-75, ч.д.а.

6.6.4.3.2.4. Кислота азотная по ГОСТ 4461-77, ч.д.а.

6.6.4.3.2.5. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

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

6.6.4.3.2.7. Водорода пероксид по ГОСТ 10929-76, ч.д.а.

6.6.4.3.2.8. Квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329-77, ч.д.а., и аммиак водный по ГОСТ 3760-79, ч.д.а. или уголь активный.

6.6.4.3.2.9. Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч.

6.6.4.3.2.10. Универсальная индикаторная бумага (рН 1-10) по ТУ 6-09-1181-76.

6.6.4.3.2.11. Фильтры мембранные "Владипор МФАС-ОС-2", 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

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

6.6.4.3.2.13. 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 6.6.4.3.2.

6.6.4.4. Метод измерения

Выполнение измерений массовой концентрации хлоридов основано на образовании трудно растворимого осадка хлорида серебра при прибавлении раствора нитрата серебра к анализируемой воде. После полного осаждения хлоридов избыток ионов серебра реагирует с индикатором – хроматом калия – с образованием красновато-оранжевого осадка хромата серебра. Титрование следует проводить в среде близкой к нейтральной (рН 6-9), поскольку в более кислой среде не образуется хромат серебра, а в более щелочной среде возможно образование оксида серебра (Ag_2O) или увеличение мешающего влияния сопутствующих веществ.

6.6.4.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.6.4.5.1. См. 6.6.3.5.1.

6.6.4.5.2. См. 5.3.3.3.2.

6.6.4.5.3. См. 4.2.2.5.3.

6.6.4.5.4. См. 5.2.2.5.5.

6.6.4.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, освоившие методику.

6.6.4.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

6.6.4.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы помещают в стеклянную или полиэтиленовую (полипропиленовую) посуду.

Мутную пробу перед выполнением измерений фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в дистиллированной воде. Допустимо использование промытых дистиллированной водой бумажных фильтров "синяя лента". При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата следует отбросить.

Хлориды являются одним из наиболее устойчивых компонентов, поэтому выполнение измерений их концентрации можно проводить после выполнения измерений менее устойчивых соединений. Пробы не консервируют, хранят при комнатной температуре.

6.6.4.9. Подготовка к выполнению измерений

6.6.4.9.1. Приготовление растворов и реактивов

6.6.4.9.1.1. Раствор нитрата серебра с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³

В мерной колбе вместимостью 1000 см³ растворяют 3,40 г нитрата серебра в дистиллированной воде, доводят до метки и перемешивают. При наличии мути раствор отстаивают в течение нескольких дней и затем сифонируют прозрачную жидкость. Хранят в склянке из тёмного стекла.

Точную молярную концентрацию раствора определяют титрованием аттестованного раствора хлорида натрия не реже 1 раза в месяц.

6.6.4.9.1.2. Раствор нитрата серебра с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³

В мерной колбе вместимостью 1000 см³ растворяют 8,49 г нитрата серебра в дистиллированной воде, доводят до метки и перемешивают. При наличии мути раствор отстаивают в течение нескольких дней и затем сифонируют прозрачную жидкость. Хранят в склянке из тёмного стекла.

Точную молярную концентрацию раствора определяют титрованием аттестованного раствора хлорида натрия не реже 1 раза в месяц.

6.6.4.9.1.3. Аттестованный раствор с молярной концентрацией хлоридов 0,0141 моль/дм³ и массовой концентрацией 0,500 мг/см³

Аттестованный раствор готовят из ГСО с содержанием хлорид-ионов 10,0 мг/см³.

Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают 5,0 см³ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Если концентрация хлорид-ионов в ГСО не равна точно 10,0 мг/см³, рассчитывают молярную и массовую концентрацию хлоридов в аттестованном растворе соответственно концентрации конкретного экземпляра ГСО. При хранении в плотно закрытой посуде раствор устойчив не менее 3 мес.

При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор хлоридов, приготовленный из хлорида натрия. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении Д.

6.6.4.9.1.4. Раствор хромата калия, 10 %-ный

В 100 см³ дистиллированной воды растворяют 25 г хромата калия (K₂CrO₄), добавляют для удаления хлоридов по каплям 10 %-ный раствор нитрата серебра до появления слабого красновато-оранжевого осадка, дают отстояться в течение суток и затем фильтруют через фильтр "белая лента". К фильтрату добавляют 150 см³ дистиллированной воды и перемешивают. Хранят в склянке из тёмного стекла 3 мес.

6.6.4.9.1.5. Раствор нитрата серебра, 10 %-ный

См. 6.6.3.9.1.10.

6.6.4.9.1.6. Раствор азотной кислоты, 0,1 моль/дм³

В 500 см³ дистиллированной воды растворяют 3,5 см³ концентрированной азотной кислоты. Раствор устойчив.

6.6.4.9.1.7. Раствор азотной кислоты, 2 моль/дм³

В 215 см³ дистиллированной воды растворяют 35 см³ концентрированной азотной кислоты. Раствор устойчив.

6.6.4.9.1.8. Раствор соляной кислоты, 4 моль/дм³

См. 6.6.3.9.1.7.

6.6.4.9.1.9. Раствор гидроксида натрия, 0,4 %-ный

См. 6.6.3.9.1.9.

6.6.4.9.1.10. Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм³

См. 6.6.3.9.1.8.

6.6.4.9.1.11. Суспензия гидроксида алюминия

Приготовление суспензии гидроксида алюминия приведено в приложении Ж.

6.6.4.9.1.12. Активный уголь

Подготовку к работе и регенерацию активного угля осуществляют в соответствии с приложением Ж.

6.6.4.9.2. Установление точной молярной концентрации растворов нитрата серебра

6.6.4.9.2.1. Для установления точной молярной концентрации раствора нитрата серебра, 0,05 моль/дм³, в коническую колбу вместимостью 250 см³ с помощью пипетки с одной отметкой помещают 25,0 см³ аттестованного раствора хлоридов с молярной концентрацией 0,0141 моль/дм³, добавляют 75 см³ дистиллированной воды и 1 см³ раствора хромата калия.

Раствор в колбе перемешивают и титруют раствором нитрата серебра с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³ до появления красновато-оранжевого осадка.

Титрование повторяют и, при отсутствии расхождения в объёмах раствора нитрата серебра более 0,05 см³, за результат принимают среднюю величину. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на 0,05 см³. Одновременно выполняют холостое определение, используя для титрования 100 см³ дистиллированной воды.

Если для установления точной молярной концентрации раствора нитрата серебра используют аттестованный раствор хлоридов с молярной концентрацией 0,0500 моль/дм³ (см. приложение Д), в колбу помещают 10,0 см³ аттестованного раствора хлоридов с помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 10 см³, добавляют 90 см³ дистиллированной воды и 1 см³ раствора хромата калия.

6.6.4.9.2.2. Для установления точной молярной концентрации раствора нитрата серебра, 0,02 моль/дм³, в коническую колбу вместимостью 250 см³ с помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 10 см³ помещают 10,0 см³ аттестованного раствора хлоридов с моляр-

ной концентрацией 0,0141 моль/дм³, добавляют 90 см³ дистиллированной воды и 1 см³ раствора хромата калия.

Раствор в колбе перемешивают и титруют раствором нитрата серебра с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³ до появления красновато-оранжевого осадка. Титрование повторяют и, при отсутствии расхождения в объёмах раствора AgNO₃ более 0,05 см³, за результат принимают среднюю величину. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на 0,05 см³. Одновременно выполняют холостое определение, используя для титрования 100 см³ дистиллированной воды.

Если для установления точной молярной концентрации раствора нитрата серебра используют аттестованный раствор хлоридов с молярной концентрацией 0,0500 моль/дм³ (см. приложение Д), в колбу помещают 5,0 см³ аттестованного раствора хлоридов с помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см³, добавляют 95 см³ дистиллированной воды и 1 см³ раствора хромата калия.

6.6.4.9.2.3. Молярную концентрацию раствора нитрата серебра M_2 , моль/дм³ рассчитывают по формуле

$$M_2 = \frac{M_1 \cdot V_1}{V_2 - V_{\text{хол}}}, \quad (6.57)$$

где M_1 – молярная концентрация аттестованного раствора хлоридов, моль/дм³;

V_1 – объём раствора хлоридов, см³;

V_2 – объём раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование аттестованного раствора хлоридов, см³;

$V_{\text{хол}}$ – объём раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование холостой пробы, см³.

6.6.4.10. Выполнение измерений

6.6.4.10.1. Выполнение измерений при отсутствии мешающих влияний

Перед выполнением измерений массовой концентрации хлоридов в пробе воды неизвестного состава следует провести предварительную оценку их концентрации в соответствии с приложением Н.

В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают пипеткой с одной отметкой аликвоту пробы воды, объём которой зависит от предполагаемой концентрации хлоридов. При массовой концентрации хлоридов от 10 мг/дм³ до 250 мг/дм³ рекомендуется объём аликвоты пробы 100 см³, свыше 250 до 800 мг/дм³ – 50 см³, свыше 800 мг/дм³ –

25 см³. Если объем аликвоты пробы меньше 100 см³, то ее разбавляют до 100 см³ дистиллированной водой.

Проба должна иметь величину рН 6-9, в противном случае доводят рН до этих значений с помощью раствора азотной кислоты, 0,1 моль/дм³, или 0,4 %-ного раствора гидроксида натрия по универсальной индикаторной бумаге. Добавляют 1 см³ раствора хромата калия и, при непрерывном перемешивании, медленно титруют из бюретки раствором нитрата серебра. При массовой концентрации хлоридов 50 мг/дм³ и менее для титрования используют раствор нитрата серебра с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³, более 50 мг/дм³ – 0,05 моль/дм³.

При титровании вначале появляется белый осадок хлорида серебра. При приближении к конечной точке титрования возникает оранжевая окраска, скорость исчезновения которой замедляется по мере титрования. Конец титрования определяют по исчезающей при перемешивании оранжевой окраске, появляющейся от одной капли раствора нитрата серебра. Для установления конечной точки титрования целесообразно использовать "свидетель", в качестве которого используют недотитрованную пробу приблизительно с таким же содержанием хлоридов, как и в анализируемой пробе. Титрование повторяют и, если расхождение в объемах раствора нитрата серебра не превышает 0,1 см³ при объеме нитрата серебра до 10 см³ включительно и 0,2 см³ при объеме нитрата серебра более 10 см³, за результат принимают их среднее значение. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

Одновременно с титрованием анализируемых проб для учета индикаторной ошибки выполняют титрование холостой пробы – 100 см³ дистиллированной воды; при этом содержание хлоридов в дистиллированной воде не должно превышать значений, установленных ГОСТ 6709.

Сливы растворов, содержащих соли серебра, собирают в специальную посуду, затем обрабатывают и утилизируют согласно правилам обращения с солями серебра.

6.6.4.10.2. Устранение мешающих влияний

6.6.4.10.2.1. При выполнении измерений массовой концентрации хлоридов аргентометрическим методом в природных водах мешающие влияния практически отсутствуют, за исключением цветности, обусловленной присутствием гумусовых веществ и (или) железа.

При выполнении измерений в очищенных сточных водах мешающие влияния могут также оказывать высокие концентрации сульфидов (более 1 мг/дм³), сульфитов (более 50 мг/дм³), тиосульфатов (более 100 мг/дм³), цианидов (более 1 мг/дм³), тиоцианатов (более 2 мг/дм³), аммиак (более 5 мг/дм³), карбонаты (более 100 мг/дм³), фосфаты (более 25 мг/дм³).

6.6.4.10.2.2. См. 6.6.3.10.2.1.

6.6.4.10.2.3. При необходимости мешающее влияние карбонатов и аммиака устраняют подкислением пробы до pH 6-7. Сульфиды, сульфиты, тиосульфаты, цианиды разрушают, прибавляя к отмеренной для анализа слабощелочной пробе 1 см³ пероксида водорода и оставляя на 10 мин.

Мешающее влияние перечисленных в 6.6.4.10.2.1 веществ можно также устранить разбавлением пробы, если исходная концентрация хлоридов достаточно высока.

6.6.4.10.2.4. См. 6.6.3.10.2.3.

6.6.4.11. Вычисление и оформление результатов измерений

6.6.4.11.1. Массовую концентрацию хлоридов в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{35,45 \cdot (V - V_{\text{хол}}) \cdot M \cdot 1000}{V_1}, \quad (6.58)$$

где 35,45 – масса моля хлорид-иона, г/моль;

V – объём раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование анализируемой пробы, см³;

$V_{\text{хол}}$ – объём раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование холостой пробы, см³;

M – молярная концентрация раствора нитрата серебра, моль/дм³;

V_1 – объём аликвоты пробы воды, взятый для титрования, см³.

Если для устранения цветности использовали суспензию гидроксида алюминия, то в полученный результат следует ввести поправку на разбавление – умножить результат на коэффициент 1,03.

6.6.4.11.2. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \text{ (} P = 0,95 \text{),} \quad (6.59)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \cdot \sigma_r$); при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 6.6.4.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации хлоридов (таблица 6.23).

6.6.4.11.3. См. 2.4.2.2.2.

6.6.4.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

6.6.4.12.1. Общие положения

6.6.4.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

6.6.4.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

6.6.4.12.2. *Алгоритм оперативного контроля повторяемости*
См. 2.5.2.1.

6.6.4.12.3. *Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб*

См. 2.5.2.4.

6.6.4.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

6.6.5. РД 52.24.361. Массовая концентрация хлоридов в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионселективным электродом

6.6.5.1. Область применения

6.6.5.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации хлоридов в природных и очищенных сточных водах в диапазоне от 12,0 до 355 мг/дм³ потенциометрическим методом с ионселективным электродом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией хлоридов, превышающей 355 мг/дм³, допускается выполнение измерений после разбавления пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация хлоридов в разбавленной пробе находилась в пределах указанного выше диапазона измеряемых концентраций.

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

6.6.5.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

6.6.5.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 6.24.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией хлоридов свыше 355 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения массовой концентрации хлоридов в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (6.60)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации хлоридов в разбавленной пробе, рассчитанный по уравнению таблицы 6.24;

η – степень разбавления.

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации хлоридов 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) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 12,0 до 355 включ.	$0,1+0,013 \cdot X$	$0,1+0,035 \cdot X$	$0,1+0,022 \cdot X$	$0,3+0,072 \cdot X$

Предел обнаружения хлоридов потенциометрическим методом равен 8 мг/дм³.

6.6.5.2.2. См. 4.2.2.2.2.

6.6.5.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

6.6.5.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

6.6.5.3.1.1. Ионномер любого типа или рН-метр, работающий в режиме милливольтметра, снабжённый магнитной мешалкой (например, И-500 по ТУ 4215-002-18294344-02; «Экотест-2000» по ТУ 4215-005-41541647-99 и др.).

6.6.5.3.1.2. Электрод измерительный ЭЛИС-131-Cl по ТУ 4214-015-35918409-2002, или другого типа с аналогичными характеристиками.

6.6.5.3.1.3. Электрод вспомогательный – хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ по ТУ 25.05.2181-77, с минимальной скоростью истечения раствора хлорида калия через ключ (не более 0,5 см³ в сутки) или другого типа с аналогичными характеристиками с двойным электролитическим ключом или внешним электролитическим мостиком.

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

6.6.5.3.1.5. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001, с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

6.6.5.3.1.6. Государственный стандартный образец состава раствора хлоридов ГСО 7478-98 (далее – ГСО).

6.6.5.3.1.7. Термометры по ГОСТ 29224-91, с диапазоном измерения температур от 0 °С до 50 °С с ценой деления не более 0,5 °С и от 0 °С до 150 °С с ценой деления не более 1 °С.

6.6.5.3.1.8. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770–74, вместимостью: 100 см³ – 8 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

6.6.5.3.1.9. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91, вместимостью: 1 см³ – 3 шт.; 2 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 3 шт.; 10 см³ – 1 шт.

6.6.5.3.1.10. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91, вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 2 шт.; 20 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.

6.6.5.3.1.11. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74, вместимостью: 25 см³ – 3 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.

6.6.5.3.1.12. Пробирки градуированные исполнения 1 по ГОСТ 1770–74, вместимостью 10 см³ – 3 шт.

6.6.5.3.1.13. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82, вместимостью: 50 см³ – 20 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 400 см³ – 1 шт.; 600 см³ – 1 шт.

6.6.5.3.1.14. Стаканчики для взвешивания (бюксы), СВ-34/12 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

6.6.5.3.1.15. Воронка лабораторная, тип В по ГОСТ 25336-82, диаметром: 36 мм – 1 шт.; 56 мм – 2 шт.

6.6.5.3.1.16. Чашка выпарительная № 2 по ГОСТ 9147-80.

6.6.5.3.1.17. Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

6.6.5.3.1.18. Промывалка.

6.6.5.3.1.19. Шпатель.

6.6.5.3.1.20. Посуда для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 1 дм³.

6.6.5.3.1.21. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

6.6.5.3.1.22. Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 6.6.5.3.1.

6.6.5.3.2. Реактивы и материалы

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

6.6.5.3.2.2. Калий азотнокислый (нитрат калия) по ГОСТ 4217-77, х.ч.

6.6.5.3.2.3. Кислота азотная по ГОСТ 4461-77, х.ч.

- 6.6.5.3.2.4. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.
- 6.6.5.3.2.5. Водорода пероксид по ГОСТ 10929-76, ч.д.а.
- 6.6.5.3.2.6. Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, ч.д.а.
- 6.6.5.3.2.7. Алюминий сернокислый 18-водный (сульфат алюминия) по ГОСТ 3758-75, ч.д.а. или квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329-77, ч.д.а.
- 6.6.5.3.2.8. Барий хлорид 2-водный (хлорид бария) по ГОСТ 4108-72, ч.д.а.
- 6.6.5.3.2.9. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
- 6.6.5.3.2.10. Универсальная индикаторная бумага (рН 1-10) по ТУ 6-09-1181-76.
- 6.6.5.3.2.11. Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-86.
- 6.6.5.3.2.12. Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.
- 6.6.5.3.2.13. Фильтровальная бумага по ГОСТ 12026-76.
- Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 6.6.5.3.2.

6.6.5.4. Метод измерения

Выполнение измерений основано на изменении потенциала ион-селективного электрода в зависимости от активности хлорид-ионов в растворе. Измерения проводят в присутствии индифферентного электролита, поддерживающего в анализируемом растворе определенное значение ионной силы, что позволяет градуировать прибор в единицах концентрации, а не активности хлорид-ионов. Концентрацию хлоридов в пробе находят по градуировочной зависимости величины электродного потенциала от значения обратного логарифма активности (концентрации) хлорид-ионов (pCl).

6.6.5.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

- 6.6.5.5.1. См. 6.6.3.5.1.
- 6.6.5.5.2. См. 5.3.3.3.2.
- 6.6.5.5.3. См. 4.2.2.5.3.

6.6.5.5.4. См. 4.1.2.5.2.

6.6.5.6. Требования к квалификации операторов

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

6.6.5.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

6.6.5.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации хлоридов производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы помещают в плотно закрывающуюся стеклянную, полиэтиленовую или полипропиленовую посуду. Мутные пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в дистиллированной воде, или бумажный фильтр "синяя лента". Первые порции фильтрата отбрасывают. Объем отбираемой пробы не менее 100 см³.

6.6.5.9. Подготовка к выполнению измерений

6.6.5.9.1. Приготовление растворов и реактивов

6.6.5.9.1.1. Раствор нитрата калия, 1 моль/дм³

Растворяют 101 г KNO₃ в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см³, доводят объем раствора до метки на колбе и перемешивают. Хранят в течение месяца.

6.6.5.9.1.2. Насыщенный раствор хлорида калия

В 140 см³ дистиллированной воды при температуре 50-60 °С растворяют 60 г хлорида калия. После охлаждения используют раствор над осадком для заполнения вспомогательного электрода.

6.6.5.9.1.3. Раствор азотной кислоты, 2 моль/дм³

В 215 см³ дистиллированной воды растворяют 35 см³ концентрированной азотной кислоты. Раствор устойчив.

6.6.5.9.1.4. Суспензия гидроксида алюминия

Приготовление суспензии гидроксида алюминия приведено в приложении Ж.

6.6.5.9.2. Приготовление градуировочных растворов

6.6.5.9.2.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией хлоридов $10,0 \text{ мг/см}^3$ (молярной концентрацией $0,2821 \text{ моль/дм}^3$) или аттестованного раствора с массовой концентрацией хлоридов $3,545 \text{ г/дм}^3$ (молярной концентрацией $0,1000 \text{ моль/дм}^3$). Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении Д.

6.6.5.9.2.2. Для приготовления градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией хлоридов $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ из ГСО отбирают $3,55 \text{ см}^3$ раствора ГСО с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 см^3 , помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Для приготовления градуировочного раствора № 1 из аттестованного раствора отбирают пипеткой с одной отметкой $10,0 \text{ см}^3$ аттестованного раствора с молярной концентрацией $0,1000 \text{ моль/дм}^3$, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают величину pCl равную 2,00.

6.6.5.9.2.3. Для приготовления градуировочного раствора № 2 с молярной концентрацией хлоридов $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ отбирают пипеткой с одной отметкой $20,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией хлоридов $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину pCl равную 2,70.

6.6.5.9.2.4. Для приготовления градуировочного раствора № 3 с молярной концентрацией хлоридов $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ отбирают пипеткой с одной отметкой $10,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией хлоридов $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину pCl равную 3,00.

6.6.5.9.2.5. Для приготовления градуировочного раствора № 4 с молярной концентрацией хлоридов $5,00 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ отбирают пипеткой с одной отметкой $5,00 \text{ см}^3$ градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией хлоридов $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$, помещают его

в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину pCl равную 3,30.

6.6.5.9.2.6. Для приготовления градуировочного раствора № 5 с молярной концентрацией хлоридов $3,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ отбирают 3,00 см³ градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией хлоридов $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ с помощью градуированной пипетки вместимостью 5 см³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину pCl равную 3,52.

6.6.5.9.2.7. Градуировочные растворы хлоридов хранят в плотно закрытых склянках при комнатной температуре не более месяца.

6.6.5.9.3. Подготовка иономера, измерительного и вспомогательного электродов к работе

6.6.5.9.3.1. Подготовку иономера, измерительного и вспомогательного электродов к работе осуществляют в соответствии с руководством по их эксплуатации или паспортом.

6.6.5.9.3.2. Для предотвращения попадания насыщенного раствора хлорида калия из вспомогательного электрода (электрода сравнения) в градуировочные растворы и пробы на электрод надевается электролитический ключ, заполненный раствором нитрата калия, который ежедневно обновляют перед началом работы, либо устанавливают вспомогательный стакан вместимостью 50 см³ с электролитическим мостиком (П-образная трубка диаметром 5-6 мм), которые также заполняют раствором нитрата калия.

Для предотвращения выливания раствора концы мостика после заполнения закрывают плотно скрученными из фильтровальной бумаги пробками. Следует следить, чтобы в мостике не было воздушных пузырей. Вспомогательный электрод и один конец мостика опускают во вспомогательный стакан, второй конец мостика (на нем делают отметку) – в стакан с анализируемой пробой. Перед тем как поместить в стакан с пробой, соответствующий отросток мостика или электролитический ключ следует тщательно ополоснуть дистиллированной водой и промокнуть фильтровальной бумагой. Выполнение измерений в пробах с низкой концентрацией хлоридов рекомендуется проводить с использованием мостика. Замена раствора нитрата калия во вспомогательном стакане проводится каждый раз перед началом работы, в мостике – раз в три-пять дней.

6.6.5.9.3.3. В перерывах между анализами вспомогательный электрод хранят в насыщенном растворе хлорида калия, электролитический мостик помещают в две пробирки с раствором нитрата калия, верх пробирок закрывают ватным тампоном. Перед помещением во вспомогательный стакан или электролитический ключ с раствором нитрата калия вспомогательный электрод тщательно ополаскивают дистиллированной водой. Раствор хлорида калия и емкость для хранения вспомогательного электрода следует держать на достаточном удалении от рабочего места (лучше на другом столе).

Измерительный электрод между измерениями следует хранить в дистиллированной воде. При длительных перерывах в работе хранить электрод в сухом виде.

6.6.5.9.4. Установление градуировочной зависимости

6.6.5.9.4.1. В чистые сухие стаканы вместимостью 50 см^3 с помощью цилиндра вместимостью 25 см^3 помещают по 25 см^3 каждого из градуировочных растворов № 1-5 и приливают к ним градуированной пипеткой по 5 см^3 раствора нитрата калия. Стаканы устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор перемешивающий элемент, измерительный электрод и вспомогательный электрод с двойным электролитическим ключом или мостик. Включают мешалку и проводят измерение потенциала в градуировочных растворах от меньшей концентрации хлоридов ($3,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) к большей ($1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³). Глубина погружения электродов и скорость перемешивания должны быть одинаковыми при всех измерениях. Показания прибора записывают после установления постоянного значения потенциала. Время его установления зависит от концентрации хлоридов в градуировочных растворах и составляет обычно от нескольких секунд до минуты. Одновременно измеряют и записывают температуру градуировочных растворов. Разница в температуре для разных градуировочных растворов не должна составлять более $1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для каждого градуировочного раствора проводят по два параллельных измерения потенциала и за результат принимают среднее арифметическое. Градуировочную зависимость рассчитывают методом наименьших квадратов в координатах: значения $p\text{Cl}$ градуировочных растворов (отрицательный логарифм молярной концентрации хлоридов $-\lg[\text{Cl}^-]$) – соответствующие им значения потенциала в милливольтках.

Градуировочную зависимость устанавливают каждый раз при выполнении измерений массовой концентрации хлоридов в пробах воды.

6.6.5.9.4.2. Если руководством по эксплуатации прибора предусмотрен иной способ установления градуировочной зависимости (градуировки), то допускается устанавливать её в соответствии с руководством по эксплуатации данного прибора. В том случае, когда градуировочную зависимость для конкретного прибора устанавливают по меньшему числу градуировочных образцов, чем предусмотрено в 6.6.5.9.4.1, после ее установления следует выполнить контроль стабильности градуировочной характеристики в соответствии с 6.6.5.9.5.

6.6.5.9.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

См. 2.5.3.

6.6.5.10. Выполнение измерений

6.6.5.10.1. Выполнение измерений при отсутствии мешающих влияний

В стакан вместимостью 50 см³ помещают 25 см³ пробы и приливают 5 см³ раствора нитрата калия. Стакан устанавливают на магнитную мешалку, погружают в анализируемую пробу перемешивающий элемент, измерительный электрод и вспомогательный электрод с двойным электролитическим ключом или мостик. Включают мешалку и проводят измерение потенциала измерительного электрода. Показания иономера записывают после установления постоянного значения потенциала.

По окончании измерения электроды отмывают дистиллированной водой. Отмывка электродов происходит достаточно быстро при её трехкратной замене. Остатки воды с поверхности электрода удаляют фильтровальной бумагой. Проводят два параллельных измерения потенциала в анализируемой пробе воды.

Температура анализируемой пробы должна быть практически одинаковой с температурой градуировочных растворов, допустимая разность составляет не более 1 °С.

6.6.5.10.2. Мешающие влияния и их устранение

6.6.5.10.2.1. Выполнению измерений массовой концентрации хлоридов с ионселективным электродом мешают сульфиды, тиосульфаты, цианиды, бромиды, иодиды. Для устранения влияния сульфид-

дов, тиосульфатов, цианидов в термостойкий стакан пипеткой прилить 100 см³ пробы, добавить раствор азотной кислоты до pH 3,5-4 по универсальной индикаторной бумаге, прилить 1 см³ пероксида водорода и кипятить 30 мин. После охлаждения перенести раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³, дважды ополоснуть стакан дистиллированной водой и поместить промывную воду в ту же колбу. Довести до метки дистиллированной водой и перемешать. Выполнить измерение концентрации хлоридов в полученном растворе согласно 6.6.5.10.1.

Если при кипячении в пробе образовался осадок, при переносе в мерную колбу ее следует фильтровать через бумажный фильтр "белая лента".

Массовые концентрации бромидов и иодидов в природных и очищенных сточных водах, как правило, намного ниже концентрации хлоридов и их влиянием можно пренебречь.

6.6.5.10.2.2. Выполнению измерений могут мешать органические вещества, сорбирующиеся на поверхности мембраны электрода и изменяющие величину его потенциала. В природных водах такими веществами могут быть гуминовые и фульвокислоты, окрашивающие воду в желтый (коричневый) цвет. Для устранения их влияния при анализе вод высокой цветности пробу обрабатывают суспензией гидроксида алюминия. Для этого к 100 см³ пробы приливают градуированной пробиркой 3 см³ суспензии, перемешивают до обесцвечивания и дают отстояться. Фильтруют пробу через бумажный фильтр «белая лента», отбрасывая первую порцию фильтрата. Далее выполняют измерения массовой концентрации хлоридов в фильтрате согласно 6.6.5.10.1.

Необходимость проведения операции по устранению мешающих влияний органических веществ оценивают по результатам оперативного контроля погрешности методом разбавления с добавкой или методом добавок при концентрации хлоридов менее 25 мг/дм³. Такой контроль необходимо проводить для каждого типа водных проб, анализируемых лабораторией.

6.6.5.11. Вычисление и оформление результатов измерений

6.6.5.11.1. Значения pCl в анализируемых пробах воды находят по градуировочной зависимости. Массовую концентрацию хлоридов X, мг/дм³, рассчитывают по следующим соотношениям

$$pCl = -\lg [Cl^-]; [Cl^-] = 10^{-pCl} \text{ моль/дм}^3;$$

$$X = 10^{-P_{Cl}} \cdot 35,45 \cdot 10^3 \text{ мг/дм}^3 \quad (6.61)$$

или находят по таблице, приведенной в приложении Р.

При использовании для выполнения измерений иономера, имеющего программу обработки данных, значение массовой концентрации хлоридов считывают непосредственно с дисплея.

Если для устранения цветности использовали суспензию гидроксида алюминия, то в полученный результат следует ввести поправку на разбавление – умножить результат на коэффициент 1,03.

6.6.5.11.2. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (6.62)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r_p ($2,77 \cdot \sigma_r$); значения σ_r приведены в таблице 6.24; при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 6.6.5.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации хлоридов (таблица 6.24).

6.6.5.11.3. См. 2.4.2.2.2.

6.6.5.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

6.6.5.12.1. Общие положения

6.6.5.12.1.1. 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).

6.6.5.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

6.6.5.12.2. *Алгоритм оперативного контроля повторяемости*
См. 2.5.2.1.

6.6.5.12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

6.6.5.12.3.1. Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если массовая концентрация хлоридов в рабочей пробе составляет 25 мг/дм^3 и более. В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно 6.6.5.12.4. Для введения добавок используют ГСО или аттестованный раствор хлоридов (приложение Д).

6.6.5.12.3.2. См. 2.5.2.4.

6.6.5.12.4. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5.

6.6.5.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

7. Металлы

7.1. Общая характеристика

В ряду компонентов химического состава поверхностных вод металлы занимают весьма важное положение. Это обусловлено их свойствами в водной среде – поливалентность, высокая реакционная способность, биологическая активность, благодаря которым металлы принимают участие практически во всех физико-химических, химических и биологических процессах, протекающих в водных объектах [33]. Вследствие этого металлы в водах представлены значительным разнообразием форм существования и миграции. Соотношение между упомянутыми формами, как правило, зависит от pH, качественного и количественного состава других неорганических и органических компонентов вод, содержания и состава взвесей, гидробиологических и некоторых других факторов. В отличие от органических загрязняющих веществ, которые со временем подвергаются химическому или биохимическому разложению вплоть до простых и безопасных неорганических соединений, металлы способны лишь перераспределяться между отдельными компонентами окружающей среды, в частности водной экосистемы (вода, взвешенные вещества, донные отложения, гидробионты).

В поверхностных водах металлы присутствуют в виде трех миграционных форм: растворенной, взвешенной и коллоидной. В каждую из перечисленных форм металлы могут входить в виде различных химических соединений. Применительно к аналитическому определению металлов в водах принято считать их растворенными формами те, которые проходят через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, взвешенными – остающиеся на упомянутом фильтре. Коллоидные формы преимущественно попадают в состав взвешенных форм, хотя некоторая часть может оказаться в составе растворенных форм. Валовое содержание металлов – это сумма растворенных и взвешенных форм.

В транспорт металлов в поверхностных водах значительный вклад вносят взвешенные формы. Миграционная способность взвешенных форм металлов определяется, главным образом, геохимическим и гранулометрическим составом взвешенного материала. Доминирующая часть соединений металлов находится в твёрдой фазе в виде включений в состав различных минералов, осажденных гидроксид-

дов, карбонатов, сульфидов и силикатов, а также в составе зоопланктона, фитопланктона, бактерий и детрита.

Коллоидные формы металлов представлены, главным образом, полигидроксидами алюминия, железа и марганца с другими включенными в их состав или сорбированными металлами. Коллоидные формы мало устойчивы и при изменении условий среды переходят в состав растворенных или взвешенных форм. В высокоцветных водах, содержащих значительные количества гумусовых веществ, возможно образование устойчивых органоминеральных коллоидов.

Разнообразие растворенных форм является результатом участия ионов металлов в конкурирующих друг с другом процессах гидролиза, гидролитической полимеризации и комплексообразования с неорганическими и органическими лигандами. Для гидробионтов наиболее токсичны растворенные и особенно свободные ионные формы металлов, поэтому в водных объектах рыбохозяйственного назначения нормируется содержание именно растворенных форм металлов. Металлы в повышенных концентрациях оказывают весьма негативное влияние не только на водные экосистемы, но и на человека, поэтому их содержание нормируется и в водах, используемых в хозяйственно-питьевых и культурно-бытовых целях. ПДК металлов для водных объектов различного назначения представлены в таблице 7.1.

При связывании ионов металлов в неорганические комплексы и комплексные соединения с высокомолекулярными органическими веществами природного происхождения (гумусовые вещества, белковоподобные соединения и др.) происходит существенное снижение токсичности металлов. С другой стороны, связывание ионов металлов в комплексы различной прочности вызывает проблемы при их определении некоторыми методами (например, фотометрическим, инверсионно-вольтамперометрическим). В этих случаях требуется предварительная обработка проб для разрушения наиболее прочных комплексов металлов.

Более подробные характеристики каждого из металлов, перечисленных в таблице 7.1, приведены ниже.

Алюминий. Алюминий является одним из наиболее распространенных элементов земной коры, где он находится преимущественно в виде алюмосиликатов. В процессе их химического выветривания образуются глины, состав которых близок к составу каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3].

Таблица 7.1

ПДК металлов в поверхностных водах суши

Металл	ПДК для водных объектов (мкг/дм ³) [10, 28]	
	хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения	рыбохозяйственного назначения
Алюминий	200	40
Бериллий	0,2*	0,3
Ванадий	100	1
Железо общее	300*	100
Кадмий	1*	5
Кобальт	100	10
Марганец	100	10
Медь	1000	1
Молибден	250*	1
Мышьяк	10	50
Никель	20	10
Ртуть	0,5	0,01
Свинец	10	6
Серебро	50*	-
Хром (III)	500	70
Хром (VI)	50	20
Цинк	1000	10

* - валовое содержание

В поверхностных водах содержание алюминия относительно невелико – от единиц до нескольких десятков микрограммов в кубическом дециметре. Природным источником поступления алюминия в водную среду являются глины и алюмосиликаты. Более существенное влияние на уровень концентраций алюминия в поверхностных водах оказывают сточные воды металлургических, керамических, текстильных предприятий, а также производств, использующих соли алюминия в технологическом процессе и для водоподготовки.

Соединения алюминия присутствуют в водах в растворённом, взвешенном и коллоидном состоянии. Алюминий способен образовывать довольно прочные комплексы с рядом неорганических и органических соединений, в частности с фторидами. Низкая миграционная способность обусловлена склонностью ионов алюминия к гидролизу при значениях pH, характерных для природной воды, в результате чего происходит осаждение гидроксида алюминия. В достаточно кислой среде (например, при закислении водоёмов) алюминий может находиться в ионной форме, наиболее токсичной для гидробионтов [3, 34].

Бериллий. Процессы химического выветривания и растворения бериллийсодержащих минералов (основные из них – берилл и бер-

трандит [35]) являются важным источником поступления бериллия в поверхностные воды суши. Использование бериллия в производстве рентгеновских трубок, неоновых осветительных приборов, в ядерной технике, авиационной промышленности и ракетостроении, в производстве специальных сплавов обуславливает поступление соединений бериллия со сточными водами предприятий. Данные по содержанию бериллия в поверхностных водах суши недостаточны, но можно предположить, что формой существования бериллия в маломинерализованных водах является его ионная форма Be^{2+} , а в минерализованных водах значительная часть бериллия существует в виде нейтральных (типа BeSO_4^0) или заряженных (BeHCO_3^+) ионных пар. Возможно также связывание бериллия в комплексы с органическими веществами вод. Повышенное содержание бериллия оказывает крайне вредное воздействие на гидробионты и человека [35]. Растворимые соединения бериллия: BeCl_2 , BeF_2 , BeSO_4 , $\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – токсичнее нерастворимых.

Ванадий. Ванадий является одним из наиболее рассеянных элементов в земной коре. Главным источником загрязнения окружающей среды токсичными соединениями ванадия является нефть и продукты ее переработки, в частности, тяжелые фракции, а также выщелачивание медно-колчеданных руд, экзогенных минералов и пород. Особенно опасный источник его поступления в поверхностные воды – сточные воды металлургических, металлообрабатывающих, нефтеперерабатывающих заводов и химических производств. В воде ванадий образует устойчивые анионные комплексы $(\text{V}_4\text{O}_{12})^{4-}$ и $(\text{V}_{10}\text{O}_{23})^{6-}$, в которых проявляет наиболее распространенные степени окисления V(V) и V(IV). Растворенные органические комплексные соединения ванадия, особенно с гумусовыми кислотами, играют существенную роль в миграции ванадия [3].

Концентрация ванадия в природных водах характеризуется относительно невысокими показателями: для незагрязненных пресных вод содержание ванадия колеблется в пределах от сотых долей до первых единиц микрограммов в кубическом дециметре.

Ванадий в незначительных количествах постоянно обнаруживается в организме животных и в растениях, где он играет роль катализатора окислительно-восстановительных процессов. В повышенных концентрациях соединения ванадия, особенно V(V), проявляют разнообразное и сильное отрицательное воздействие на гидробионты и человека [36].

Железо. Железо – один из самых распространенных элементов земной коры, что обуславливает 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 [30, 36].

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 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$; $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$; $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^+$; $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{3+}$; $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^-$ и комплексных соединений с минеральными и органическими веществами вод (преимущественно в виде комплексов с гуминовыми и фульвокислотами) [3].

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 $\text{pH} > 3$ 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 растворен-

ного 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, таниновых и фульвокислот [36].

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/дм³. 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 [3].

Кадмий. Присутствие кадмия в водной среде обусловлено его поступлением вследствие выщелачивания горных пород и почв, а также со сточными водами предприятий горнодобывающей, металлургической и химической промышленности.

В незагрязненных речных и озерных водах кадмий, как правило, присутствует в низких концентрациях – доли, редко единицы, микрограммов в кубическом дециметре.

В поверхностных водах суши соединения кадмия находятся в растворенном и взвешенном состоянии. В состав взвеси входят, как правило, сорбированные формы. В растворенном состоянии кадмий существует в основном в ионной форме, однако в водах с высоким значением pH существенная часть его может мигрировать в виде неорганических и органических комплексов. В целом комплексобразующая способность кадмия по сравнению с другими металлами невелика. В кислых водах преобладающей является наиболее токсичная ионная форма кадмия.

Повышенные концентрации кадмия оказывают выраженное токсическое воздействие на гидробионты и человека [36].

Кобальт. Соединения кобальта попадают в поверхностные воды в результате процессов выщелачивания их из медно-колчеданных и

других руд, а также изверженных пород, в которых около 90% кобальта находится в рассеянном состоянии. В результате разложения растительных и животных организмов некоторые количества кобальта поступают в воду при вымывании почв, но больше всего – со сточными водами металлургических, металлообрабатывающих и химических предприятий [3].

В незагрязненных природных водах содержание кобальта колеблется в пределах от сотых долей до первых единиц микрограммов в кубическом дециметре.

В поверхностных водах соединения кобальта находятся в растворенном и взвешенном состоянии, соотношения между которыми определяются составом вод, температурой и величиной pH. Растворенные формы кобальта представлены, в основном, свободными ионами Co^{2+} (около 10%), наиболее характерными для поверхностных вод (в отличие от Co^{3+}), карбонатными и гидрокарбонатными комплексными соединениями, так как комплексы Co(II) с органическим веществом природных вод характеризуются невысокой устойчивостью. Понижение концентрации соединений кобальта происходит в результате выпадения в осадок трудно растворимых соединений, в том числе гидроксидов, карбонатов, сульфидов, цианидов, а также в результате процессов адсорбции их минеральными взвесями, особенно глинистыми, и гидроксидом железа.

Кобальт относится к числу биологически активных металлов и всегда содержится в организмах животных и в растениях. В небольших количествах кобальт оказывает стимулирующее влияние на важнейшие физиологические процессы: интенсивность фотосинтеза, водный обмен, дыхание, активность различных ферментов. В повышенных концентрациях соединения кобальта становятся токсичными для гидробионтов и человека [36].

Марганец. Этот элемент относится к числу наиболее распространенных и в земной коре встречается преимущественно в виде соединений с кислородом. Важнейшими минералами марганца являются пиролюзит, манганит, псиломелан [30].

Естественными источниками поступления марганца в водную среду являются процессы растворения железомарганцевых руд, различных минералов, останков животных и растительных организмов, особенно сине-зеленых и диатомовых водорослей. Антропогенное загрязнение водных объектов соединениями марганца обусловлено их выносом со сточными водами предприятий горнодобывающей, металлургической, химической промышленности.

Марганец является поливалентным металлом, поэтому в водах он может присутствовать в различных степенях окисления: $Mn(II)$, $Mn(III)$, $Mn(IV)$. На состав и формы нахождения соединений марганца в водах оказывают влияние, главным образом, величина pH и Eh, а также присутствие природных комплексообразователей (гуминовых и фульвокислот), содержание растворенного кислорода, сероводорода, диоксида углерода; наличие микроорганизмов, окисляющих и восстанавливающих марганец [36].

$Mn(IV)$, точнее труднорастворимый диоксид марганца MnO_2 , является наиболее устойчивой формой марганца в водах. По этой причине взвешенные формы марганца являются доминирующими. Соединения марганца с более высокой степенью окисления в водной среде неустойчивы и, как правило, не встречаются.

Растворенные формы марганца в воде представлены соединениями $Mn(II)$ – гидратированными катионами, а также комплексами с органическими и неорганическими лигандами. В окрашенных поверхностных водах преобладают комплексы с гумусовыми веществами. Хотя прочность комплексов марганца с гуминовыми и фульвокислотами невелика (по сравнению с другими металлами), они замедляют окисление $Mn(II)$ и способствуют поддержанию его в растворенном состоянии. Фульвокислоты, кроме того, способны восстанавливать $Mn(IV)$ до $Mn(II)$, в их присутствии облегчается растворение природных минералов, в частности, пиролюзита. В природных водах, где содержание органического вещества незначительно, растворенный марганец может существовать в заметных количествах лишь при недостатке кислорода и пониженном значении pH [36].

Марганец принадлежит к числу важных питательных элементов для растений и животных, он принимает участие в процессах фотосинтеза, в реакциях фотолиза воды и выделения кислорода, является активатором энзимных систем. Концентрация марганца в речных водах подвержена сезонным колебаниям в пределах от единиц до сотен микрограммов в кубическом дециметре [3].

Высокие концентрации растворенного марганца оказывают вредное воздействие на живые организмы.

Медь. Медь относится к распространенным элементам земной коры и входит в состав большого числа минералов. Наиболее распространенными из них являются халькопирит $CuFeS_2$, халькозин (медный блеск) Cu_2S , ковеллин CuS , малахит $Cu_2(OH)_2CO_3$ [30, 36].

Основным природным источником поступления меди в поверхностные воды являются процессы химического выветривания горных пород и минералов, сопровождающиеся их растворением.

Антропогенное загрязнение водных объектов соединениями меди обусловлено выносом их со сточными водами многих отраслей промышленности, прежде всего горнодобывающих (рудобогатительных), металлургических, химических предприятий. Значительные количества меди могут поступать с сельскохозяйственных угодий, особенно в районах развитого садоводства и виноградарства.

Соединения меди могут присутствовать в водах в растворённой и взвешенной формах. Соотношение между ними в значительной степени определяется величиной pH и составом воды. Растворённые формы меди могут быть представлены как гидратированными ионами и гидроксокомплексами типа $[\text{CuOH}]^+$, $[\text{Cu}(\text{OH})_2]^0$, $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$ так и комплексными соединениями с минеральными и органическими веществами вод (преимущественно комплексными соединениями с гуминовыми и фульвокислотами). Для меди характерна очень высокая степень (до 90 %) закомплексованности гуминовыми и фульвокислотами, поэтому в гумифицированных водах значительная часть ее находится в растворенной форме. Хотя для меди возможны две степени окисления – Cu(I) и Cu(II), в условиях природных вод существуют преимущественно соединения Cu(II); Cu(I) может иногда обнаруживаться лишь в виде нерастворимых прочных соединений, например Cu_2S [36].

В малозагрязненных поверхностных водах суши концентрация растворенных форм меди составляет менее 10 мкг/дм^3 . Более высокие концентрации растворенных форм можно обнаружить в районах залегания соответствующих руд и при наличии в воде значительного количества гуминовых и фульвокислот.

Медь относится к числу активных микроэлементов. Она входит в состав некоторых важных ферментов, участвующих в процессах фотосинтеза и метаболизма различных организмов, включая человека. Однако повышенное содержание меди в воде оказывает токсическое воздействие на гидробионты и человека [3].

Молибден. Естественным источником поступления молибдена в водную среду является процесс выщелачивания соединений молибдена из минералов. В поверхностных водах суши соединения молибдена находятся в растворенном состоянии, главным образом, в виде аниона MoO_4^{2-} , хотя часть его может быть связана в высокомолекулярные комплексы [36].

Антропогенное загрязнение водных объектов соединениями молибдена обусловлено их выносом со сточными водами обогатительных фабрик, предприятий цветной металлургии.

В незагрязненных речных водах молибден находится в субмикрограммовых концентрациях. Повышенные концентрации молибдена оказывают токсическое воздействие на гидробионты и человека [3].

Мышьяк. Естественными источниками поступления мышьяка в водную среду являются процессы выщелачивания соединений мышьяка из минералов. Некоторое количество мышьяка поступает из почв, а также в результате разложения растительных и животных организмов. В незагрязненных речных водах мышьяк находится в микрограммовых концентрациях.

В поверхностных водах суши соединения мышьяка находятся в растворенном и взвешенном состоянии. Во взвеси преобладают сорбированные соединения мышьяка. В растворенном состоянии мышьяк встречается в трехвалентной и пятивалентной форме, главным образом в виде анионов H_2AsO_3^- и H_2AsO_4^- [3].

Антропогенное загрязнение водных объектов соединениями мышьяка обусловлено их выносом со сточными водами обогатительных фабрик, кожевенных заводов, предприятий, производящих инсектициды и пестициды.

Мышьяк оказывает токсическое воздействие на гидробионты и человека, поэтому его содержание в поверхностных водах суши нормируется.

Никель. Никель является сравнительно малораспространенным элементом земной коры, однако, его соединения довольно часто присутствуют в природных водах. Наиболее распространенными природными минералами никеля являются никелин NiAs , железоникелевый колчедан (пентландит) $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$, мышьяковоникелевый блеск NiAsS , миллерит NiS [30, 36].

Основным природным источником поступления никеля в поверхностные воды являются горные породы, процессы выветривания которых сопровождаются растворением. Значительная часть никеля поступает с подземным стоком. Никель также может попадать в воду в результате разложения растительных и животных организмов, присутствующих в водоемах.

Антропогенным источником появления никеля в водных объектах являются сточные воды ряда производств, прежде всего гальванических цехов, заводов синтетического каучука, никелевых обогати-

тельных фабрик. Огромные выбросы никеля сопровождают сжигание ископаемого топлива.

В речных незагрязненных и слабозагрязненных водах концентрация никеля не превышает единиц микрограммов в кубическом дециметре, в загрязненных она может составлять несколько десятков микрограммов в кубическом дециметре.

Наиболее распространены соединения никеля в степени окисления +2. Соединения Ni(III) образуются, как правило, в щелочной среде при наличии сильных окислителей. Ni(II) образует многочисленные комплексные соединения, наиболее прочные из которых содержат лиганды с донорными атомами азота [36].

На состав и формы нахождения соединений никеля в водах оказывают существенное влияние такие факторы как величина pH и Eh, присутствие природных комплексообразователей (гуминовых и фульвокислот), содержание растворенного кислорода, сероводорода, диоксида углерода. В природных водах никель в основном присутствует во взвешенном состоянии; растворенные формы никеля преимущественно представлены комплексными соединениями, доминирующее положение среди которых занимают комплексы с гуминовыми и фульвокислотами [36].

Никель оказывает влияние на действие многих ферментов, усиливает синтез аминокислот, содержащих серу, благоприятно влияет на образование гемоглобина в крови животных при условии одновременного введения в организм солей железа. Однако при повышенном содержании никель проявляет канцерогенные свойства. Свободные ионы никеля Ni^{2+} примерно в 2 раза более токсичны, чем его комплексные соединения с неорганическими и органическими лигандами [3, 36].

Ртуть. Ртуть принадлежит к элементам, присутствующим в природных объектах в очень малых концентрациях. Содержание ртути в поверхностных водах суши в большинстве случаев не превышает $0,05 \text{ мкг/дм}^3$, наиболее реальные концентрации для общей ртути составляют $0,1-15 \text{ нг/дм}^3$, для метилртути – $0,1-0,5 \text{ нг/дм}^3$ [37]. В районах ртутных месторождений природный фон ртути может достигать 1 мкг/дм^3 и выше.

Наиболее распространенным природным минералом ртути является киноварь (сульфид ртути), иногда встречаются самородные месторождения ртути [36].

В списке приоритетных загрязняющих веществ системы мониторинга окружающей среды ртуть стоит на одном из первых мест. Ха-

рактерной особенностью металлической ртути является низкая теплота парообразования, что обуславливает высокую летучесть ее паров, возможность их испарения не только с поверхности металлической ртути, но и диффузии через слои воды. В сочетании со сравнительно легким восстановлением ртути в условиях окружающей среды до металлического состояния эта особенность приводит к возможности глобального атмосферного переноса ртути.

Существует два вида источников поступления ртути в воду – природный и антропогенный. К природным относятся извержения вулканов, ветровая и водная эрозия почв и горных пород, испарение с поверхности почвы и растений. Антропогенные источники – сточные воды предприятий химической, фармацевтической, электротехнической и некоторых других отраслей промышленности, сжигание всех видов топлива и отходов – почти на порядок превышают расчетное природное поступление ртути в окружающую среду [38]. В предыдущие годы большой вклад в загрязнение природной среды вносило использование ртутьсодержащих пестицидов, прежде всего для протравливания семян. В настоящее время их использование запрещено во многих странах.

Соединения ртути в поверхностных водах присутствуют в растворенном и взвешенном состоянии. Во взвеси преобладающее положение занимает сорбированная форма. Растворенные формы ртути многообразны и зависят от значений pH, окислительно-восстановительных потенциалов воды, содержания хлоридов и органических веществ, прежде всего гуминовых и фульвокислот, составляющих большую часть органического вещества природных вод. В водах может происходить метилирование неорганической ртути биологическим и небиологическим путем, причем повышение концентрации органического вещества приводит к повышению содержания метилртути. Поэтому в водах ртуть может находиться в различных степенях окисления и формах: Hg(0), Hg(I) и Hg(II), хлоридных, гидроксокомплексов ртути (II), её фульватов и гуматов, растворимых ртутьорганических соединений. Эти формы способны к взаимным переходам, что происходит как в водном объекте, так и при хранении проб воды [36, 39, 41].

Формы нахождения Hg(II) в значительной мере зависят от величины pH и pCl. При $pCl < 1$ Hg^{2+} находится в виде комплексного неорганического аниона $HgCl_4^{2-}$ (до значения pH 9-11), при pCl 1-6,5 в виде $HgCl_2$ (pH 3-9), при $pCl > 7$ – в виде Hg^{2+} (pH < 3). При увеличении pH и концентрации ионов хлора нейтральные комплексы $HgCl_2$ и

$\text{Hg}(\text{OH})_2$ становятся доминирующими, в то время как HgClOH является переходным. При значениях pH, характерных для природных вод, преобладают гидроксокомплексы $\text{Hg}(\text{OH})^+$, $\text{Hg}(\text{OH})_2$, при значениях pH больше 8 в системе образуется $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$. В зависимости от реальных условий в воде могут присутствовать также комплексы с SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и другими неорганическими анионами и органическими лигандами. В высокоцветных водах преобладающей формой $\text{Hg}(\text{II})$ являются весьма прочные фульватные комплексы [3, 41].

Соединения ртути обладают высокой токсичностью по отношению к гидробионтам и человеку. Они поражают нервную систему, вызывают изменения со стороны слизистой оболочки, нарушение двигательной функции, изменение состава крови и т.д. Среди форм ртути, присутствующих в природных водах, наиболее токсичными являются ртутьорганические соединения экзогенной и аутогенной природы. Ртутьорганические соединения с короткими алкильными радикалами вследствие высокого сродства к сульфгидрильным группам, повышенной липидной растворимости и легкости проникновения через клеточные мембраны вызывают тяжелые расстройства центральной нервной системы, желудочно-кишечного тракта, функции почек и др. В этой форме в пробах загрязненной речной воды обнаружено от 10 до 50% от общего содержания ртути [3, 37, 40].

Свинец. Свинец относится к сравнительно малораспространенным элементам, его содержание в земной коре составляет $1,6 \cdot 10^{-3} \%$, но соединения свинца довольно часто присутствуют в природных водах. Наиболее распространенными природными минералами свинца являются галенит PbS , анаглезит PbSO_4 , церуссит PbCO_3 [3, 36].

Естественными источниками поступления свинца в водную среду являются процессы растворения минералов, содержащих свинец. Антропогенное загрязнение водных объектов соединениями свинца обусловлено их выносом со сточными водами рудообогатительных фабрик, шахт, некоторых металлургических и химических предприятий, и др. Большинство используемых в хозяйственной деятельности соединений свинца ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, PbCl_2 и др.) относительно хорошо растворимы, что увеличивает опасность загрязнения.

В незагрязненных речных и озерных водах содержание свинца обычно меньше 10 мкг/дм^3 . В районах месторождений полиметаллических руд содержание свинца в поверхностных водах может быть повышено до нескольких десятков микрограммов в кубическом дециметре [3, 36].

В поверхностных водах соединения свинца находятся в растворённом и взвешенном состоянии. Во взвеси, как правило, преобладает сорбированная форма. В растворённом состоянии свинец может находиться в ионной форме, а также в виде неорганических и органических комплексов.

Свинец оказывает выраженное токсическое воздействие на гидробионты и человека, нарушая обмен веществ, ингибируя ферменты. Свинец способен при попадании в организм замещать кальций в костях. Весьма токсичными для живых организмов являются свинецорганические соединения [3, 36].

Серебро. В незагрязненных поверхностных водах серебро находится в субмикrogramмовых концентрациях, хотя его содержание в подземных водах колеблется от единиц до десятков микрограммов в кубическом дециметре. Источниками поступления серебра в поверхностные воды являются подземные воды, а также стоки из рудников полиметаллических, медно- и золоторудных месторождений, обогачительных фабрик, предприятий фотографической промышленности. Применение бактерицидных и альгицидных препаратов приводит к повышенному содержанию серебра в сточных водах. В водах серебро может присутствовать в растворённом и нерастворённом виде, большей частью в виде галлоидных солей, причем содержание растворённых форм серебра может повышаться за счет образования хлоридных и цианидных комплексных ионов: AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} и $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Влияние серебра на живые организмы неоднозначно, особенно при многолетнем накапливании его в органах человека [3].

Хром. Хром является одним из главных металлов глубинных зон Земли. Среднее содержание хрома в земной коре составляет около 0,035 %, наиболее распространенными природными минералами являются: крокоит, хромит, уваровит, волконскоит. Промышленные источники получения хрома – хромовые шпинели переменного состава с общей формулой $(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot \text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_3$ и хромовая руда (хромит или хромистый железняк $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$) [30].

Основным природным источником поступления хрома в поверхностные воды являются процессы химического выщелачивания его соединений из горных пород и минералов, из почв при разложении организмов и растений. Значительная часть хрома поступает также из подземных вод и почв в районах рудных месторождений.

Антропогенное загрязнение водных объектов соединениями хрома обусловлено их выносом со сточными водами гальванических цехов, текстильных и кожевенных предприятий, химических произ-

водств и др. Антропогенные источники вносят в окружающую среду значительно большие количества хрома, чем природные [3, 42].

Понижение концентрации растворенного хрома может быть связано с потреблением его водными организмами (например, сине-зелеными водорослями), но в основном это связано с сорбцией на взвешенных частицах и осаждением [3].

Хром является одним из микроэлементов, который входит в состав тканей растений и животных. У животных хром участвует в обмене липидов, белков (входит в состав фермента трипсина) и углеводов. Снижение содержания хрома в пище и крови приводит к уменьшению скорости роста, увеличению холестерина в крови.

Соединения хрома могут присутствовать в водах в двух степенях окисления: Cr(III) и Cr(VI). Cr(III) устойчив в растворе и в реальных условиях существования водных объектов далее почти не окисляется. Cr(VI), существующий в виде хромат-ионов, относительно устойчив только в аэробных условиях, в отсутствии сравнительно легкоокисляемых органических веществ; при дефиците кислорода и в присутствии восстановителей он быстро восстанавливается до Cr(III).

В поверхностных водах содержание растворенного хрома обычно не превышает 10 мкг/дм^3 . На состав и формы нахождения соединений хрома в водах оказывают существенное влияние такие факторы как температура, pH, Eh и другие. Cr(VI) преимущественно находится в воде в растворенном состоянии в виде хромат-иона, в то время как для Cr(III) характерна миграция во взвешенном состоянии. Во взвеси доминирующее положение занимает сорбированная форма [3, 36].

Соединения хрома, особенно Cr(VI), в повышенных концентрациях токсичны и обладают канцерогенным и мутагенным действием [3, 42].

Цинк. Цинк относится к довольно распространенным элементам и входит в состав большого числа минералов, наиболее известными из них являются благородный галмей (смитсонит) ZnCO_3 , сфалерит (цинковая обманка) ZnS , цинкит ZnO [3, 36].

В водную среду цинк попадает в результате выщелачивания из горных пород, минералов и почв в районе рудных месторождений. Существенный вклад в содержание цинка в поверхностных водах вносят сточные воды предприятий горнодобывающей промышленности, гальванических цехов, производств минеральных красок и т.д.

Соединения цинка могут присутствовать в водах в растворённой и взвешенной формах. Соотношение между ними в значительной степени определяется величиной pH и составом воды. Растворённые

формы цинка могут быть представлены как гидратированными ионами и гидроксокомплексами типа $[\text{ZnOH}]^+$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2]^0$, $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, так и комплексными соединениями с минеральными и органическими веществами вод (преимущественно комплексными соединениями с гуминовыми и фульвокислотами). Однако комплексы цинка с гуминовыми и фульвокислотами недостаточно прочные, поэтому большая часть цинка мигрирует в составе взвешенных частиц. Во взвесьх преобладает сорбированная форма [36].

В малозагрязненных поверхностных водах суши концентрация растворенных форм цинка в большинстве случаев находится в пределах от долей до единиц, редко десятков, микрограммов в кубическом дециметре. Более высокие концентрации растворенных форм можно обнаружить в районах залегания соответствующих руд.

Цинк относится к физиологически активным микроэлементам. Он входит в состав многих ферментов, участвует в процессах синтеза и обмена белков, углеводов и др., однако повышенные концентрации цинка оказывают вредное воздействие на гидробионты [36].

7.2. Методы определения

При определении микрограммовых, а тем более субмикрограммовых, концентраций металлов особое внимание должно быть обращено на исключение загрязнения пробы воды за счет пробоотборного устройства, посуды, реактивов и материалов, используемых при отборе, консервации, хранении и анализе проб воды. Особенно важна чистота на стадии пробоотбора и предварительной обработки проб (фильтрования, консервации), поскольку внесенные на этой стадии загрязнения сложно проконтролировать и практически невозможно учесть. Применяемые для этой цели холостые полевые пробы выполняются периодически и могут охарактеризовать состояние дел в целом за определенный промежуток времени, но не каждую отдельную пробу.

Идеальным материалом для транспортировки и хранения проб является тефлон. С одной стороны он исключительно инертен, с другой – практически не сорбирует на стенках вещества, содержащиеся в пробе. Недостатком тефлона является его высокая стоимость, поэтому предпочтительными при определении большинства металлов являются сосуды из полипропилена или полиэтилена, однако некоторые металлы – например, ртуть, хром(VI), требуют использования стеклян-

ной посуды (лучше всего из боросиликатного стекла). Перед использованием посуду тщательно отмывают раствором (1:1) азотной или соляной кислоты, царской водкой или хромовой смесью (перед определением хрома эта процедура не допускается). В ходе первичной обработки проб (дозирования, фильтрования, подкисления) следует исключить контакт пробы с металлическими и резиновыми поверхностями, бумагой и даже сигаретным дымом. При фильтровании первую порцию (50-150 см³) фильтрата отбрасывают (промывка фильтра и устройства для фильтрования в целом).

Для получения достоверных результатов по содержанию в воде растворенных и взвешенных форм проба должна быть профильтрована как можно быстрее после отбора, иногда в течение 1-3 часов. Фильтрат консервируют обычно кислотой до $pH < 2$, но в некоторых случаях используют специальные консерванты. Кислая среда снижает сорбцию растворенных форм металлов на стенках посуды, в которую помещаются пробы воды, и препятствует процессам гидролиза соединений металлов при хранении. Кислота, используемая для консервации, выбирается с учетом последующего способа определения металлов. Остаток консерванта или его часть следует доставлять в лабораторию вместе с законсервированными им пробами. Допустимые сроки хранения проб для определения металлов зависят как от природы металла, так и от его концентрации – чем ниже концентрация, тем быстрее должна быть проанализирована проба.

Для определения металлов в поверхностных водах предложен целый ряд физико-химических методов анализа. Наиболее широкое практическое распространение в лабораториях, осуществляющих мониторинг загрязнения вод, получили такие методы, как фотометрия, флуориметрия, атомно-абсорбционная спектрофотометрия (ААС) с пламенной и электротермической атомизацией, атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) с возбуждением атомов с помощью индуктивно связанной плазмы (ранее использовались методы возбуждения в дуговом или искровом разряде), инверсионная вольтамперометрия (ИВА). Одним из наиболее чувствительных является атомно-флуоресцентный метод определения металлов, однако аппаратура для его реализации пока дорога и малодоступна. Существуют и другие методы (рентгенфлуоресцентный, нейтронно-активационный и пр.), но они мало распространены и не обладают особыми достоинствами по сравнению с перечисленными выше.

Наиболее доступными для любой лаборатории являются фотометрические методики, в основу которых положено измерение свето-

поглощения систем, содержащих окрашенные соединения металлов. Для этих целей предложен большой набор реагентов и комплексообразователей. Собственно измерение может выполняться как в водной фазе, так и после извлечения окрашенного комплекса в органический растворитель. Могут использоваться также приемы, при которых окрашенный комплекс образуется на твердой подложке (специальных индикаторных бумагах и полимерных пластинках), а измерение проводится не по поглощению, а по отражению света.

Приемлемые фотометрические методики разработаны для большинства металлов, обычно являющихся предметом мониторинга загрязнения вод. Они позволяют выполнять определение Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Co, Mn, Fe, Al, Cr, As на уровне концентраций 10^{-2} - 10^{-3} мг/дм³. Общим достоинством этих методик является простота и сравнительно невысокая стоимость применяемой аппаратуры (фотометры), недостатком – относительно высокая длительность и трудоемкость, зачастую – недостаточная чувствительность и селективность, необходимость отбора больших объемов пробы, использование токсичных растворителей-экстрагентов. По этой причине объем фотометрических методик постепенно сокращается, уступая место более производительным и селективным методам ААС, ИВА, АЭС.

В настоящем руководстве приводятся фотометрические методики определения ряда металлов, которые незначительно уступают электротермической ААС по чувствительности, точности, селективности, а также методики определения тех металлов, которые проблематично или практически невозможно определять методом ИВА. К таким методикам относится определение алюминия с сульфохромом или хромазуолом S, железа с 1,10-фенантролином, марганца с формальдоксимом, никеля с диметилглиоксимом, меди с диэтилдитиокарбаматом свинца, цинка с дитизоном, хрома (VI) с дифенилкарбазидом. На рис. 7.1-7.10 приведены типичные градуировочные зависимости, получаемые при реализации перечисленных методик.

Ряд фотометрических методик определения металлов будет приведен во второй части руководства.

Преимуществом флуориметрических методик является их высокая чувствительность, что позволяет использовать пробы малого объема. Однако по сравнению с фотометрическими методиками они характеризуются худшей воспроизводимостью из-за высокой вероятности случайного загрязнения пробы посторонними люминесцирующими веществами, жесткими требованиями к чистоте посуды, реактивов,

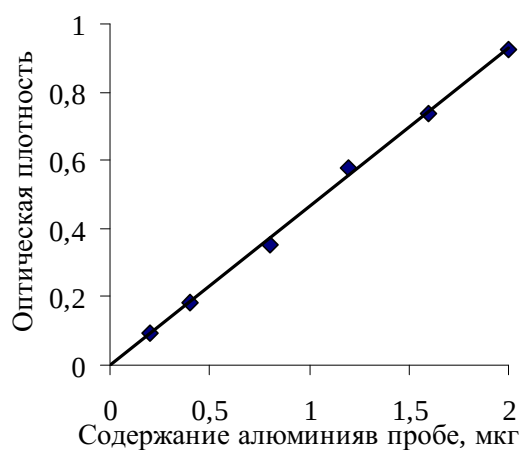


Рис. 7.1. Градуировочная зависимость для определения алюминия с хромазуролом S при 638 нм

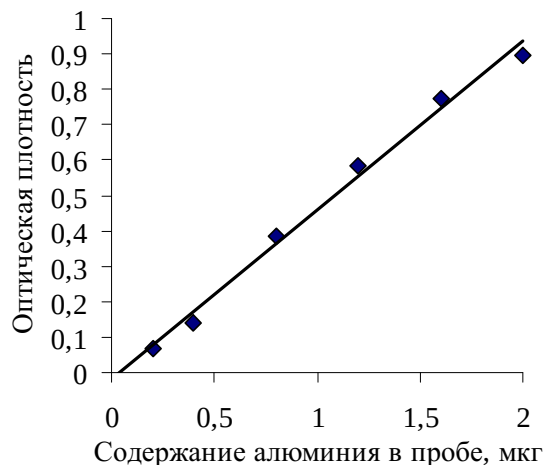


Рис. 7.2. Градуировочная зависимость для определения алюминия с сульфохромом при 620 нм

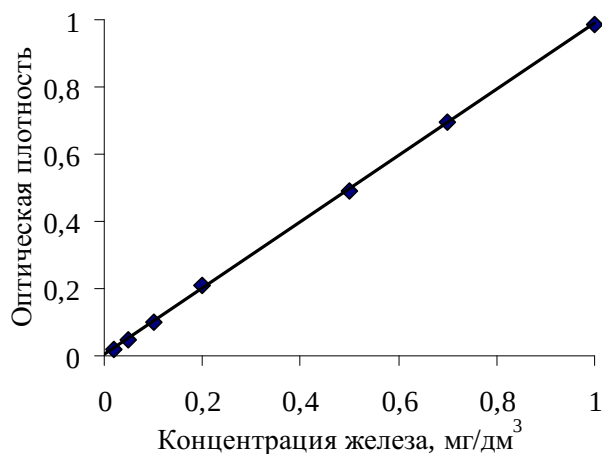


Рис. 7.3. Градуировочная зависимость для определения железа в кювете 5 см

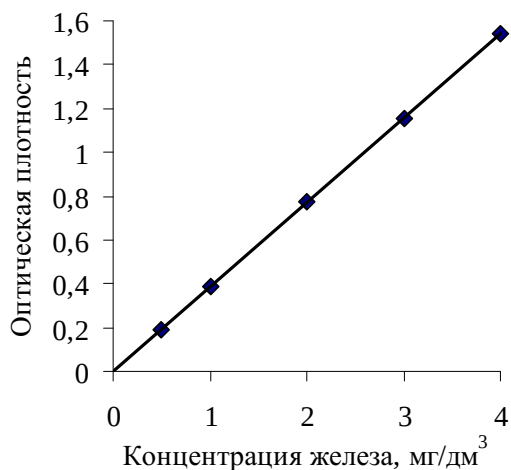


Рис. 7.4. Градуировочная зависимость для определения железа в кювете 2 см

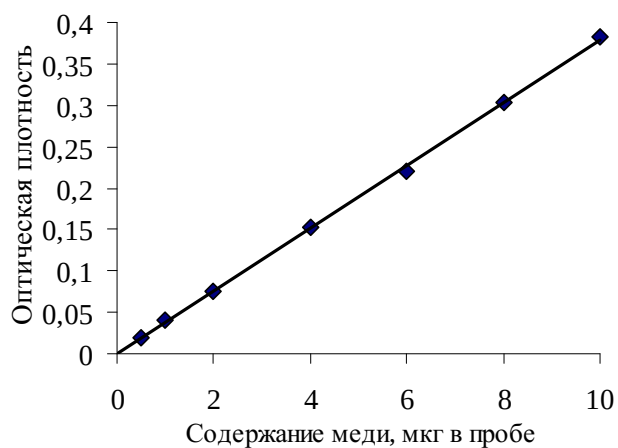


Рис. 7.5. Градуировочная зависимость для определения меди в кювете 2 см при 430 нм

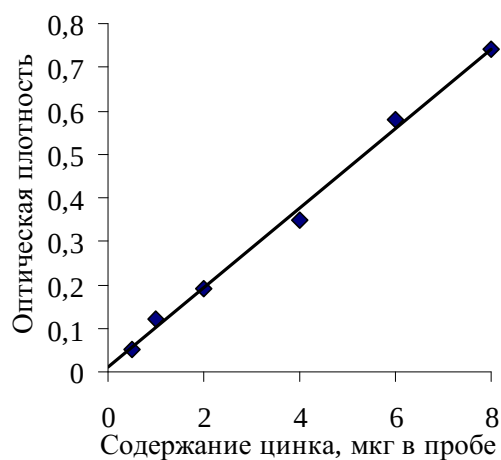


Рис. 7.6. Градуировочная зависимость для определения цинка в кювете 1 см при 535 нм

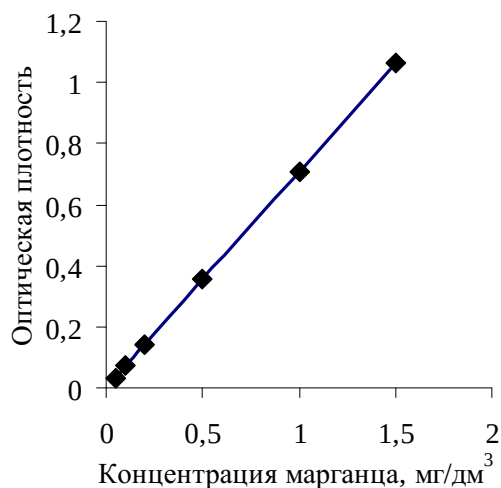


Рис. 7.7. Градуировочная зависимость для определения марганца при 455 нм

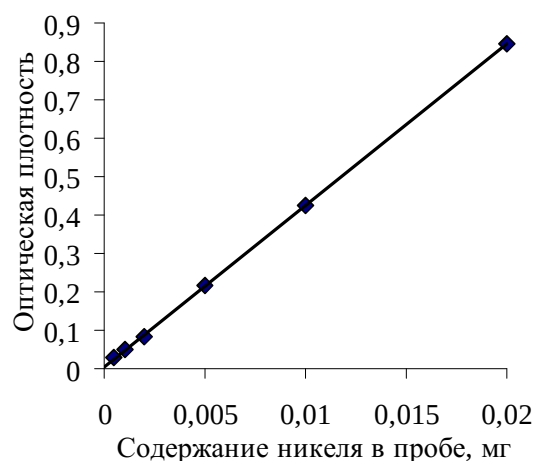


Рис. 7.8. Градуировочная зависимость для определения никеля при 445 нм

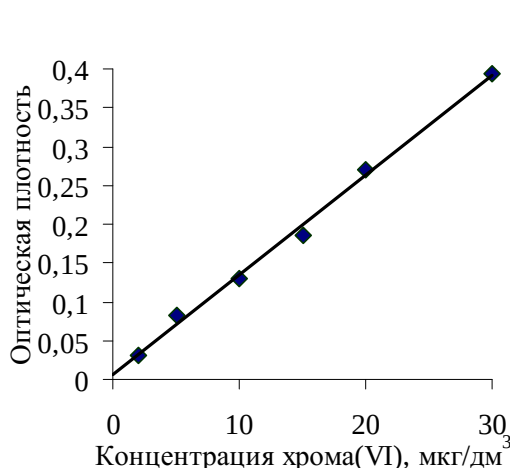


Рис. 7.9. Градуировочная зависимость для экстракционно-фотометрического определения хрома (VI) при 550 нм

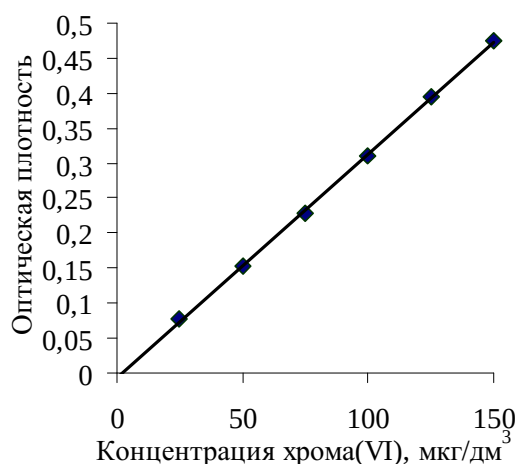


Рис. 7.10. Градуировочная зависимость для фотометрического определения хрома (VI) при 540 нм в кювете 5 см

поэтому при прочих равных условиях предпочтение следует отдавать более надежным фотометрическим методикам.

Основой ААС является свойство свободных атомов химических элементов селективно поглощать свет на резонансных линиях их эмиссионных спектров. Для практических целей это свойство реализуется в атомно-абсорбционных спектрофотометрах. В качестве источника света в них используются газоразрядные лампы, излучающие линейные характеристические спектры определяемых металлов, а в качестве аналитической ячейки – слой атомов испаренной пробы.

Пробы анализируют путем распыления в пламя газовой горелки или испарением с поверхности нагреваемых электродом атомизаторов. В первом случае реализуется пламенная ААС, во втором – электротермическая.

Пламенная ААС очень удобна для прямого анализа вод, но применительно к природным водам она обеспечивает достаточную чувствительность лишь для определения щелочных и щелочно-земельных металлов. Пламенное определение растворенных форм прочих металлов возможно только после концентрирования пробы.

Электротермическая атомизация обеспечивает значительно более высокую чувствительность, однако она значительно дороже в эксплуатации, кроме того, она не позволяет проводить анализ сильно минерализованных проб без разбавления даже при использовании эффективных способов коррекции неселективного поглощения.

Конструктивно электротермические атомизаторы в значительной мере различны. Они изготавливаются в виде стержня, спирали или трубки из термостойких токопроводящих материалов: тантала, вольфрама или графита. Наилучшие характеристики достигаются использованием трубчатых графитовых атомизаторов (графитовых печей), так как скорость выноса атомов из аналитического промежутка графитовой печи может быть меньше скорости их испарения из пробы. Кроме того, для устранения помех в трубчатых графитовых печах могут быть созданы условия для изотермической атомизации вещества проб путем использования комплекса специальных технических средств и приемов выполнения разных стадий анализа. Таковыми являются модификация матричного состава проб, испарение проб со специальной платформы, форсированный нагрев трубчатой печи. Использование этих средств в значительной мере снижает помехи и повышает чувствительность даже при определении металлов, образующих термостойкие карбиды.

При определении ртути использование термической атомизации в графитовых печах малоэффективно. Поэтому ртуть определяют методом холодного пара, предусматривающим ее отгонку из пробы в кювету в токе воздуха после предварительного восстановления ртути (II) до металлической хлоридом олова (II) или боргидридом натрия.

Методом ИВА возможно определение металлов в водах от концентраций 10^{-5} - 10^{-4} мг/дм³ и выше. Определение основано на электрохимическом концентрировании ионов металлов на рабочем электроде при потенциале предельного диффузного тока в воспроизводимых условиях с последующей регистрацией величины максимального анодного (для меди, свинца, кадмия, цинка, молибдена) или катодного (для мышьяка, хрома) тока при электрорастворении осажденного на электроде металла.

Определяемые металлы концентрируются на рабочем электроде или в виде амальгамы в тонком слое пленки ртути (медь, свинец, кадмий, цинк), или адсорбируются на нем в виде гидратированного иона (мышьяк) или комплекса металла с органическим реагентом (молибден, хром). В практическом плане наиболее удобными и эффективными для определения металлов методом ИВА являются импрегнированные графитовые электроды, позволяющие вести анализ без удаления растворенного кислорода и исключаящие работу с ртутным электродом, обычно применяемым в полярографических методах. Импрегнированный графитовый электрод может работать в режиме пленочного ртутно-графитового, при этом пленка ртути формируется на его рабочей поверхности путем электроосаждения ртути из разбавленных растворов ее соли в режиме *in situ* при определении меди, свинца, кадмия, цинка или предварительно для мышьяка.

ИВА менее чувствительна к влиянию матрицы пробы, чем ААС, что позволяет с успехом использовать ее в анализе сильно минерализованных, в том числе морских вод. Она позволяет определить свободные ионы металлов и их легкоразрушаемые комплексы с органическими и минеральными соединениями. Для определения металлов, связанных в прочные комплексы с органическими веществами как естественного, так и антропогенного происхождения, необходима дополнительная обработка пробы для разрушения этих комплексов. Наилучшим образом сочетается с последующим ходом ИВА определения разрушение комплексов предварительной электрохимической обработкой или облучением ультрафиолетом. В первой части руководства приводятся ИВА методики определения меди, свинца, кадмия и мышьяка. Ряд методик будет приведен во второй части руководства.

Методики, основанные на АЭС с возбуждением в искровом или дуговом разряде, по чувствительности близки к пламенной ААС и также требуют предварительного концентрирования пробы, что ограничивает их использование в анализе поверхностных вод при определении растворенных форм металлов. Вместе с тем, при определении взвешенных форм металлов или анализе донных отложений эти методы могут быть полезны. Современные приборы, реализующие метод АЭС с ИСП, обладают более широкими возможностями – при высокой чувствительности и хорошей воспроизводимости результаты измерения в меньшей степени подвержены влиянию матрицы пробы по сравнению с электротермической ААС, что позволяет проводить прямой анализ пробы воды при содержании металлов от единиц микрограммов в кубическом дециметре до довольно высоких концентраций.

В настоящее время оптимальным выбором методов определения металлов в природных водах для лабораторий разного уровня является сочетание фотометрии (или флуориметрии для некоторых металлов) и ИВА – для небольших лабораторий или при небольшом объеме работ по определению металлов, и фотометрии и ААС с электротермической и пламенной атомизацией, либо АЭС с ИСП – для крупных лабораторий или при больших объемах работ.

7.3. РД 52.24.377. Массовая концентрация алюминия, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка в водах. Методика выполнения измерений методом атомной абсорбции с прямой электротермической атомизацией проб

7.3.1. Область применения

7.3.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации растворенных форм металлов: алюминия, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка – в пробах природных и очищенных сточных вод методом атомной абсорбции с прямой электротермической атомизацией проб. Диапазон измерений массовых концентраций металлов (в мкг/дм³) приведен в таблице 7.2.

При анализе проб воды с массовой концентрацией металлов, превышающей верхний предел указанных в таблице 7.2 диапазонов, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы очищенной водой.

7.3.1.2. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением природных и очищенных сточных вод.

7.3.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

7.3.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата

измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 7.2.

Таблица 7.2

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Металл	Диапазон измерений массовой концентрации X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм ³
Алюминий	От 6,0 до 60,0 включ.	$0,1+0,05 \cdot X$	$0,2+0,08 \cdot X$	$0,2+0,05 \cdot X$	$0,6+0,17 \cdot X$
Бериллий	От 0,20 до 4,00 включ.	$0,03+0,03 \cdot X$	$0,05+0,07 \cdot X$	$0,04+0,05 \cdot X$	$0,10+0,14 \cdot X$
Ванадий	От 2,0 до 100 включ.	$0,3+0,05 \cdot X$	$0,4+0,08 \cdot X$	$0,2+0,06 \cdot X$	$0,7+0,17 \cdot X$
Железо	От 10 до 200 включ.	$1+0,07 \cdot X$	$1+0,10 \cdot X$	$1+0,07 \cdot X$	$2+0,19 \cdot X$
Кадмий	От 0,10 до 2,0 включ.	$0,01+0,03 \cdot X$	$0,02+0,05 \cdot X$	$0,02+0,02 \cdot X$	$0,05+0,10 \cdot X$
Кобальт	От 2,0 до 40,0 включ.	$0,3+0,05 \cdot X$	$0,5+0,07 \cdot X$	$0,4+0,06 \cdot X$	$1,0+0,14 \cdot X$
Марганец	От 1,0 до 15,0 включ.	$0,1+0,04 \cdot X$	$0,1+0,06 \cdot X$	$0,1+0,04 \cdot X$	$0,2+0,12 \cdot X$
Медь	От 1,0 до 30,0 включ.	$0,1+0,06 \cdot X$	$0,1+0,09 \cdot X$	$0,1+0,06 \cdot X$	$0,2+0,19 \cdot X$
Молибден	От 1,0 до 50,0 включ.	$0,1+0,05 \cdot X$	$0,2+0,08 \cdot X$	$0,1+0,05 \cdot X$	$0,6+0,17 \cdot X$
Никель	От 5,0 до 60,0 включ.	$0,7+0,04 \cdot X$	$1+0,06 \cdot X$	$0,6+0,04 \cdot X$	$2+0,12 \cdot X$
Серебро	От 0,02 до 4,00 включ.	$0,05 \cdot X$	$0,07 \cdot X$	$0,01+0,05 \cdot X$	$0,01+0,14 \cdot X$
Свинец	От 2,0 до 30,0 включ.	$0,3+0,04 \cdot X$	$0,5+0,06 \cdot X$	$0,2+0,05 \cdot X$	$1+0,12 \cdot X$
Хром	От 1,0 до 30,0 включ.	$0,1+0,07 \cdot X$	$0,1+0,10 \cdot X$	$0,08 \cdot X$	$0,4+0,22 \cdot X$
Цинк	От 2,0 до 20,0 включ.	$0,3+0,05 \cdot X$	$0,5+0,08 \cdot X$	$0,6+0,04 \cdot X$	$1+0,17 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией металлов свыше верхней границы диапазона измеряемых концентраций, приведенных в таблице 7.2, после соответствующего разбавления погрешность измерений массовой концентрации металлов в исходной пробе $\pm\Delta$ находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (7.1)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации металла в разбавленной пробе, рассчитанный по зависимости, приведенной в таблице 7.2;

η – степень разбавления.

Пределы обнаружения металлов методом атомной абсорбции с прямой электротермической атомизацией проб приведены в таблице 7.3.

Таблица 7.3

Пределы обнаружения металлов методом атомной абсорбции с прямой электротермической атомизацией

Металл	Предел обнаружения, мкг/дм ³	Металл	Предел обнаружения, мкг/дм ³
Алюминий	4	Медь	0,5
Бериллий	0,2	Молибден	1
Ванадий	1	Никель	4
Железо	4	Серебро	0,02
Кадмий	0,1	Свинец	1
Кобальт	1	Хром	0,5
Марганец	0,4	Цинк	1

7.3.2.2. См. 4.2.2.2.2.

7.3.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

7.3.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

7.3.3.1.1. Атомно-абсорбционный спектрофотометр с электротермическим атомизатором (например: ААС 30, «Сатурн», КВАНТ-Z.ЭТА и др.), снабженный корректором неселективного поглощения фона и комплектом спектральных ламп с полым катодом типа ЛСП-1, ЛТ-6М или других типов с аналогичными характеристиками.

7.3.3.1.2. Графитовые трубки (кюветы) с пиролитическим покрытием к атомизатору атомно-абсорбционного спектрофотометра.

7.3.3.1.3. Графитовые трубки с коаксиальной графитовой платформой к атомизатору атомно-абсорбционного спектрофотометра (рис. 7.11, 7.12).

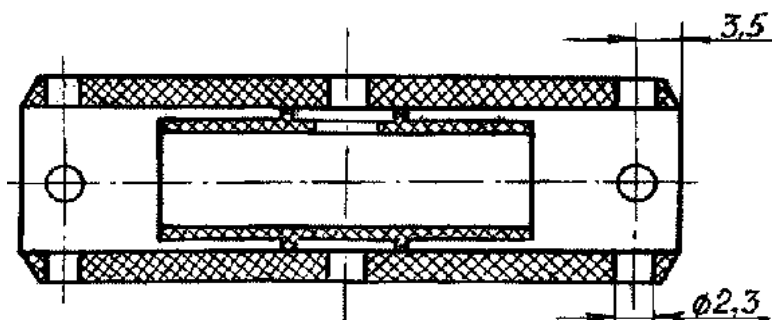


Рис. 7.11. Графитовая трубка с коаксиальной платформой
(размеры даны в миллиметрах)

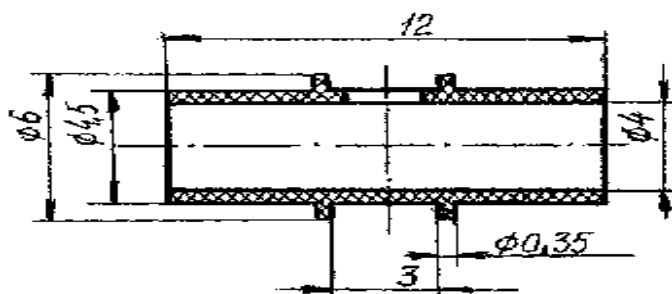


Рис. 7.12. Коаксиальная графитовая платформа

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

7.3.3.1.5. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов алюминия ГСО 7757-2000 (далее – ГСО).

7.3.3.1.6. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов бериллия ГСО 7759-2000 (далее – ГСО).

7.3.3.1.7. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов ванадия ГСО 7774-2000 (далее – ГСО).

7.3.3.1.8. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов железа ГСО 8212-2002 (далее – ГСО).

7.3.3.1.9. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов кадмия ГСО 7773-2000 (далее – ГСО).

7.3.3.1.10. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов кобальта ГСО 7784-2000 (далее – ГСО).

7.3.3.1.11. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов марганца ГСО 7761-2000 (далее – ГСО).

7.3.3.1.12. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов меди ГСО 8205-2002 (далее – ГСО).

7.3.3.1.13. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов молибдена ГСО 7768-2000 (далее – ГСО).

7.3.3.1.14. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов никеля ГСО 7785-2000 (далее – ГСО).

7.3.3.1.15. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов свинца ГСО 7774-2000 (далее – ГСО).

7.3.3.1.16. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов серебра ГСО 8430-2003 (далее – ГСО).

7.3.3.1.17. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов хрома ГСО 7781-2000 (далее – ГСО).

7.3.3.1.18. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов цинка ГСО 8211-2002 (далее – ГСО).

7.3.3.1.19. Колбы мерные не ниже 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 8 шт.; 50 см³ – 6 шт.; 100 см³ – 6 шт.; 200 см³ – 3 шт.; 1000 см³ – 3 шт.

7.3.3.1.20. Пипетки градуированные не ниже 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 30 шт.; 2 см³ – 8 шт.; 5 см³ – 10 шт.; 10 см³ – 2 шт.

7.3.3.1.21. Пипетки с одной отметкой не ниже 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 2 шт.

7.3.3.1.22. Дозаторы пипеточные одноканальные по ТУ 9452-002-33189998-2002 переменного объема (далее – дозаторы) вместимостью: 0,5-10 мм³ – 2 шт.; 5-50 мм³ – 2 шт.; 20-200 мм³ – 2 шт.

7.3.3.1.23. Пробирки градуированные с притертыми пробками исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 14 шт.

7.3.3.1.24. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 250 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

7.3.3.1.25. Стаканы тип В, исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 600 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

7.3.3.1.26. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82 СВ-24/10 – 3 шт.

7.3.3.1.27. Воронки лабораторные, тип В по ГОСТ 25336-82, диаметром 56 мм – 3 шт.

7.3.3.1.28. Пробирки Эппендорфа полипропиленовые, вместимостью 1-1,5 см³, импортные.

7.3.3.1.29. Наконечники полипропиленовые для дозаторов.

7.3.3.1.30. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 0,25; 0,5 и 1 дм³.

7.3.3.1.31. Склянки темного стекла с плотно закрывающимися пробками для хранения растворов вместимостью 0,1 и 0,5 дм³.

7.3.3.1.32. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

7.3.3.1.33. Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 7.3.3.1.

7.3.3.2. Реактивы и материалы

7.3.3.2.1. Азотная кислота по ГОСТ 11125-77, ос.ч.

7.3.3.2.2. Палладиевый матричный модификатор для графитовой поверхности категории 107289 (производства фирмы Merck) или аналогичный, с концентрацией палладия 10 г/дм³.

7.3.3.2.3. Палладий азотнокислый (нитрат палладия), раствор, содержащий 500 г/дм³ палладия, по ТУ6-09-395-75, ч.

7.3.3.2.4. Кальций азотнокислый (нитрат кальция), импортный, соответствующий квалификации ч.д.а.

7.3.3.2.5. Магний азотнокислый, 6-водный (нитрат магния) по ГОСТ11088-75, ч.д.а.

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

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

7.3.3.2.8. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

7.3.3.2.9. Аргон сжатый в баллонах по ТУ-21-12-94, высокой чистоты.

Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 7.3.3.2.

7.3.4. Метод измерения

Выполнение измерений массовой концентрации металлов основано на измерении атомной абсорбции (далее – абсорбционности) в нагреваемой электротокотом графитовой трубке при испарении анализируемой пробы с ее внутренней поверхности или с поверхности помещённой в нее коаксиальной платформы – тонкостенной графитовой трубки меньшего размера.

Измерение массовой концентрации ионов алюминия, бериллия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка на спектрометре «AAS 30» проводят при дозировании пробы воды в полость коаксиальной платформы (рис. 7.11 и 7.12). Измерение массовой концентрации ионов ванадия и молибдена на

«AAS 30», а также всех металлов на таком спектрометре, как «Квант-Z.ЭТА», предусматривает дозирование пробы на внутреннюю поверхность графитовой трубки. Далее атомизатор нагревается электрическим током по специальной температурно-временной программе, включающей выпаривание пробы до сухого остатка, его озоление и атомизацию, сопровождающуюся измерением абсорбционности металла на его резонансной спектральной линии, излучаемой соответствующей лампой с полым катодом. Измеряемая абсорбционность атомного пара металла связана с концентрацией ионов этого металла в анализируемой пробе градуировочной зависимостью.

7.3.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

7.3.5.2. См. 4.2.2.5.2.

7.3.5.3. См. 4.2.2.5.3.

7.3.5.4. См. 6.2.3.5.4.

7.3.5.5. См. 6.2.3.5.5.

7.3.5.6. См. 4.1.2.5.2.

7.3.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица с высшим профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее полугода, прошедшие соответствующую подготовку для работы с электрооборудованием и сжатыми газами, освоившие методику анализа.

7.3.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

7.3.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовых концентраций алюминия, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца,

меди, молибдена, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы как можно быстрее после отбора (не позже 4 ч) фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 10 мин в 1 %-ном растворе азотной кислоты и двукратным кипячением в очищенной воде. Первые порции фильтрата отбрасывают (не менее 50 см³). Пробу консервируют добавлением азотной кислоты, разбавленной 1:1, из расчета 1 см³ на каждые 100 см³ воды и проверяют рН с помощью универсальной индикаторной бумаги. Если рН будет больше 2, добавляют по каплям необходимое количество кислоты до достижения указанного значения рН. Пробы помещают в плотно закрывающуюся полиэтиленовую (полипропиленовую) или фторопластовую посуду и хранят до анализа не более 1 мес. Перед заполнением посуду два-три раза ополаскивают отфильтрованной водой. Объем отбираемой пробы не менее 50 см³.

При отборе, предварительной обработке и хранении проб воды особое внимание должно быть обращено на исключение загрязнения пробы стенками посуды, используемыми фильтрами и консервантом. Посуду, предназначенную для транспортирования и хранения проб, перед использованием тщательно отмывают раствором (1:1) азотной кислоты и ополаскивают очищенной водой. В ходе отбора и первичной обработки проб (подкисление, фильтрование, дозирование) следует исключить контакт пробы с металлическими и резиновыми поверхностями.

7.3.9. Подготовка к выполнению измерений

7.3.9.1. Приготовление растворов и реактивов

7.3.9.1.1. Очищенная вода

Очищенную воду получают повторной перегонкой дистиллированной воды в стеклянной или кварцевой установке или с помощью установки любого типа для получения особо чистой воды. Степень чистоты воды контролируют по величине холостого опыта. Содержание металлов в очищенной воде не должно превышать величину предела обнаружения металлов. Очищенную воду хранят в плотно закрытой полипропиленовой или полиэтиленовой посуде не более 10 дней.

7.3.9.1.2. Раствор азотной кислоты, 1:1

250 см³ концентрированной азотной кислоты смешивают с 250 см³ очищенной воды.

7.3.9.1.3. Раствор азотной кислоты, 1:200 (фоновый раствор)

5 см³ концентрированной азотной кислоты смешивают с 1000 см³ очищенной воды. Срок хранения – не более двух недель.

7.3.9.1.4. Раствор азотной кислоты, 1 %-ный

7,7 см³ концентрированной азотной кислоты смешивают с 500 см³ очищенной воды. Раствор используют для очистки фильтров.

7.3.9.1.5. Раствор палладия, 10 г/дм³

Отбирают 1 см³ раствора нитрата палладия с концентрацией палладия 500 г/дм³ с помощью градуированной пипетки вместимостью 1 см³ и переносят его в мерную колбу вместимостью 50 см³, прибавляют 3,7 см³ концентрированной азотной кислоты с помощью градуированной пипетки вместимостью 5 см³. Доводят объем в колбе до метки очищенной водой и перемешивают.

7.3.9.1.6. Раствор кальция, 10 г/дм³

Навеску нитрата кальция массой 2,05 г количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, растворяют в очищенной воде, прибавляют 3,7 см³ концентрированной азотной кислоты с помощью градуированной пипетки вместимостью 5 см³, доводят объем раствора до метки на колбе очищенной водой и перемешивают.

7.3.9.1.7. Раствор магния, 10 г/дм³

Навеску нитрата магния массой 5,28 г количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, растворяют в очищенной воде, прибавляют 3,7 см³ концентрированной азотной кислоты с помощью градуированной пипетки вместимостью 5 см³, доводят объем раствора до метки на колбе очищенной водой и перемешивают.

7.3.9.2. Приготовление градуировочных растворов и градуировочных образцов металлов

7.3.9.2.1. Градуировочные растворы алюминия, ванадия, железа, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, хрома и цинка с массовой концентрацией ионов металлов 1,00 мг/дм³

Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией ионов металлов (алюминия, ванадия, железа, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, хрома и цинка) 1,00 мг/см³. Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку, отбирают 1,0 см³ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 1 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³. Добавляют 10 см³ азотной кислоты 1:1, дово-

дят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация ионов металлов в градуировочных растворах составит $1,00 \text{ мг/дм}^3$ (если концентрация ионов металлов в ГСО не равна точно $1,00 \text{ мг/см}^3$, рассчитывают массовую концентрацию металлов в градуировочных растворах в соответствии с концентрацией конкретного образца). Растворы хранят в плотно закрытой полиэтиленовой (полипропиленовой) посуде в холодильнике не более 3 мес.

7.3.9.2.2. Основные растворы бериллия, кадмия и серебра с массовой концентрацией ионов металлов $10,0 \text{ мг/дм}^3$

Основные растворы бериллия, кадмия и серебра готовят из ГСО с массовой концентрацией ионов металлов $1,00 \text{ мг/см}^3$. Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку, отбирают $1,00 \text{ см}^3$ образца с помощью чистой сухой пипетки вместимостью 1 см^3 , переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объемы растворов до метки фоновым раствором. Растворы бериллия и кадмия хранят в полиэтиленовой (полипропиленовой) посуде не более 3 мес., раствор серебра – в склянке темного стекла не более 2 недель.

7.3.9.2.3. Градуировочные растворы бериллия, кадмия и серебра с массовой концентрацией ионов металлов $0,100 \text{ мг/дм}^3$

В мерные колбы вместимостью 100 см^3 вносят по $1,00 \text{ см}^3$ основных растворов бериллия, кадмия и серебра с концентрацией $10,0 \text{ мг/дм}^3$ и доводят объемы растворов до метки фоновым раствором. Градуировочные растворы бериллия и кадмия хранят не более 1 мес., раствор серебра не более 5 дней.

7.3.9.2.4. Градуировочные образцы

Массовые концентрации металлов в градуировочных образцах приведены в таблице 7.4. При приготовлении градуировочных образцов руководствуются таблицей 7.5. Указанные в ней объемы градуировочных растворов алюминия, ванадия, железа, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, хрома и цинка с массовой концентрацией $1,00 \text{ мг/дм}^3$ и градуировочных растворов бериллия, кадмия и серебра с массовой концентрацией $0,100 \text{ мг/дм}^3$ отбирают с помощью градуированных пипеток вместимостью $1, 2, 5 \text{ см}^3$ и пипеток с одной отметкой вместимостью 5 и 10 см^3 и вносят в мерные колбы указанных вместимостей, доводят до метки фоновым раствором и перемешивают. Градуировочные образцы серебра используют в день приготовления, градуировочные образцы остальных металлов хранят не более 5 дней.

Таблица 7.4

Массовые концентрации металлов в градуировочных образцах (мкг/дм³)

Металл	Номер градуировочного образца				
	1	2	3	4	5
Алюминий	6,0	10,0	20,0	40,0	60,0
Бериллий	0,20	0,50	1,00	2,00	4,00
Ванадий	2,0	10,0	25,0	50,0	100
Железо	10	25	75	150	200
Кадмий	0,10	0,25	0,50	1,00	2,00
Кобальт	2,0	5,0	10,0	25,0	40,0
Марганец	1,0	2,5	5,0	10,0	15,0
Медь	1,0	5,0	10,0	20,0	30,0
Молибден	1,0	5,0	10,0	25,0	50,0
Никель	5,0	10,0	25,0	50,0	60,0
Свинец	2,0	5,0	10,0	20,0	30,0
Серебро	0,10	0,50	1,00	2,00	4,00
Хром	1,0	5,0	10,0	20,0	30,0
Цинк	2,0	5,0	10,0	15,0	20,0

7.3.9.2.5. Раствор для холостого измерения (бланк)

Для приготовления раствора для холостого измерения используют фоновый раствор с добавлением необходимого количества модификатора в соответствии с руководством по эксплуатации прибора. Срок хранения бланка – не более двух недель.

7.3.9.3. Подготовка измерительного прибора

7.3.9.3.1. Спектрометр «Квант-Z.ЭТА» или аналогичный прибор готовят к работе для измерения массовых концентраций элементов в соответствии с техническим описанием или руководством по эксплуатации прибора.

Спектрометр «ААС 30» готовят к работе в соответствии с 7.3.9.3.2-7.3.9.3.3.

7.3.9.3.2. Настройка измерительной схемы спектрометра «ААС 30»

Спектрометр настраивают для измерений в режиме автоматической коррекции неселективного поглощения: используют дейтериевую лампу для измерений в УФ-области спектра (менее 400 нм) и галогеновую лампу – для измерений в видимой области спектра. При амплитудной регистрации аналитического сигнала предусматривают контроль правильности формы импульса абсорбционности.

Условия измерений выбирают в соответствии с таблицей 7.6.

Таблица 7.5

Объемы (см³) градуировочных растворов (в числителе) и вместимости мерных колб (в знаменателе), используемых при приготовлении градуировочных образцов металлов

Металл	Номер градуировочного образца				
	1	2	3	4	5
Алюминий	$\frac{0,60}{100}$	$\frac{1,0}{100}$	$\frac{2,0}{100}$	$\frac{4,0}{100}$	$\frac{3,0}{50}$
Бериллий	$\frac{0,20}{100}$	$\frac{0,5}{100}$	$\frac{1,0}{100}$	$\frac{2,0}{100}$	$\frac{2,0}{50}$
Ванадий	$\frac{0,20}{100}$	$\frac{1,0}{100}$	$\frac{2,5}{100}$	$\frac{5,0}{100}$	$\frac{5,0}{50}$
Железо	$\frac{1,0}{100}$	$\frac{2,5}{100}$	$\frac{7,5}{100}$	$\frac{15,0}{100}$	$\frac{10,0}{50}$
Кадмий	$\frac{0,20}{200}$	$\frac{0,25}{100}$	$\frac{0,5}{100}$	$\frac{1,0}{100}$	$\frac{2,0}{100}$
Кобальт	$\frac{0,20}{100}$	$\frac{0,5}{100}$	$\frac{1,0}{100}$	$\frac{2,5}{100}$	$\frac{2,0}{50}$
Марганец	$\frac{0,20}{200}$	$\frac{0,5}{200}$	$\frac{0,5}{100}$	$\frac{1,0}{100}$	$\frac{1,5}{100}$
Медь	$\frac{0,20}{200}$	$\frac{0,50}{100}$	$\frac{1,0}{100}$	$\frac{2,0}{100}$	$\frac{3,0}{100}$
Молибден	$\frac{0,20}{200}$	$\frac{0,5}{100}$	$\frac{1,0}{100}$	$\frac{2,5}{100}$	$\frac{5,0}{100}$
Никель	$\frac{0,50}{100}$	$\frac{1,0}{100}$	$\frac{2,5}{100}$	$\frac{5,0}{100}$	$\frac{3,0}{50}$
Свинец	$\frac{0,20}{100}$	$\frac{0,5}{100}$	$\frac{1,0}{100}$	$\frac{2,0}{100}$	$\frac{3,0}{100}$
Серебро	$\frac{0,20}{100}$	$\frac{0,50}{100}$	$\frac{1,0}{100}$	$\frac{2,0}{100}$	$\frac{2,0}{50}$
Хром	$\frac{0,20}{200}$	$\frac{0,50}{100}$	$\frac{1,0}{100}$	$\frac{2,0}{100}$	$\frac{3,0}{100}$
Цинк	$\frac{0,20}{100}$	$\frac{0,5}{100}$	$\frac{1,0}{100}$	$\frac{1,5}{100}$	$\frac{2,0}{100}$

7.3.9.3.3. Подготовка атомизатора

При определении алюминия, бериллия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка коаксиальную платформу вставляют в графитовую трубку и совмещают имеющиеся в их стенках отверстия для ввода пробы. Трубку с платформой закрепляют в атомизаторе и отжигают в соответствии с 7.3.9.5.4. При определении ванадия и молибдена в атомизаторе закрепляют трубку без платформы.

Таблица 7.6

Условия измерения амплитуды и площади импульса абсорбционности

Металл	Длина волны λ , нм	Максимальная ширина щели L, мм	Амплитуда импульса		Площадь импульса	
			Постоянная усилителя, RC	Скорость диаграммной ленты	Задержка начала измерения, с	Продолжительность измерения, с
Алюминий	309,3	0,7	0,5-1,0	2800	1,5	5,0
Бериллий	234,9	0,3	0,5-1,0	2800	1,0	4,0
Ванадий	319,0	0,7	0,5	2800	1,0	5,0
Железо	248,3	0,3	0,5-1,0	2800	1,0	3,5
Кадмий	228,8	0,8	0,5-1,0	7200	0,5-1,0	1,5
Кобальт	240,0	0,15	0,5-1,0	2800	1,0	4,5
Марганец	279,8	0,5	0,5-1,0	2800	1,0	3,5
Медь	327,4	0,7	0,5-1,0	7200	1,0	3,0
Молибден	313,3	0,7	0,5	2800	1,0	5,0
Никель	232,0	0,3	0,5-1,0	2800	1,5	5,5
Свинец	283,3	0,3	0,5-1,0	7200	1,0	1,5
Серебро	328,1	0,6	0,5-1,0	7200	1,0	2,0
Хром	357,9	0,3	0,5-1,0	2800	1,5	5,5
Цинк	213,9	0,8	0,5-1,0	7200	1,0	1,5

7.3.9.4. Введение пробы в графитовую трубку атомизатора (дозирование)

Дозирование пробы в графитовую трубку как с платформой, так и без нее выполняют дозатором в соответствии с руководством по эксплуатации используемого спектрометра. Перед дозированием новой пробы наконечник дозатора промывают фоновым раствором или очищенной водой. Наконечник можно использовать, пока его поверхность остается гидрофобной.

При правильном выполнении дозирования проба в коаксиальной платформе принимает форму капиллярного столба жидкости и экранирует световой поток. При этом указатели интенсивности световых потоков в аналитических каналах устанавливаются в положение "100 % поглощения". Объемы дозируемых проб для «ААС 30» приведены в таблице 7.7.

Для спектрометра «Квант-Z.ЭТА» объем пробы, дозируемой в графитовую трубку, составляет 5 мм³ при измерении массовой концентрации алюминия, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, свинца, серебра, хрома; при измерении концентрации никеля и цинка (по малочувствительной линии 307,6 нм) – 10 мм³ и 20 мм³ соответственно.

7.3.9.5. Условия атомизации проб

7.3.9.5.1. Температурно-временная программа нагрева атомизатора спектрометра «Квант-Z.ЭТА» для измерения массовой концентрации металлов выбирается в соответствии с программой прибора. Условия атомизации проб на спектрометре «ААС 30» выбираются и выполняются по 7.3.9.5.2-7.3.9.5.5.

7.3.9.5.2. Выпаривание

Условия выпаривания пробы в атомизаторе приведены в таблице 7.7.

Контроль за своевременным окончанием выпаривания осуществляют, наблюдая положение указателя интенсивности световых потоков: за 5-15 с до переключения нагрева атомизатора на режим "Озоление" указатели должны из положения "100 % поглощения" переместиться в положение "0 % поглощения". При выпаривании не следует допускать вскипания пробы, а также переключения атомизатора на режим "Озоление", если указатели интенсивности световых потоков не находятся в положении "0 % поглощения".

Таблица 7.7

Условия выпаривания пробы в атомизаторе

Металл	Объем пробы, мм ³	Температура, °С	Скорость нагрева, °С/с	Продолжительность нагрева, с	Расход инертного газа во внутреннем потоке, см ³ /мин
Алюминий	50	210	25	30	350
Бериллий	100	210	25	60	350
Ванадий	50	120	10	30	350
Железо	10	210	25	10	350
Кадмий	25	210	25	20	350
Кобальт	100	210	25	30	350
Марганец	100	210	25	60	350
Медь	100	210	25	60	350
Молибден	50	120	10	30	350
Никель	100	210	25	60	350
Свинец	50	210	25	30	350
Серебро	100	210	25	60	350
Хром	50	210	25	30	350
Цинк	2,5-5	210	25	5	350

7.3.9.5.3. Озоление

Условия озоления сухого остатка водного раствора приведены в таблице 7.8. Продолжительность стадии озоления при анализе пресных вод – 15 с. При анализе вод с повышенным содержанием солей и органических веществ продолжительность озоления увеличивают до

30 с. При определении кадмия, свинца и цинка на приборах, не оснащенных сенсором температуры, следует следить, чтобы графитовая трубка не нагревалась до красного свечения.

Таблица 7.8

Условия озоления сухого остатка пробы в атомизаторе

Металл	Температура, °С	Скорость нагрева, °С/с	Продолжительность нагрева, с	Расход инертного газа во внутреннем потоке, см ³ /мин
Алюминий	600	100	25	350
Бериллий	600	100	25	350
Ванадий	600	100	25	350
Железо	600	100	25	350
Кадмий	400	100	25	350
Кобальт	600	100	25	350
Марганец	600	100	25	350
Медь	500	100	25	350
Молибден	600	100	25	350
Никель	600	100	25	350
Свинец	450	100	25	350
Серебро	450	100	25	350
Хром	600	100	25	350
Цинк	450	100	25	350

7.3.9.5.4. Атомизация

Параметры атомизации задают, руководствуясь таблицей 7.9. Регулятор мощности (скорости нагрева) настраивают на максимальную величину электротока. При атомизации заданная температура графитовой трубки должна достигаться раньше или в начале испарения соединений определяемого металла.

На стадии атомизации следует контролировать величину неселективного поглощения. В момент измерения аналитического сигнала она не должна превышать 50-70 %. В противном случае пробу разбавляют очищенной водой.

7.3.9.5.5. Очистка графитовой трубки (отжиг)

Использование спектрометра «AAS 30» предусматривает отжиг графитовой трубки после атомизации только при измерении массовых концентраций кадмия, марганца, меди, свинца, серебра и цинка. Отжиг проводят при 2500 °С в течение 3 с. В большинстве случаев при этом устраняются эффекты "памяти" атомизатора на результаты последующих измерений. Отжиг следует повторять, если в момент его

Условия атомизации озоленного остатка пробы

Металл	Температура, °С	Скорость нагрева, °С/с	Продолжительность нагрева, с	Расход инертного газа во внутреннем потоке, см ³ /мин
Алюминий	2600	максим.	6,5	350
Бериллий	2600	максим.	5,0	250
Ванадий	2660	максим.	6,0	100
Железо	2500	1500-2000	4,5	40
Кадмий	1800	1500-2000	2,2	350
Кобальт	2600	максим.	5,5	200
Марганец	2500	1500-2000	4,5	160
Медь	2400	1500-2000	4,0	120
Молибден	2660	максим.	6,0	100
Никель	2660	максим.	7,0	350
Свинец	2100	1500-2000	2,5	80
Серебро	2200	1500-2000	3,0	80
Хром	2600	максим.	7,5	350
Цинк	2000	1500-2000	2,5	100

окончания неселективное поглощение превышает 15 %.

Продолжают дозирование анализируемой пробы в атомизатор только после охлаждения графитовой трубки до 45-50 °С.

При использовании спектрометра «Квант-Z.ЭТА» или аналогичного прибора отжиг графитовой трубки выполняют, если величина измеренной абсорбционности пустой трубки превышает значение 0,01.

7.3.9.6. Установление градуировочных зависимостей

7.3.9.6.1. На приборах с аналоговой регистрацией аналитического сигнала измеряют величину абсорбционности, а на приборах с цифровой регистрацией – массовую концентрацию металла.

7.3.9.6.2. Выполняют три измерения при атомизации градуировочного образца с нулевой концентрацией иона металла (бланка) и не менее двух измерений при атомизации градуировочных образцов в порядке возрастания их концентраций в соответствии с 7.3.10.1-7.3.10.2.

По полученным средним значениям аналитического сигнала бланка и градуировочных образцов по программе обработки данных спектрометра рассчитываются градуировочные зависимости для каждого металла методом наименьших квадратов в координатах: концентрация металла в мкг/дм³ – величина аналитического сигнала в единицах абсорбционности. Градуировочные зависимости устанавливают перед измерением массовых концентраций металлов в пробах во-

ды, а также после замены графитовой трубки, коаксиальной платформы или спектральной лампы.

7.3.9.6.3. В случае нарушения линейности градуировочной зависимости в области высоких концентраций какого-либо металла, допускается устанавливать градуировочные зависимости для двух диапазонов так, чтобы в каждом диапазоне зависимость была практически линейной.

7.3.10. Выполнение измерений

7.3.10.1. Для выполнения измерений на спектрометре «AAS 30» анализируемую пробу воды помещают в графитовую трубку атомизатора или полость коаксиальной платформы в соответствии с 7.3.9.4 и 7.3.9.5, измеряют (т.е. считывают непосредственно с дисплея) величину абсорбционности или массовой концентрации каждого металла при соответствующей длине волны (см. таблицу 7.6). Повторяют измерение и значения массовой концентрации металла усредняют, если расхождение между ними не превышает величины предела повторяемости r (см. 7.3.13.2). В противном случае измерение повторяют.

7.3.10.2. Для выполнения измерений на спектрометре «Квант-З.ЭТА» и аналогичном приборе в мерные колбы вместимостью 25 см³ вносят дозатором раствор соответствующего модификатора, который выбирают, руководствуясь таблицей 7.10, доводят объемы растворов в колбах до метки водой анализируемых проб и перемешивают. 5 мм³ полученного раствора (10 мм³ – при измерении массовой концентрации никеля, 20 мм³ – при измерении массовой концентрации цинка) дозируют в графитовую печь и выполняют измерение массовой концентрации каждого металла по соответствующей программе прибора. Повторяют измерение и значения массовой концентрации металла усредняют, если расхождение между ними не превышает величины предела повторяемости r (см. 7.3.13.2).

7.3.10.3. Если величина массовой концентрации металла в пробе выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, повторяют измерение после разбавления пробы таким образом, чтобы абсорбционность полученного раствора соответствовала верхней части диапазона градуировочной зависимости. Для этого в мерную колбу вместимостью 25 см³ вносят аликвоту анализируемой воды (1,00-10,0 см³) и доводят до метки фоновым раствором.

Рекомендуемые химические модификаторы, их концентрации и объемы

Металл	Модификатор и его концентрация в анализируемой пробе	Объем раствора модификатора, добавляемый к 25 см ³ пробы, см ³
Алюминий	20 мкг/см ³ Ca ⁺² и 100 мкг/см ³ Mg ⁺²	0,05 и 0,2 соответственно
Бериллий	50 мкг/см ³ Mg ⁺²	0,10
Железо*	50 мкг/см ³ Mg ⁺²	0,10
Кадмий	20 мкг/см ³ Pd ⁺²	0,05
Кобальт	100 мкг/см ³ Mg ⁺²	0,2
Марганец	20 мкг/см ³ Pd ⁺²	0,05
Медь*	20 мкг/см ³ Pd ⁺²	0,05
Молибден	20 мкг/см ³ Ca ⁺² и 100 мкг/см ³ Mg ⁺²	0,05 и 0,2 соответственно
Свинец	20 мкг/см ³ Pd ⁺²	0,05
Серебро	20 мкг/см ³ Pd ⁺²	0,05
Хром	100 мкг/см ³ Mg ⁺²	0,2

* Определение меди и железа возможно без применения модификатора.

7.3.10.4. Для контроля чувствительности и постоянства условий атомизации проб периодически, через 9-10 циклов атомизации, измеряют абсорбционность градуировочного раствора с максимальной концентрацией определяемого металла. Если полученный результат оказывается заниженным на величину, превышающую предел воспроизводимости R (см. 7.3.14) относительно величины, полученной при градуировке, измерение повторяют. При получении заниженного результата повторного измерения градуировочного образца производят замену графитовой трубки атомизатора.

7.3.11. Устранение мешающих влияний

Выполнению измерений мешает высокая минерализация вод, а также присутствие взвешенных и коллоидных веществ.

Повышенная минерализация анализируемой воды в процессе атомизации пробы приводит к возникновению существенного фонового (неселективного) поглощения. Высокое (более 50-70%) неселективное поглощение вызывает искажение результатов измерений, если минерализация вод превышает: 10 г/дм³ – для бериллия, кобальта, марганца, меди, никеля и цинка; 5 г/дм³ – для ванадия, железа, кадмия, свинца и хрома; 2,5 г/дм³ – для серебра и 1 г/дм³ – для алюминия и молибдена.

Автоматическая коррекция (учет) неселективного поглощения в спектрометре «AAS 30» производится с помощью дейтериевой лампы. В таких спектрометрах, как «Квант-Z.ЭТА», для этого использу-

ется обратный эффект Зеемана (наложение переменного магнитного поля на атомизатор) и введение в измеряемые растворы соответствующего модификатора матрицы пробы.

При достаточно высоком содержании металлов мешающее влияние избыточной минерализации можно устранить разбавлением пробы очищенной водой.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют фильтрованием пробы.

7.3.12. Вычисление и оформление результатов измерений

7.3.12.1. Массовую концентрацию каждого металла X , мкг/дм³, в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X = C_r, \quad (7.2)$$

где C_r – массовая концентрация металла, рассчитанная по соответствующей градуировочной зависимости, мкг/дм³.

Если для анализа брали меньшую аликвоту пробы воды, массовую концентрацию металла в анализируемой пробе рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C_r \cdot 25}{V}, \quad (7.3)$$

где V – объем аликвоты анализируемой пробы воды, см³.

7.3.12.2. Результат измерения массовой концентрации определяемых металлов в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (7.4)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \cdot \sigma_r$); при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 7.3.13.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности измерения данной массовой концентрации металлов, мкг/дм³ (таблица 7.2).

7.3.12.3. См. 2.4.2.2.2.

7.3.13. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

7.3.13.1. Общие положения

7.3.13.1.1. 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, погрешности).

7.3.13.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

7.3.13.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости
См. 2.5.2.1.

7.3.13.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

7.3.13.3.1. Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если массовая концентрация металла в рабочей пробе превышает величину концентрации, соответствующую нижнему пределу диапазона измерений массовой концентрации в 5 раз и более (см. таблицу 7.2). В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно 7.3.13.4. Для введения добавок используют ГСО ионов металла.

7.3.13.3.2. См. 2.5.2.4.

7.3.13.4. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок
См. 2.5.2.5.

7.3.14. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

7.4. РД 52.24.371. Массовая концентрация меди, свинца и кадмия в поверхностных водах суши.

Методика выполнения измерений инверсионным вольтамперометрическим методом

7.4.1. Область применения

7.4.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации растворенных форм меди, свинца и кадмия в пробах поверхностных вод суши в диапазонах от 0,5 до 30 мкг/дм³, от 2,0 до 25 мкг/дм³, от 0,10 до 10,0 мкг/дм³, соответственно, при выполнении измерений на анализаторе типа ИВА-3 и в диапазонах от 2 до 30 мкг/дм³, от 2 до 20 мкг/дм³, от 0,10 до 3,0 мкг/дм³, соответственно, при выполнении измерений на полярографе ПУ-1 инверсионным вольтамперометрическим методом.

При более высоких концентрациях определяемых металлов необходимо разбавление пробы тридистиллированной водой.

7.4.1.2. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением природных и очищенных сточных вод.

7.4.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

7.4.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 7.11.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией металлов выше указанных в таблице 7.11 после соответствующего разбавления погрешность измерения массовой концентрации металла в исходной пробе $\pm\Delta$ находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (7.5)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации металла в разбавленной пробе, рассчитанный по уравнению таблицы 7.11;

η – степень разбавления.

Таблица 7.11

**Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих
при доверительной вероятности $P = 0,95$**

Металл	Диапазон измерений массовых концентраций X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_s$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
Измерение с использованием анализатора ИВА-3 (из одной пробы)					
Медь	От 1 до 25 включ.	$0,2+0,045 \cdot X$	$0,3+0,087 \cdot X$	$0,2+0,056 \cdot X$	$0,7+0,18 \cdot X$
	Св.25 до 30 включ.	1,4	2,4	1,8	5,3
Свинец	От 2 до 7 включ.	$0,1+0,07 \cdot X$	$0,2+0,12 \cdot X$	0,8	$0,6+0,22 \cdot X$
	Св.7 до 12 включ.	$0,1+0,07 \cdot X$	$0,2+0,12 \cdot X$	1,1	$0,6+0,22 \cdot X$
	Св.12 до 25 включ.	0,9	1,6	1,1	3,4
Кадмий	От 0,5 до 4,0 включ.	$0,1+0,1 \cdot X$	$0,1+0,17 \cdot X$	$0,10 \cdot X$	$0,1+0,35 \cdot X$
	Св.4,0 до 10,0 включ.	0,4	0,7	0,6	1,5
Измерение с использованием анализатора ИВА-3 (в отдельной пробе)					
Медь	От 0,5 до 30 включ.	$0,1+0,035 \cdot X$	$0,1+0,059 \cdot X$	$0,02+0,03 \cdot X$	$0,11+0,12 \cdot X$
Свинец	От 2,0 до 4,0 включ.	0,1	0,1	0,2	$0,2+0,09 \cdot X$
	Св.4,0 до 12,0 включ.	$0,03 \cdot X$	$0,1+0,056 \cdot X$	0,5	$0,2+0,09 \cdot X$
Кадмий	От 0,10 до 3,0 включ.	$0,04 \cdot X$	$0,068 \cdot X$	$0,033 \cdot X$	$0,14 \cdot X$
	Св.3,0 до 5,0 включ.	$0,04 \cdot X$	$0,068 \cdot X$	0,48	$0,48+0,13 \cdot X$
Измерение с использованием полярографа ПУ-1					
Медь	От 2 до 30 включ.	$0,2+0,035 \cdot X$	$0,4+0,058 \cdot X$	$0,2+0,041 \cdot X$	$0,8+0,12 \cdot X$
Свинец	От 2 до 10 включ.	$0,2+0,051 \cdot X$	$0,3+0,092 \cdot X$	$0,2+0,059 \cdot X$	$0,7+0,19 \cdot X$
	Св.10 до 14 включ.	0,6	1,0	0,8	2,6
	Св.14 до 20 включ.	0,6	1,0	1,6	3,0
Кадмий	От 0,10 до 0,30 включ.	$0,01+0,03 \cdot X$	$0,01+0,048 \cdot X$	0,02	0,04

Металл	Диапазон измерений массовых концентраций X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_s$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм ³
	Св.0,30 до 1,0 включ.	$0,01+0,03 \cdot X$	$0,01+0,048 \cdot X$	$-0,02+0,16 \cdot X$	$0,04+0,12 \cdot X$
	Св.1,0 до 3,0 включ.	$0,01+0,03 \cdot X$	$0,01+0,048 \cdot X$	0,13	$0,04+0,12 \cdot X$

Пределы обнаружения при выполнении измерений из одной пробы составляют для меди, свинца – 1 мкг/дм³, кадмия – 0,03 мкг/дм³.

При выполнении измерений в отдельных пробах пределы обнаружения составляют для меди, свинца – 0,5 мкг/дм³ (анализатор типа ИВА-3) и 1 мкг/дм³ (ПУ-1), для кадмия – 0,05 мкг/дм³.

7.4.2.2. См. 4.2.2.2.2.

7.4.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

7.4.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

7.4.3.1.1. Инверсионный вольтамперометрический анализатор типа ИВА-3 или полярограф ПУ-1 5М2.840.016 ТО, снабженный регистрирующим устройством.

7.4.3.1.2. Миллиамперметр М-54 по ГОСТ 8711-93.

7.4.3.1.3. Цифровой вольтметр с диапазоном измерения до 2 В типа Ф-203.

7.4.3.1.4. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов меди ГСО 7255-96.

7.4.3.1.5. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов свинца (II) ГСО 7252-96.

7.4.3.1.6. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов кадмия ГСО 6690-93÷6692-93.

7.4.3.1.7. Насыщенный хлорсеребряный электрод (электрод сравнения) типа ЭВЛ-1МЗ – 2 шт.

7.4.3.1.8. Электрод платиновый проволоочный (диаметр 0,3 мм, длина 5 мм), впаянный в стеклянную трубку – 1 шт.

7.4.3.1.9. Электрод платиновый сетчатый по ГОСТ 6563-75 – 1 шт.

7.4.3.1.10. Электрод графитовый (рабочий электрод) ТМГЭ – тип 5, производства НПВП «Ива» – 1 шт.

7.4.3.1.11. Источник постоянного тока, обеспечивающий напряжение до 4 В при силе тока до 0,1 А – 1 шт.

7.4.3.1.12. Секундомер по ГОСТ 8.423-81.

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

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

7.4.3.1.15. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 8 шт.; 200 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 2 шт.

7.4.3.1.16. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 0,1 см³ – 7 шт.; 0,2 см³ – 5 шт.; 1 см³ – 12 шт.; 2 см³ – 4 шт.; 5 см³ – 5 шт.; 10 см³ – 7 шт.

7.4.3.1.17. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 10 см³ – 4 шт.

7.4.3.1.18. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 3 шт.; 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.

7.4.3.1.19. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-83 вместимостью: 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 4 шт.

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

7.4.3.1.21. Мешалка магнитная ММ-3М – 1 шт.

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

7.4.3.1.23. Устройство для обработки проб воды УФ-облучением типа УФР с комплектом кварцевых пробирок вместимостью не менее 30 см³.

7.4.3.1.24. Аппарат для бидистилляции воды стеклянный с шлифованными соединениями.

7.4.3.1.25. Электрохимическая ячейка закрытого типа, включающая четыре вспомогательных стаканчика, электролитические мостики и кварцевый электролизер вместимостью 20 см³ (рис. 7.13).

7.4.3.1.26. Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

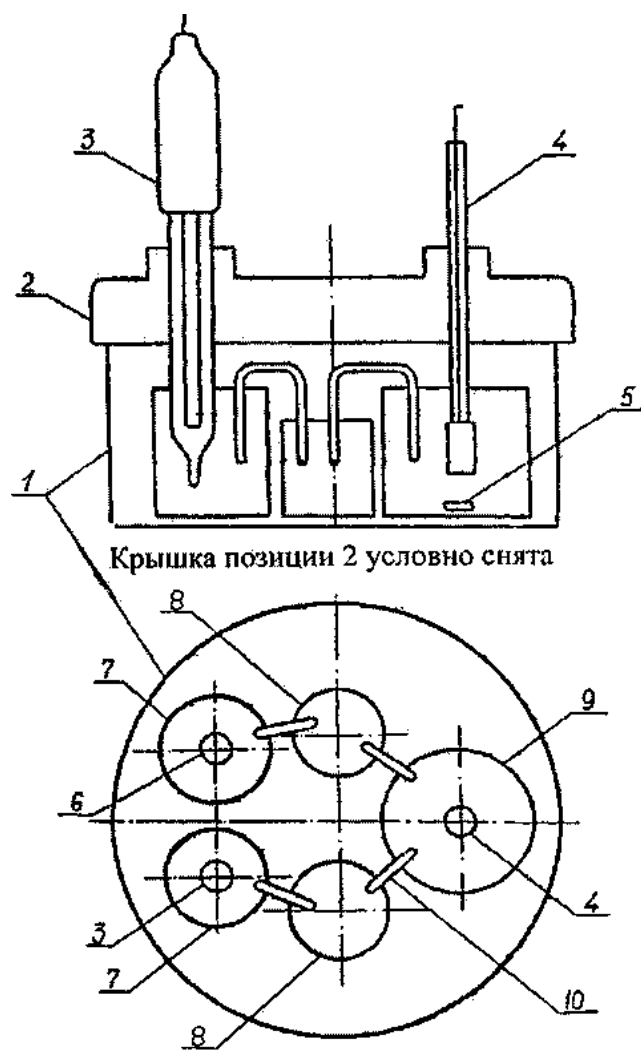
7.4.3.1.27. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

7.4.3.1.28. Тигель из стеклоуглерода вместимостью около 50 см³, диаметром 30-40 мм, высотой 40-70 мм.

7.4.3.1.29. Электролитический мостик с пористым стеклянным фильтром (рис. 7.14).

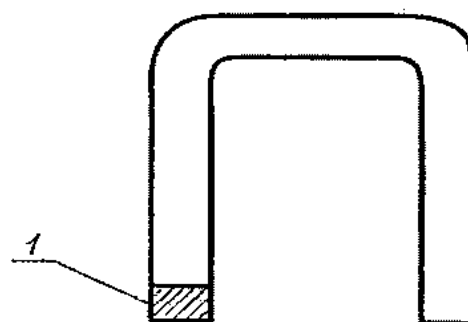
7.4.3.1.30. Перемешивающий элемент в стеклянной оболочке (длина 5-7 мм, диаметр 2-3 мм).

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 7.4.3.1.



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

Рис. 7.13. Электрохимическая ячейка



1 – пористый фильтр (высота 5-6 мм, диаметр – 10 мм)

Рис.7.14. Электролитический мостик

7.4.3.2. Реактивы и материалы

7.4.3.2.1. Медь металлическая марки М-ООк по ГОСТ 859-2001.

7.4.3.2.2. Свинец (II) азотнокислый (нитрат свинца) по ГОСТ 4236-77, х.ч.

7.4.3.2.3. Кадмий сернокислый (сульфат кадмия) по ГОСТ 4456-75, х.ч.

7.4.3.2.4. Кислота азотная по ГОСТ 11125-84, ос.ч. или по ГОСТ 4461-77, х.ч.

7.4.3.2.5. Кислота соляная по ГОСТ 14261-77, ос.ч. или по ГОСТ 3118-77, х.ч.

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

7.4.3.2.7. Ртуть (II) азотнокислая 1-водная (нитрат ртути) по ГОСТ 4520-78, х.ч. или ч.д.а.

7.4.3.2.8. Водорода пероксид по ГОСТ 10929-76, х.ч.

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

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

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

7.4.3.2.12. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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

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

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 7.4.3.2.

7.4.4. Метод измерений

Определение основано на электрохимическом концентрировании меди, свинца и кадмия путем восстановления ионов Cu(II), Pb(II) и Cd(II) на рабочем электроде при потенциале предельного диффузионного тока с последующей регистрацией величины максимального анодного тока при электрорастворении осадка. Рабочий электрод формируется путем электроосаждения ртути из разбавленных растворов ее соли на поверхности графитового диска. Величина аналитического сигнала (АС), регистрируемого при электрорастворении осадка,

функционально зависит от концентрации ионов меди, свинца и кадмия в анализируемом растворе.

В зависимости от используемого оборудования (инверсионный вольтамперометрический анализатор или полярограф) в методике предусмотрено два варианта определения.

7.4.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.4.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации меди, свинца и кадмия в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

7.4.5.2. По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 1, 2, 3 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

7.4.5.3. См. 4.2.2.5.3.

7.4.5.4. См. 5.2.2.5.4.

7.4.5.5. См. 5.2.2.5.5.

7.4.6. Требования к квалификации операторов

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

7.4.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

7.4.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы. Пробы фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1 %-ном растворе соляной кислоты и дву-

кратным кипячением в бидистиллированной воде. При фильтровании первые порции фильтрата отбрасывают. Фильтрат подкисляют концентрированной соляной кислотой из расчета 5 см^3 на 1 дм^3 воды и хранят до анализа в полиэтиленовой посуде.

7.4.9. Подготовка к выполнению измерений

7.4.9.1. Приготовление растворов и реактивов

7.4.9.1.1. Раствор нитрата ртути с концентрацией ионов ртути $1,0 \text{ г/дм}^3$

В мерную колбу вместимостью 250 см^3 , содержащую 50 см^3 тридистиллированной воды, количественно переносят $0,427 \text{ г}$ нитрата ртути ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и $0,5 \text{ см}^3$ концентрированной азотной кислоты и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят не более 6 мес.

7.4.9.1.2. Раствор соляной кислоты, 1:1

К 200 см^3 тридистиллированной воды добавляют при перемешивании 200 см^3 концентрированной соляной кислоты. Хранят в плотно закрытой посуде.

7.4.9.1.3. Раствор соляной кислоты, 0,3 %-ный

К 250 см^3 тридистиллированной воды добавляют $2,5 \text{ см}^3$ концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Хранят в плотно закрытой посуде.

7.4.9.1.4. Раствор серной кислоты, 1:5

К 50 см^3 тридистиллированной воды добавляют при перемешивании 10 см^3 концентрированной серной кислоты. Хранят в плотно закрытой посуде.

7.4.9.1.5. Раствор пероксида водорода, 3 %-ный

К 10 см^3 тридистиллированной воды добавляют 1 см^3 пероксида водорода. Раствор готовят в день использования.

7.4.9.1.6. Раствор гидроксида натрия, 25 %-ный

В 150 см^3 тридистиллированной воды растворяют 50 г гидроксида натрия. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

7.4.9.1.7. Раствор гидроксида натрия, 4 %-ный

В 192 см^3 дистиллированной воды растворяют 8 г гидроксида натрия. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

7.4.9.1.8. Раствор перманганата калия, 10 %-ный

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

7.4.9.1.9. Бидистиллированная вода

В стеклянную колбу аппарата для получения бидистиллята наливают дистиллированную воду, добавляют 2-3 см³ щелочного раствора перманганата калия и осуществляют перегонку. Хранят не более 10 дней в полиэтиленовой посуде.

7.4.9.1.10. Тридистиллированная вода

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

7.4.9.1.11. Насыщенный раствор хлорида калия

В 140 см³ тридистиллированной воды, нагретой до 50-60 °С, растворяют 60 г хлорида калия. Раствор охлаждают и отделяют от осадка декантацией.

7.4.9.2. Приготовление градуировочных растворов

7.4.9.2.1. Общие указания

7.4.9.2.1.1. Градуировочные растворы Cu(II) готовят из ГСО ионов меди или из металлической меди.

При использовании ГСО производят разбавление исходного раствора в соответствии с инструкцией по его применению. Массовая концентрация ионов меди в рабочих градуировочных растворах должна составлять 0,02 мг/дм³, 0,1 мг/дм³ и 0,2 мг/дм³.

Приготовление градуировочных растворов из металлической меди выполняют в соответствии с 7.4.9.2.2.

7.4.9.2.1.2. Градуировочные растворы Pb(II) готовят из ГСО ионов свинца или из нитрата свинца.

При использовании ГСО производят разбавление исходного раствора в соответствии с инструкцией по его применению. Массовая концентрация ионов свинца в рабочих градуировочных растворах должна составлять 0,05 мг/дм³ и 0,1 мг/дм³.

Приготовление градуировочных растворов из нитрата свинца выполняют в соответствии с 7.4.9.2.3.

7.4.9.2.1.3. Градуировочные растворы Cd(II) готовят из ГСО ионов кадмия или из сульфата кадмия.

При использовании ГСО производят разбавление исходного раствора в соответствии с инструкцией по его применению. Массовая концентрация ионов кадмия в рабочих градуировочных растворах должна составлять 0,02 мг/дм³ и 0,1 мг/дм³.

Приготовление градуировочных растворов из сульфата кадмия выполняют в соответствии с 7.4.9.2.4.

Для всех градуировочных растворов погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 2 % относительно приписанного значения массовой концентрации металла.

7.4.9.2.2. Приготовление градуировочных растворов меди

7.4.9.2.2.1. Основной раствор сульфата меди с массовой концентрацией ионов меди 1000 мг/дм^3

В 12 см^3 раствора серной кислоты (см. 7.4.9.1.4) растворяют при нагревании $1,000 \text{ г}$ металлической меди, добавляя по каплям 3 %-ный раствор пероксида водорода. Затем добавляют к раствору около 50 см^3 тридистиллированной воды и кипятят 10 мин для разрушения избытка пероксида водорода. После охлаждения раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят его объем до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в плотно закрытой склянке не более 6 мес.

7.4.9.2.2.2. Промежуточный раствор сульфата меди с массовой концентрацией ионов меди 10 мг/дм^3

Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают $1,0 \text{ см}^3$ основного раствора сульфата меди (см. 7.4.9.2.2.1), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят не более 1 мес.

7.4.9.2.2.3. Рабочий раствор сульфата меди с массовой концентрацией ионов меди $0,20 \text{ мг/дм}^3$ ($0,20 \text{ мкг/см}^3$)

Пипеткой вместимостью 2 см^3 отбирают $2,0 \text{ см}^3$ промежуточного раствора сульфата меди (7.4.9.2.2.2), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

7.4.9.2.2.4. Рабочий раствор сульфата меди с массовой концентрацией ионов меди $0,10 \text{ мг/дм}^3$ ($0,10 \text{ мкг/см}^3$)

Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают $1,0 \text{ см}^3$ промежуточного раствора сульфата меди (см. 7.4.9.2.2.2), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

7.4.9.2.2.5. Рабочий раствор сульфата меди с массовой концентрацией ионов меди $0,020 \text{ мг/дм}^3$ ($0,020 \text{ мкг/см}^3$)

Пипеткой вместимостью 10 см^3 отбирают $10,0 \text{ см}^3$ рабочего раствора сульфата меди с концентрацией $0,20 \text{ мкг/см}^3$ (см. 7.4.9.2.2.3), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

7.4.9.2.3. Приготовление градуировочных растворов свинца

7.4.9.2.3.1. Основной раствор нитрата свинца с массовой концентрацией ионов свинца 1000 мг/дм^3

В 30 см^3 тридистиллированной воды, содержащей 2 см^3 концентрированной азотной кислоты, растворяют $1,600 \text{ г}$ нитрата свинца, предварительно высушенного в сушильном шкафу до постоянного веса при $100\text{--}105^\circ\text{C}$, и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 . Объем раствора доводят до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в плотно закрытой склянке не более 6 мес.

7.4.9.2.3.2. Промежуточный раствор нитрата свинца с массовой концентрацией ионов свинца 10 мг/дм^3

Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают $1,0 \text{ см}^3$ основного раствора нитрата свинца (см. 7.4.9.2.3.1), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , содержащую $0,5 \text{ см}^3$ концентрированной азотной кислоты, и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в плотно закрытой склянке не более 1 мес.

7.4.9.2.3.3. Рабочий раствор нитрата свинца с массовой концентрацией ионов свинца $0,10 \text{ мг/дм}^3$ ($0,10 \text{ мкг/см}^3$)

Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают $1,0 \text{ см}^3$ промежуточного раствора нитрата свинца (см. 7.4.9.2.3.2), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

7.4.9.2.3.4. Рабочий раствор нитрата свинца с массовой концентрацией ионов свинца $0,050 \text{ мг/дм}^3$ ($0,050 \text{ мкг/см}^3$)

Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают $1,0 \text{ см}^3$ промежуточного раствора нитрата свинца (см. 7.4.9.2.3.2), помещают в мерную колбу вместимостью 200 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

7.4.9.2.4. Приготовление градуировочных растворов кадмия

7.4.9.2.4.1. Основной раствор сульфата кадмия с массовой концентрацией ионов кадмия 1000 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 , содержащую 50 см^3 тридистиллированной воды и $0,5 \text{ см}^3$ концентрированной серной кислоты, количественно переносят $2,2810 \text{ г}$ сульфата кадмия и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в плотно закрытой склянке не более 6 мес.

7.4.9.2.4.2. Промежуточный раствор сульфата кадмия с массовой концентрацией ионов кадмия 100 мг/дм^3

Пипеткой вместимостью 10 см^3 отбирают $10,0 \text{ см}^3$ основного раствора сульфата кадмия (см. 7.4.9.2.4.1), помещают в мерную колбу

вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят не более 1 мес.

7.4.9.2.4.3. Промежуточный раствор сульфата кадмия с массовой концентрацией ионов кадмия 1,0 мг/дм³

Пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 1,0 см³ промежуточного раствора сульфата кадмия (см. 7.4.9.2.4.2), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят не более 7 дней.

7.4.9.2.4.4. Рабочий раствор сульфата кадмия с массовой концентрацией ионов кадмия 0,10 мг/дм³ (0,10 мкг/см³)

Пипеткой вместимостью 10 см³ отбирают 10,0 см³ промежуточного раствора сульфата кадмия (см. 7.4.9.2.4.3), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

7.4.9.2.4.5. Рабочий раствор сульфата кадмия с массовой концентрацией ионов кадмия 0,020 мг/дм³ (0,020 мкг/см³)

Пипеткой вместимостью 10 см³ отбирают 10,0 см³ рабочего раствора сульфата кадмия (см. 7.4.9.2.4.4), помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

7.4.9.3. Требования к проведению измерений

7.4.9.3.1. Программой работы полуавтоматического анализатора ИВА-3 предусмотрена электрохимическая регенерация поверхности рабочего электрода в цикле измерения для одной пробы.

7.4.9.3.2. Введение пробы и добавок производят при работе анализатора ИВА-3 в режиме регенерации с целью устранения помех в результате неконтролируемого выдерживания электрода при постоянном потенциале.

7.4.9.3.3. Чистоту применяемой посуды и реактивов контролируют проведением измерения АС фоновго электролита (холостой опыт). Величина АС холостого опыта должна быть не более половины АС анализируемой пробы. Оптимальными являются такое качество реактивов и чистота посуды, когда обеспечивается АС фоновго электролита, близкий к нулю. В противном случае устанавливают причину загрязнения и устраняют ее.

7.4.9.3.4. При работе на полярографе ПУ-1 регенерацию поверхности рабочего электрода после измерения АС проводят следующим образом. Устанавливают на полярографе время задержки потенциала

0,1 с, включают магнитную мешалку для перемешивания исследуемого раствора в электролизере, выдерживают электрод в таком режиме 2 мин и повторяют измерение АС. Непосредственно перед измерением АС необходима выдержка электролита без перемешивания в течение 30 с.

Независимо от используемого прибора при переходе к анализу новой пробы необходимо торец электрода механически отполировать на бумажном фильтре до устранения видимых царапин и тщательно обмыть его тридистиллированной водой. Качество зачистки электрода существенно влияет на величину АС и точность измерений.

7.4.9.3.5. При регистрации АС электрохимического растворения меди, свинца и кадмия необходимо загроублять чувствительность регистрирующего потенциометра по оси ординат всякий раз, когда величина АС пробы превысит 45-50 мм. Все измерения для одной пробы проводят при одинаковой чувствительности потенциометра.

7.4.9.3.6. Для получения достоверного результата регистрируют не менее 3-х измерений АС электрохимического растворения меди, свинца и кадмия и для одной точки графика берут среднее значение АС.

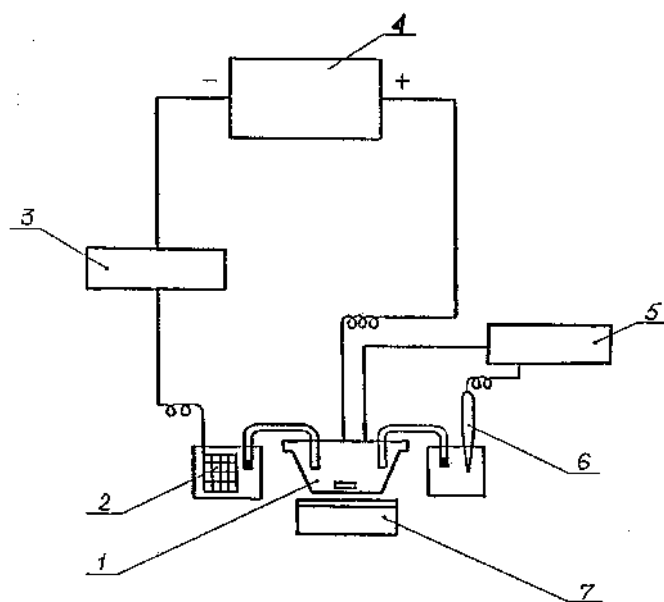
7.4.9.4. Устранение мешающего влияния органических веществ

7.4.9.4.1. Определению мешают находящиеся в поверхностных водах органические соединения природного и антропогенного происхождения, которые связывают Cu(II) , Pb(II) и Cd(II) в комплексы различной прочности. Для устранения этих мешающих влияний разрушают органическую матрицу пробы электрохимически или УФ-облучением.

7.4.9.4.2. Для разрушения органической матрицы пробы УФ-облучением берут 20 см³ анализируемой воды, подготовленной в соответствии с разделом 7.4.8, помещают в кварцевую пробирку устройства для УФ-облучения и включают лампу. Время облучения проб для каждого водного объекта устанавливают индивидуально. Для этого пробу облучают в течение 0,5; 1; 2; 3 ч, определяют в серии проб содержание меди, свинца и кадмия и останавливаются на минимальном времени, при котором их содержание не увеличивается.

7.4.9.4.3. Для электрохимического разрушения органической матрицы пробы собирают установку для проведения электролиза в соответствии с рис. 7.15.

В стакан вместимостью 50 см³ вносят 2,5 см³ раствора соляной кислоты 1:1, 2,0 см³ 25 %-ного раствора гидроксида натрия и 15,5 см³



1 – рабочий электрод (тигель из стеклоуглерода); 2 – вспомогательный электрод (платиновая сетка); 3 – миллиамперметр; 4 – источник постоянного тока; 5 – вольтметр; 6 – электрод сравнения; 7 – магнитная мешалка

Рис.7.15. Схема установки для проведения электрохимической обработки проб поверхностных вод

анализируемой пробы воды. Измеряют рН полученного раствора (рН должен составлять 2-3) и в случае необходимости корректируют его. Раствор помещают в стеклоуглеродный тигель установки, включают магнитную мешалку и проводят электролиз раствора в течение 15-20 мин при потенциале от плюс 1,4 до плюс 1,5 В включительно и токе в цепи 10-40 мА.

7.4.10. Выполнение измерений

7.4.10.1. Выполнение измерений массовых концентраций меди, свинца и кадмия из одной пробы с использованием анализатора типа ИВА-3

7.4.10.1.1. Измерение АС меди и свинца в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 8,8 см³ 0,3 %-ного раствора соляной кислоты и 0,2 см³ раствора нитрата ртути.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики ячейки заполняют 0,3 %-ным раствором соляной кислоты. Графитовый электрод, механически очищенный на фильтровальной бумаге, опускают в электролизер. Платиновый и насыщенный хлорсеребряный электроды, служащие вспомогательным и электродом сравнения, опускают во вспомогательные емкости. Электролизер и вспомогательные емкости соединяют электролитическими мостиками. Проводят электролиз при потенциале минус 1,0 В и перемешивании в течение 1 мин. АС фонового электролита регистрируют в стадии электрорастворения полученного на рабочем электроде осадка при скорости изменения

потенциала 0,4 В/с и конечном потенциале 0,1 В. Для расчетов используют среднее значение 3-х измерений АС.

7.4.10.1.2. Измерение АС меди и свинца в пробе

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят последовательно 1,0 см³ анализируемой пробы, обработанной в соответствии с 7.4.9.4.2 или 7.4.9.4.3, и две добавки градуировочных растворов Cu(II) и Pb(II) в соответствии с рекомендациями таблицы 7.12. Последовательно регистрируют величину АС каждого анализируемого раствора 3 раза в условиях, аналогичных 7.4.10.1.1.

Таблица 7.12

Рекомендуемые объемы градуировочных растворов меди, свинца и кадмия (при определении кадмия в отдельной пробе)

Металл	Диапазон измеряемых концентраций, мкг/дм ³	Объем добавки градуировочных растворов, см ³		Концентрация градуировочных растворов, мкг/см ³
		1 добавка	2 добавка	
Медь	От 0,5 до 2,0 включ.	0,1	0,1	0,02
	Св. 2,0 до 5,0 включ.	0,2	0,2	0,02
	Св. 5,0 до 10 включ.	0,1	0,1	0,1
	Св. 10 до 30 включ.	0,1	0,1	0,2
Свинец	От 2,0 до 7,0 включ.	0,1	0,1	0,05
	Св. 7,0 до 15 включ.	0,1	0,1	0,1
	Св. 15 до 25 включ.	0,1	0,2	0,1
Кадмий	От 0,1 до 1,0 включ.	0,1	0,2	0,02
	Св. 1,0 до 3,0 включ.	0,1	0,1	0,1
	Св. 3,0 до 5,0 включ.	0,1	0,2	0,1

7.4.10.1.3. Измерение АС кадмия в фоновом электролите

За величину АС кадмия в фоновом электролите принимают его значение, измеренное в соответствии с 7.4.10.1.2 (одновременно с измерением АС меди и свинца со второй добавкой).

7.4.10.1.4. Измерение АС кадмия в пробе

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят последовательно 4,0 см³ анализируемой пробы, обработанной в соответствии с 7.4.9.4.2 или 7.4.9.4.3, и две добавки градуировочного раствора Cd(II) в соответствии с рекомендациями таблицы 7.13.

Таблица 7.13

Объемы градуировочных растворов кадмия (при определении кадмия совместно с медью и свинцом)

Диапазон измеряемых концентраций кадмия,	Объем добавки градуировочных растворов, см ³	Концентрация градуировочных растворов,	Концентрация кадмия в анализируемом растворе, мкг/дм ³

мкг/дм ³	1 добавка	2 добавка	мкг/см ³	1 добавка	2 добавка
От 0,1 до 1,0 включ.	0,1	0,2	0,02	0,14	0,41
Св. 1,0 до 5,0 включ.	0,1	0,2	0,1	0,69	2,06
Св. 5,0 до 10,0 включ.	0,2	0,2	0,1	1,38	2,74

Последовательно регистрируют величину АС каждого анализируемого раствора (пробы, пробы с первой и со второй добавками) 3 раза в условиях, аналогичных 7.4.10.1.1. Для расчетов используют среднее значение трех измерений АС.

7.4.10.2. Выполнение измерений массовой концентрации меди, свинца и кадмия в отдельных пробах с использованием анализатора типа ИВА-3

7.4.10.2.1. Измерение АС в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 7,3 см³ (при определении меди), 8,8 см³ (при определении свинца) или 5,8 см³ (при определении кадмия) 0,3 %-ного раствора соляной кислоты и 0,2 см³ раствора нитрата ртути.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики ячейки заполняют 0,3 %-ным раствором соляной кислоты. Графитовый электрод, механически очищенный на фильтровальной бумаге, опускают в электролизер.

Платиновый и насыщенный хлорсеребряный электроды, служащие вспомогательным и электродом сравнения, опускают во вспомогательные емкости. Электролизер и вспомогательные емкости соединяют электролитическими мостиками. Проводят электролиз при потенциале минус 0,9 В, минус 1,0 В или минус 1,1 В при определении меди, свинца и кадмия, соответственно, и перемешивании в течение 1 мин. АС фонового электролита регистрируют в стадии электрорасстворения полученного на рабочем электроде осадка при скорости изменения потенциала 0,4 В/с и конечном потенциале 0,1 В. Для расчетов используют среднее значение трех измерений АС.

7.4.10.2.2. Измерение АС меди, свинца или кадмия в пробах

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят последовательно 2,5 см³ (при определении меди), 1,0 см³ (при определении свинца) или 4,0 см³ (при определении кадмия) анализируемой

пробы, обработанной в соответствии с 7.4.9.4.2 или 7.4.9.4.3, и две добавки градуировочных растворов Cu(II), Pb(II) или Cd(II) в соответствии с рекомендациями таблицы 7.12. Последовательно регистрируют величину АС каждого анализируемого раствора 3 раза в условиях, аналогичных 7.4.10.2.1. Для расчетов используют среднее значение трех измерений АС.

7.4.10.3. Выполнение измерений массовой концентрации меди с использованием полярографа ПУ-1

7.4.10.3.1. Измерение АС в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 7,7 см³ (или 8,7 см³) 0,3%-ного раствора соляной кислоты и 0,3 см³ раствора нитрата ртути.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики заполняют 0,3 %-ным раствором соляной кислоты. Графитовый электрод, механически очищенный на фильтровальной бумаге до устранения видимых царапин, опускают в электролизер. Насыщенный хлорсеребряный и платиновый электроды, служащие электродом сравнения и вспомогательным, опускают во вспомогательные емкости. Электролизер и вспомогательные емкости соединяют электролитическими мостиками. На полярографе ПУ-1 устанавливают диапазон тока 0,5·10, дифференцирование +10, амплитуду анодной развертки 1,3 В, вид полярографии – постоянно-токовая, скорость изменения линейной развертки потенциала 0,10 В/с. Включают магнитную мешалку и проводят электролиз при потенциале минус 1,2 В относительно хлорсеребряного электрода в течение 1 мин. Затем отключают магнитную мешалку и через 30 с регистрируют АС фонового электролита в стадии электрорастворения. АС фонового электролита регистрируют 3 раза. Для расчетов используют среднее значение трех измерений. Далее включают магнитную мешалку и проводят электрохимическую регенерацию поверхности рабочего электрода.

7.4.10.3.2. Измерение АС в пробе

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят последовательно 2,0 см³ анализируемой пробы (или 1,0 см³, если концентрация меди превышает 10 мкг/дм³; общий объем раствора в электролизере должен быть при этом 10,0 см³) и две добавки градуировочного раствора Cu(II) в соответствии с рекомендациями таблицы 7.12. Последовательно регистрируют величину АС каждого анализи-

руемого раствора 3 раза в условиях, аналогичных 7.4.10.3.1. Для расчетов используют среднее значение трех измерений АС.

7.4.10.4. Выполнение измерений массовой концентрации свинца с использованием полярографа ПУ-1

7.4.10.4.1. Измерение АС в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 8,7 см³ 0,3 %-ного раствора соляной кислоты и 0,3 см³ раствора нитрата ртути.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики заполняют 0,3 %-ным раствором соляной кислоты. Графитовый электрод, механически очищенный на фильтровальной бумаге до устранения видимых царапин, опускают в электролизер. Насыщенный хлорсеребряный и платиновый электроды, служащие электродом сравнения и вспомогательным, опускают во вспомогательные емкости.

Электролизер и вспомогательные емкости соединяют электролитическими мостиками. На полярографе ПУ-1 устанавливают диапазон тока 0,5·10, дифференцирование +10, амплитуду анодной развертки 1,2 В, вид полярографии – постоянно-токовая, скорость изменения линейной развертки потенциала 0,10 В/с. Включают магнитную мешалку и проводят электролиз при потенциале минус 1,1 В относительно хлорсеребряного электрода в течение 1-2 мин. Затем отключают магнитную мешалку и через 30 с регистрируют АС фонового электролита в стадии электрорастворения. АС фонового электролита регистрируют 3 раза. Для расчетов используют среднее значение трех измерений. Далее включают магнитную мешалку и проводят электрохимическую регенерацию поверхности рабочего электрода.

7.4.10.4.2. Измерение АС в пробе

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят последовательно 1,0 см³ анализируемой пробы и две добавки градуировочного раствора Pb(II) в соответствии с рекомендациями таблицы 7.12. Последовательно регистрируют величину АС каждого анализируемого раствора 3 раза в условиях, аналогичных 7.4.10.4.1. Для расчетов используют среднее значение трех измерений АС.

7.4.10.5. Выполнение измерений массовой концентрации кадмия с использованием полярографа ПУ-1

7.4.10.5.1. Измерение АС в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 3,6 см³ тридистиллированной воды, 0,2 см³ концентрированной соляной кислоты и 0,2 см³ раствора нитрата ртути.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики заполняют 0,3 %-ным раствором соляной кислоты. Графитовый электрод, механически очищенный на фильтровальной бумаге до устранения видимых царапин, опускают в электролизер.

Насыщенный хлорсеребряный и платиновый электроды, служащие электродом сравнения и вспомогательным, опускают во вспомогательные емкости. Электролизер и вспомогательные емкости соединяют электролитическими мостиками. На полярографе ПУ-1 устанавливают диапазон тока 0,5х1000, амплитуду анодной развертки 1,2 В, вид полярограммы – переменного тока с прямоугольной формой напряжения, скорость изменения линейной развертки потенциала 70 мВ/с, амплитуда модуляции переменного тока 40 мВ. Включают магнитную мешалку и проводят электролиз при потенциале минус 1,1 В относительно хлорсеребряного электрода в течение 1-5 мин. Затем отключают магнитную мешалку и через 30 с регистрируют АС фонового электролита в стадии электрорастворения. Далее включают магнитную мешалку и проводят электрохимическую регенерацию поверхности рабочего электрода. Для расчетов используют среднее значение 3-х измерений АС.

7.4.10.5.2. Измерение АС в пробе

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят последовательно 6,0 см³ анализируемой пробы и две добавки градуировочного раствора Cd(II) в соответствии с рекомендациями таблицы 7.12. Последовательно регистрируют величину АС каждого анализируемого раствора 3 раза в условиях, аналогичных 7.4.10.5.1. Для расчетов используют среднее значение трех измерений АС.

7.4.11. Вычисление и оформление результатов измерений

7.4.11.1. *Вычисление результатов измерений массовой концентрации меди и свинца*

Для расчета концентраций меди и свинца в анализируемой пробе строят графики зависимости величины АС от объема введенных в электролизер рабочих растворов сульфата меди и нитрата свинца.

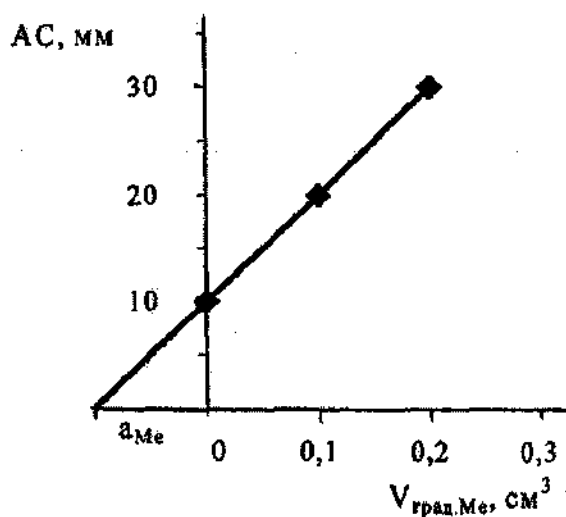


Рис. 7.16. Зависимость аналитического сигнала от объема введенных в электролизер градуировочных растворов Cu (II) и Pb (II)

По оси абсцисс откладывают объем введенных в электролизер добавок рабочих градуировочных растворов Cu(II) и Pb(II) $V_{\text{град}}$, см^3 , а по оси ординат величину АС, мм, соответствующую исходной пробе воды и пробе с первой и второй добавками определяемого металла за вычетом значения АС фонового электролита (рис. 7.16).

Из полученных зависимостей находят графически величину отрезка "а", отсекаемого на оси абсцисс и характеризующего содержание определяемого ме-

талла в анализируемой пробе.

Массовые концентрации меди и свинца в анализируемой пробе воды X , мкг/дм^3 , вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot C \cdot 1000}{V} + C_0, \quad (7.6)$$

где a – величина отрезка, найденная из графиков зависимостей АС от введенного объема градуировочных растворов сульфата меди и нитрата свинца, см^3 ;

C – концентрация меди и свинца в градуировочных растворах, используемых для добавок, мкг/см^3 ;

V – объем пробы воды, взятый для анализа, см^3 ;

C_0 – поправка, компенсирующая систематическую погрешность (таблица 7.14).

7.4.11.2. Вычисление результатов измерений массовой концентрации кадмия

Для расчета концентрации кадмия в анализируемой пробе при выполнении измерений на полярографе ПУ-1 или в отдельной пробе на анализаторе типа ИВА-3 строят графики зависимости величины АС от объема введенных в электролизер рабочих растворов сульфата кадмия.

Значения поправок C_0 для разных вариантов выполнения измерений

Вариант выполнения измерений	Определяемый металл	Диапазон измеряемых концентраций, мкг/дм ³	Значение поправки C_0 , мкг/дм ³
Измерение на анализаторе типа ИВА-3 из одной пробы	Медь	1,0-5,0	-0,3
		св. 5,0-15	0
	Свинец	св. 15-30	+1,2
		2,0-10	0
		св.10-25	+1,0
	Медь	0,5-30	0
	Свинец	2,0-12,0	0
Измерение на полярографе ПУ-1	Медь	2,0-5,0	-0,2
		св. 5,0-30	0
	Свинец	2,0-20	0

По оси абсцисс откладывают объем введенных в электролизер добавок рабочих растворов $Cd(II)$ в см, а по оси ординат – величину АС в мм, соответствующую исходной пробе воды и пробе с первой и второй добавками определяемого металла за вычетом значения АС фоновое электролита (рисунок 7.16).

Из полученных зависимостей находят графически величину отрезка “а”, отсекаемого на оси абсцисс и характеризующего содержание кадмия в анализируемой пробе.

Массовую концентрацию кадмия в анализируемой пробе воды вычисляют по формулам:

– при измерении на ПУ-1

$$X = \frac{1,2 \cdot a \cdot C \cdot 1000}{V}, \quad (7.7)$$

– при измерении на ИВА-3

$$X = \frac{a \cdot C \cdot 1000}{V}, \quad (7.8)$$

где X – массовая концентрация кадмия в анализируемой пробе воды, мкг/дм³;

1,2 – коэффициент, компенсирующий систематическую погрешность;

a – величина отрезка, найденная из графиков зависимостей АС от введенного объема градуировочных растворов сульфата кадмия, см³;

C – концентрация кадмия в градуировочных растворах, используемых для добавок, мкг/см³;

V – объем пробы воды, взятый для анализа, см^3 .

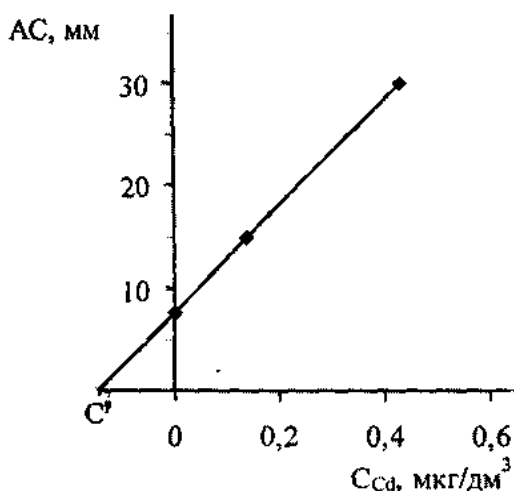


Рис. 7.17. Зависимость аналитического сигнала от концентрации $Cd(II)$ в растворе электрохимической ячейки

Для расчета концентрации кадмия в анализируемой пробе при выполнении измерений на анализаторе типа ИВА-3 из одной пробы с медью и свинцом строят график зависимости величины $АС$ от концентрации $Cd(II)$ в электролизере.

По оси абсцисс откладывают концентрации $Cd(II)$ в электролизере в соответствии с величиной введенных в него добавок рабочего раствора в мкг/дм^3 (таблица 7.13), а по оси ординат – величину $АС$ в мм , соответствующую пробе

воды и пробе с первой и второй добавками кадмия за вычетом значения $АС$ фонового электролита (рисунок 7.17).

Из полученной зависимости находят графически величину отрезка C' , отсекаемого на оси абсцисс и характеризующего концентрацию кадмия в анализируемом растворе.

Массовую концентрацию кадмия в анализируемой пробе воды X , мкг/дм^3 , вычисляют по формуле

$$X = 3,6 \cdot C', \quad (7.9)$$

где 3,6 – коэффициент, учитывающий разбавление пробы в процессе анализа;

C' – величина отрезка, найденная из графика зависимости $АС$ от концентрации кадмия в электролизере, мкг/дм^3 .

Если для устранения мешающего влияния органических веществ применяли электрохимическую обработку пробы, в результат, рассчитанный по формулам (7.6-7.9), следует ввести поправку на разбавление пробы – умножить на коэффициент $20/15,5 = 1,29$.

7.4.11.3. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{мкг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (7.10)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости

$t(2,77 \cdot \sigma_r)$; при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 7.4.12.2;

$\pm \Delta$ – характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации ионов меди, свинца и кадмия (таблица 7.11).

7.4.11.4. См. 2.4.2.2.2.

7.4.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

7.4.12.1. Общие положения

7.4.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

7.4.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

7.4.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости

См. 2.5.2.1.

7.4.12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5.

7.4.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

7.5. РД 52.24.516. Массовая концентрация меди и цинка в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом из одной пробы

7.5.1. Область применения

7.5.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации растворенных форм меди и цинка в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 2 до 80 мкг/дм³ фотометрическим методом из одной пробы.

При анализе проб воды с массовой концентрацией меди или цинка, превышающей 80 мкг/дм³, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы очищенной водой.

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

7.5.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

7.5.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблицах 7.15 и 7.16.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией меди или цинка свыше 80 мкг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения массовой концентрации меди или цинка в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения меди и цинка составляет 1 мкг/дм³.

7.5.2.2. См. 4.2.2.2.2.

Таблица 7.15

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$ при выполнении измерений массовой концентрации меди

Диапазон измерений массовой концентрации меди X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
От 2 до 5 включ.	$0,5 + 0,011 \cdot X$	0,6	0,3	1,3
Св. 5 до 80 включ.	$0,5 + 0,011 \cdot X$	$1,0 + 0,038 \cdot X$	$0,2 + 0,074 \cdot X$	$1,7 + 0,13 \cdot X$

Таблица 7.16

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$ при выполнении измерений массовой концентрации цинка

Диапазон измерений массовой концентрации цинка X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (средне-квадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
От 2 до 50 включ.	$0,5+0,017 \cdot X$	$0,3+0,069 \cdot X$	$0,08+0,041 \cdot X$	$0,6+0,14 \cdot X$
Св. 50 до 80 включ.	$0,5+0,017 \cdot X$	3,7	2,2	7,5

7.5.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

7.5.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

7.5.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 500 г.

7.5.3.1.4. рН-метр или иономер любого типа (рН-150, рН-155, Экотест-2000, Анион-410 и др.) с измерительным стеклянным и хлор-серебряным вспомогательным электродами.

7.5.3.1.5. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов меди ГСО 7255-96.

7.5.3.1.6. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов цинка ГСО 7256-96.

7.5.3.1.7. Термометр лабораторный по ГОСТ 29224-91 с диапазоном от 0 °С до 100 °С.

7.5.3.1.8. Колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 3 шт.; 500 см³ – 1 шт.

7.5.3.1.9. Пробирки градуированные исполнения 2 с притертой стеклянной пробкой по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 10 шт.

7.5.3.1.10. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 3 шт.; 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 5 шт.

7.5.3.1.11. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см^3 – 3 шт.

7.5.3.1.12. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см^3 – 7 шт.; 100 см^3 – 4 шт.; 250 см^3 – 3 шт.

7.5.3.1.13. Колбы конические Кн, исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 см^3 – 6 шт.; 500 см^3 – 6 шт.; 1 дм^3 – 1 шт.

7.5.3.1.14. Воронки делительные ВД, исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 см^3 – 7 шт.; 500 см^3 – 7 шт.

7.5.3.1.15. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см^3 – 5 шт.; 250 см^3 – 3 шт.; 500 см^3 – 3 шт.

7.5.3.1.16. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-14/8 по ГОСТ 25336-82.

7.5.3.1.17. Чашки выпарительные №2, №3, № 4 по ГОСТ 9147-80 вместимостью: 50 см^3 – 1 шт.; $100\text{--}150\text{ см}^3$ – 2 шт.

7.5.3.1.18. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром: $25\text{--}36\text{ мм}$ – 7 шт.; 75 мм – 1 шт.

7.5.3.1.19. Палочки стеклянные – 7 шт.

7.5.3.1.20. Эксикаторы исполнения 2, диаметром 190 мм по ГОСТ 25336-82 – 3 шт.

7.5.3.1.21. Колба с тубусом (Бунзена) исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью $0,5\text{--}1,0\text{ дм}^3$.

7.5.3.1.22. Воронка Бюхнера № 4 или № 5 по ГОСТ 9147-80.

7.5.3.1.23. Чашка ЧБН (Петри) исполнения 2 по ГОСТ 25336-82.

7.5.3.1.24. Воронка фильтрующая исполнения 1 с пористой пластиной (пор $100\text{--}160$), диаметром $37\text{--}46\text{ мм}$, по ГОСТ 25336-82.

7.5.3.1.25. Установка из термически стойкого стекла для перегонки растворителей (круглодонная колба К-1 вместимостью 1 дм^3 с взаимозаменяемым конусом 29/32, елочный дефлегматор длиной не менее 250 мм со взаимозаменяемыми конусами 19/26-29/32, холодильник прямой ХПТ исполнения 1 со взаимозаменяемыми конусами 14/23 длиной 300 мм или 400 мм и аллонж АИ-14/23) по ГОСТ 25336-82.

7.5.3.1.26. Склянки для хранения растворов и растворителей из светлого и темного стекла с завинчивающимися или притертыми пробками вместимостью 100 см^3 , 250 см^3 , 500 см^3 , 1000 см^3 .

7.5.3.1.27. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 100 см^3 , 500 см^3 , 1000 см^3 .

7.5.3.1.28. Холодильник бытовой.

7.5.3.1.29. Насос вакуумный лабораторный любого типа.

7.5.3.1.30. Электроплитка с регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

7.5.3.1.31. Баня водяная.

7.5.3.1.32. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 7.5.3.1.

7.5.3.2. Реактивы и материалы

7.5.3.2.1. Медь сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165-78, х.ч. (при отсутствии ГСО).

7.5.3.2.2. Цинк гранулированный по ТУ 6-09-5294-86, х.ч.(при отсутствии ГСО).

7.5.3.2.3. Аммоний надсернокислый (персульфат аммония) по ГОСТ 20478-75, х.ч. или ч.д.а., перекристаллизованный.

7.5.3.2.4. Кальций углекислый (карбонат кальция) по ГОСТ 4530-76, х.ч.

7.5.3.2.5. Аммиак водный по ГОСТ 24147-80, ос.ч. или по ГОСТ 3760-79, х.ч.

7.5.3.2.6. Кислота соляная по ГОСТ 1426-77, ос.ч. или по ГОСТ 3118-77, х.ч.

7.5.3.2.7. Кислота уксусная по ГОСТ 61-75, х.ч.

7.5.3.2.8. Кислота азотная по ГОСТ 4461-77, х.ч.

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

7.5.3.2.10. Кислота аскорбиновая фармакопейная.

7.5.3.2.11. Калий-натрий виннокислый 4-водный (тарtrat калия-натрия) по ГОСТ 5845-79, ч.д.а.

7.5.3.2.12. Натрий уксуснокислый 3-водный (ацетат натрия) по ГОСТ 199-68, ч.д.а.

7.5.3.2.13. Хлороформ (трихлорметан) по ГОСТ 20015-88, очищенный.

7.5.3.2.14. Углерод четыреххлористый (тетрахлорметан) по ГОСТ 20288-74, х.ч.

7.5.3.2.15. Натрия N,N-диэтилдитиокарбамат 3-водный по ГОСТ 8864-71, ч.д.а., и свинец уксуснокислый 3-водный (ацетат свинца) по ТУ 6-09-03-444-77, ч.д.а., или свинца N,N-диэтилдитиокарбамат по ТУ 6-09-3901-75, ч.

7.5.3.2.16. Дифенилдитиокарбазон (дитизон), ч.д.а.

7.5.3.2.17. Натрий серноватистокислый 5-водный (тиосульфат натрия) по ТУ 6-09-01-313-75, ч.д.а.

7.5.3.2.18. Гидроксиламин солянокислый (гидроксиламина гидрохлорид) по ГОСТ 5456-79, ч.д.а.

7.5.3.2.19. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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

7.5.3.2.21. Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-86.

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

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 7.5.3.2.

7.5.4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации меди фотометрическим методом основано на взаимодействии N,N-диэтилдитиокарбамата свинца с содержащимися в воде ионами меди с образованием окрашенного в желтый цвет N,N-диэтилдитиокарбамата меди и экстракции последнего из воды хлороформом. Максимум оптической плотности в спектре поглощения образовавшегося соединения наблюдается при 436 нм.

Измерение массовой концентрации цинка фотометрическим методом основано на взаимодействии ионов цинка с дитизоном в той же пробе воды после отделения меди с образованием окрашенного в красный цвет дитизоната цинка, экстрагируемого из воды четыреххлористым углеродом. Максимум оптической плотности в спектре поглощения образовавшегося соединения наблюдается при 535 нм.

7.5.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

7.5.5.2. См. 4.3.2.5.2.

7.5.5.3. См. 4.2.2.5.3.

7.5.5.4. Хлороформные экстракты N,N-диэтилдитиокарбамата меди и экстракты дитизоната цинка в четыреххлористом углероде, а также прочие сливы указанных растворителей следует собирать в отдельные склянки с этикетками "Слив хлороформа" и "Слив четыреххлористого углерода" и регенерировать в соответствии с приложением С или утилизировать согласно установленным правилам.

7.5.5.5. См. 5.2.2.5.5.

7.5.6. Требования к квалификации операторов

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

7.5.7. Условия выполнения измерений

7.5.7.1. См. 4.2.2.7.

7.5.7.2. В помещении, где выполняют измерения, недопустимо присутствие оцинкованных поверхностей (труб, аппаратов и пр.).

7.5.8. Отбор и хранение проб

Отбор и хранение проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 0,6 дм³. Пробу фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1 %-ном растворе соляной кислоты и в течение 10 мин в очищенной дистиллированной воде (см. 7.5.9.1.1). Первую порцию фильтрата отбрасывают.

Фильтрат подкисляют раствором соляной кислотой (1:1) из расчета 10 см³ раствора кислоты на 500 см³ воды. Пробы хранят до анализа в полиэтиленовой или полипропиленовой посуде не более 1 мес.

7.5.9. Подготовка к выполнению измерений

7.5.9.1. Приготовление растворов и реактивов

7.5.9.1.1. Очистка дистиллированной воды

В полиэтиленовой или полипропиленовой посуде к дистиллированной воде прибавляют карбонат кальция из расчета 5 г CaCO_3 на 1 дм³ воды. Полученную смесь встряхивают в течение 1 мин и затем отстаивают 3 дня. Для приготовления растворов и выполнения анализа используют воду, профильтрованную через бумажный фильтр "белая лента". Фильтр предварительно промывают той же очищенной водой. Первую порцию фильтрата отбрасывают, предварительно ополоснув ею приемную склянку. Очищенную воду хранят в полиэтиленовой или полипропиленовой посуде при комнатной температуре в течение месяца.

7.5.9.1.2. Очистка бумажных фильтров

Для очистки 10-15 бумажных фильтров "белая лента" помещают в воронку Бюхнера, соединенную с вакуумным насосом, промывают их 500 см³ раствора соляной кислоты (1:20), а затем дистиллированной водой, очищенной согласно 7.5.9.1.1, до нейтральной реакции (контроль промывной воды по универсальной индикаторной бумаге). После промывания фильтров остатки воды следует отсосать с помощью вакуумного насоса, высушить фильтры на воздухе и хранить в чашке Петри или чистом полиэтиленовом пакете.

7.5.9.1.3. Раствор N,N-диэтилдитиокарбамата свинца

40 мг N,N-диэтилдитиокарбамата свинца растворяют в стакане в 250 см³ хлороформа. Раствор переносят в делительную воронку и промывают 50 см³ воды, очищенной согласно 7.5.9.1.1. Промывную воду отбрасывают, раствор N, N-диэтилдитиокарбамата свинца сливают в склянку с притертой пробкой и используют в течение недели.

Если нет готового N,N-диэтилдитиокарбамата свинца, то его готовят следующим образом:

а) 100 мг ацетата свинца подкисляют одной каплей концентрированной азотной кислоты и растворяют в 10 см³ дистиллированной воды, очищенной согласно 7.5.9.1.1;

б) 500 мг N,N-диэтилдитиокарбамата натрия растворяют в 100 см³ очищенной дистиллированной воды. Раствор помещают в делительную воронку вместимостью 250 см³, приливают 10 см³ хлороформа и содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин. После расслоения жидкостей хлороформный слой сливают и отбрасывают. Эту операцию повторяют дважды. Затем водный раствор фильтруют через очищенный бумажный фильтр "белая лента";

в) в делительную воронку вместимостью 500 см³ приливают 250 см³ хлороформа, раствор ацетата свинца, приготовленный в соответствии с перечислением а), и 50 см³ раствора N,N-диэтилдитиокар-

бамата натрия, приготовленного в соответствии с перечислением б). При этом образуется белый осадок N,N-диэтилдитиокарбамата свинца. Содержимое воронки встряхивают до растворения белого осадка.

После расслоения жидкостей приливают еще 10 см³ раствора N,N-диэтилдитиокарбамата натрия. Если при этом в водном слое образуется осадок, содержимое воронки снова встряхивают до полного растворения осадка в хлороформе. Эту операцию повторяют до тех пор, пока после приливания раствора N,N-диэтилдитиокарбамата натрия не прекратится образование осадка. Раствор N,N-диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе переносят в другую делительную воронку вместимостью 250 см³ и промывают 50 см³ воды, очищенной согласно 7.5.9.1.1. Промывную воду отбрасывают, раствор N,N-диэтилдитиокарбамата свинца сливают в склянку с притертой пробкой и используют в течение недели.

7.5.9.1.4. Очистка дитизона

9 г дитизона растворяют в 100 см³ хлороформа. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 500 см³, приливают 100 см³ раствора аммиака (1 см³ концентрированного 25 %-ного аммиака разбавляют до 100 см³ бидистиллированной водой) и 5 см³ 5 %-ного раствора аскорбиновой кислоты. Содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин. После расслоения жидкостей хлороформный слой сливают в чистую делительную воронку. Водный раствор дитизона фильтруют в коническую колбу вместимостью 1 дм³ через очищенный бумажный фильтр (7.5.9.1.2).

К хлороформному раствору дитизона приливают новую порцию раствора аммиака, 5 см³ 5 %-ного раствора аскорбиновой кислоты и содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин. Операцию извлечения дитизона повторяют 5-6 раз до тех пор, пока водно-аммиачный раствор не будет окрашиваться в оранжевый цвет. Все порции водного раствора дитизона фильтруют в одну коническую колбу.

К фильтрату приливают соляную кислоту (1:1) до выпадения дитизона в осадок.

При этом водный слой приобретает бледно-зеленоватый цвет. Осадок отфильтровывают через очищенный бумажный фильтр "белая лента", промывают 3 раза 1%-ным раствором аскорбиновой кислоты и сушат на воздухе в темноте до сыпучего состояния (2-3 дня). Дитизон хранят в склянке с притертой пробкой в темном месте в течение 6 мес.

7.5.9.1.5. Основной раствор дитизона, 0,1 %-ный

100 мг дитизона смачивают четыреххлористым углеродом, а затем растворяют в 100 см³ четыреххлористого углерода. Раствор дитизона фильтруют через очищенный бумажный фильтр (см. 7.5.9.1.2), предварительно смоченный четыреххлористым углеродом, и хранят при комнатной температуре в склянке темного стекла с притертой пробкой в темном месте в течение 1 мес.

7.5.9.1.6. Рабочий раствор дитизона, 0,004 %-ный

Около 4 см³ 0,1 %-ного раствора дитизона разбавляют четыреххлористым углеродом в конической колбе вместимостью 250 см³ таким образом, чтобы значение оптической плотности раствора было не ниже 0,300 и не выше 0,400 по отношению к четыреххлористому углероду при $\lambda = 535$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. Раствор готовят в день определения.

7.5.9.1.7. Раствор тартрата калия-натрия, 10 %-ный

50 г тартрата калия-натрия растворяют в 450 см³ дистиллированной воды. Для очистки от тяжелых металлов полученный раствор помещают в делительную воронку, приливают 5 см³ 0,1 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и встряхивают в течение 2 мин. Операцию повторяют до тех пор, пока приливаемый раствор дитизона не перестанет изменять окраску. Остатки дитизона удаляют, дважды встряхивая раствор с 10 см³ четыреххлористого углерода.

Раствор фильтруют через очищенный бумажный фильтр "белая лента" и хранят в склянке с притертой пробкой в течение 2 недель.

7.5.9.1.8. Ацетатный буферный раствор

122,5 г ацетата натрия растворяют в мерной колбе вместимостью 500 см³ в дистиллированной воде, приливают 6,2 см³ ледяной уксусной кислоты и доводят объем дистиллированной водой до 500 см³. Очистку буферного раствора производят 0,1 %-ным раствором дитизона в четыреххлористом углероде, аналогично очистке раствора тартрата калия-натрия (см. 7.5.9.1.7).

Раствор фильтруют через очищенный бумажный фильтр "белая лента" и хранят в склянке с притертой пробкой в течение 2 недель.

7.5.9.1.9. Раствор тиосульфата натрия, 25 %-ный

125 г тиосульфата натрия растворяют в 400 см³ дистиллированной воды.

Очистку производят 0,1 %-ным раствором дитизона в четыреххлористом углероде, аналогично 7.5.9.1.7.

Раствор фильтруют через очищенный бумажный фильтр "белая лента" и хранят в склянке с притертой пробкой в течение двух недель.

7.5.9.1.10. Раствор соляной кислоты, (1:1)

К 200 см³ дистиллированной воды, очищенной согласно 7.5.9.1.1, добавляют 200 см³ концентрированной соляной кислоты и перемешивают.

В том случае, когда при выполнении холостого определения (7.5.10.3) оптическая плотность дитизонового комплекса превышает значение 0,3, возможно соляная кислота не соответствует требуемым условиям чистоты. В таком случае очищенный раствор соляной кислоты (1:1) получают путем изотермической дистилляции концентрированной соляной кислоты (приложение Т).

7.5.9.1.11. Раствор аммиака, (1:1)

К 200 см³ дистиллированной воды, очищенной согласно 7.5.9.1.1, добавляют 200 см³ концентрированного раствора аммиака и перемешивают.

В том случае, когда при выполнении холостого определения оптическая плотность дитизонового комплекса превышает значение 0,3, раствор аммиака может также не соответствовать требуемым условиям чистоты. Очищенный раствор аммиака (1:1) получают путем изотермической дистилляции концентрированного раствора аммиака (приложение Т).

7.5.9.1.12. Раствор гидроксиламина, 10 %-ный

10 г гидроксиламина гидрохлорида растворяют в 90 см³ дистиллированной воды, доводят рН раствора до 5-6, добавляя по каплям раствор аммиака (1:1), и проводят очистку полученного раствора, аналогично 7.5.9.1.7.

Раствор фильтруют через очищенный бумажный фильтр "белая лента" и хранят в склянке с притертой пробкой в холодильнике в течение 2 недель.

7.5.9.1.13. Персульфат аммония, перекристаллизованный

Описание способа перекристаллизации персульфата аммония приведено в приложении Л.

7.5.9.1.14. Раствор аскорбиновой кислоты, 10 %-ный

10 г аскорбиновой кислоты растворяют в 90 см³ очищенной дистиллированной воды. Хранят в холодильнике не более недели.

7.5.9.1.15. Раствор аскорбиновой кислоты, 5 %-ный

5 г аскорбиновой кислоты растворяют в 95 см³ очищенной дистиллированной воды. Хранят в холодильнике не более недели.

7.5.9.1.16. Раствор аскорбиновой кислоты, 1 %-ный

1 г аскорбиновой кислоты растворяют в 99 см³ очищенной дистиллированной воды. Раствор готовят перед использованием.

7.5.9.2. Приготовление градуировочных растворов

7.5.9.2.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО с содержанием меди (цинка) $1,0 \text{ мг/см}^3$.

7.5.9.2.2. Для приготовления раствора с массовой концентрацией меди и цинка $50,0 \text{ мкг/см}^3$ вскрывают ампулу ГСО меди (цинка) и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку.

Отбирают $5,0 \text{ см}^3$ каждого образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и добавляют 2-3 капли раствора соляной кислоты (1:1). Доводят объем в колбе до метки очищенной дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация меди и цинка в полученном растворе составляет $50,0 \text{ мкг/см}^3$.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 3 месяцев.

7.5.9.2.3. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией меди и цинка $1,0 \text{ мкг/см}^3$ в мерную колбу вместимостью 250 см^3 при помощи пипетки вместимостью 5 см^3 приливают $5,0 \text{ см}^3$ раствора меди и цинка с концентрацией $50,0 \text{ мкг/см}^3$ каждого металла и 1 см^3 соляной кислоты (1:1). Объем раствора доводят до метки на колбе очищенной дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация меди и цинка в градуировочном растворе составляет $1,0 \text{ мкг/см}^3$.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 1 мес.

7.5.9.2.4. При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор меди, приготовленный из сульфата меди, и аттестованный раствор цинка, приготовленный из цинка гранулированного. Методики приготовления аттестованных растворов приведены в приложении Д.

7.5.9.3. Установление градуировочных зависимостей

Для приготовления образцов для градуировки в 7 делительных воронок вместимостью 500 см^3 наливают мерным цилиндром по 250 см^3 дистиллированной воды, очищенной согласно 7.5.9.1.1, и добавляют в них последовательно 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и $10,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора с массовой концентрацией меди и цинка $1,0 \text{ мкг/см}^3$. Содержание меди (цинка) в полученных образцах составит соответственно 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и $10,0 \text{ мкг}$. Проводят анализ образцов, как описано в разделе 7.5.10 (исключая кипячение проб).

Градуировочную зависимость оптической плотности от содержания меди (цинка) в анализируемой пробе рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при использовании новых партий реактивов или другого измерительного прибора.

Примечание – Линейность градуировочной зависимости для определения цинка может нарушаться при содержании его в пробе более 8 мкг; в этом случае градуировочную зависимость следует ограничить линейным диапазоном.

7.5.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

См. 2.5.3 и таблицу 7.17.

Таблица 7.17

Допустимые расхождения между измеренными и приписанными значениями содержания меди (цинка) в образце при контроле стабильности градуировочной характеристики

Приписанное значение содержания меди (цинка) в образце С, мкг		0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Допустимое расхождение d, мкг	Медь	0,15	0,15	0,33	0,40	0,48	0,55	0,63
	Цинк	0,11	0,14	0,21	0,35	0,49	0,63	0,77

7.5.10. Выполнение измерений

7.5.10.1. Выполнение измерений массовой концентрации меди

7.5.10.1.1. Мерным цилиндром вместимостью 250 см³ отбирают 250 см³ пробы воды, законсервированной согласно разделу 7.5.8, и помещают в коническую колбу вместимостью 500 см³. Добавляют 0,25 г перекристаллизованного персульфата аммония и кипятят пробу, не допуская при этом резкого уменьшения объема, в течение 20 мин, отсчитывая время с момента закипания. Пробу охлаждают, переносят в чистый стакан вместимостью 250 см³, добавляют 5 см³ раствора гидроксиламина и по каплям раствор аммиака до pH 6-7, контролируя кислотность пробы при помощи pH-метра (электроды pH-метра после каждого раствора, содержащего медь или цинк, необходимо тщательно обмывать раствором соляной кислоты, приготовленной согласно 7.5.9.1.10, и ополаскивать дистиллированной водой, очищенной согласно 7.5.9.1.1; термокомпенсатор следует удалить).

После нейтрализации пробу переносят в делительную воронку вместимостью 500 см³, приливают 10 см³ 10 %-ного раствора тартрата калия-натрия, 10 см³ ацетатного буфера и экстрагируют 10 см³ рас-

твора N,N-диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе в течение 3 мин.

После разделения слоев перемешивают содержимое воронки 2-3 раза круговыми движениями и выдерживают еще 2-3 мин. Фильтруют хлороформный экстракт N,N-диэтилдитиокарбамата меди в градуированную пробирку через воронку диаметром 25-36 мм с очищенным бумажным фильтром "белая лента", предварительно промытым хлороформом. Объем экстракта доводят до 10 см³ хлороформом, закрывают пробирки притертыми пробками и перемешивают.

Оптическую плотность хлороформного экстракта N,N-диэтилдитиокарбамата меди измеряют на фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 436 нм или на фотометре, снабженном светофильтрами, при длине волны 440 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 2 см относительно хлороформа.

7.5.10.1.2. Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, повторяют определение с аликвотой анализируемой воды, равной 100 см³, добавляя в колбу перед кипячением 0,1 г перекристаллизованного персульфата аммония, а в стакан перед нейтрализацией 2 см³ раствора гидроксиламина. Пробу переносят в делительную воронку вместимостью 250 см³, приливают 4 см³ 10 %-ного раствора тартрата калия-натрия (см. 7.5.9.1.7), 5 см³ ацетатного буфера (см. 7.5.9.1.8), экстрагируют 10 см³ раствора N,N-диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе в течение 3 мин и далее проводят определение согласно 7.5.10.1.1.

7.5.10.1.3. Если оптическая плотность пробы вновь будет выходить за верхний предел градуировочной зависимости, повторяют определение согласно 7.5.10.1.2 с меньшей аликвотой анализируемой воды, разбавленной до 100 см³ очищенной водой. Аликвоту пробы следует выбирать таким образом, чтобы она содержала от 5 до 10 мкг меди.

7.5.10.2. Выполнение измерений массовой концентрации цинка

7.5.10.2.1. Водный раствор в делительной воронке после отделения хлороформного экстракта N,N-диэтилдитиокарбамата меди промывают 5 см³ четыреххлористого углерода, встряхивая воронку в течение 1 мин, четыреххлористый углерод отделяют и отбрасывают. К пробе прибавляют 1 см³ 10 %-ного раствора аскорбиновой кислоты, 4 см³ 25 %-ного раствора тиосульфата натрия, 10 см³ рабочего раствора дитизона в четыреххлористом углероде и встряхивают в течение 5 мин. После разделения слоев вращают воронку плавными кру-

говыми движениями так, чтобы осели капли экстракта со стенок воронки и поверхности воды. Дают пробе отстояться еще 2-3 мин, переносят экстракт дитизоната цинка в четыреххлористом углероде в кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см и измеряют оптическую плотность на фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 535 нм или на фотометре, снабженном светофильтрами, при длине волны 540 нм относительно рабочего раствора дитизона.

7.5.10.2.2. Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, повторяют определение согласно 7.5.10.2.1 с аликвотой анализируемой воды, равной 100 см^3 , сокращая расход раствора тиосульфата натрия до 2 см^3 .

7.5.10.2.3. Если оптическая плотность пробы вновь будет выходить за верхний предел градуировочной зависимости, повторяют определение согласно 7.5.10.2.2 с меньшей аликвотой анализируемой воды, разбавленной до 100 см^3 очищенной водой. Аликвоту пробы следует выбирать таким образом, чтобы она содержала не менее 3 мкг цинка.

7.5.10.3. Выполнение холостого опыта

Холостой опыт выполняют дважды аналогично 7.5.10.1 и 7.5.10.2 (включая кипячение пробы с персульфатом аммония), используя 250 или 100 см^3 дистиллированной воды, очищенной согласно 7.5.9.1.1. Удовлетворительное значение оптической плотности холостого опыта не должно превышать 0,020 при определении меди и 0,250 при определении цинка.

В расчетах используют среднее значение оптической плотности двух параллельных измерений холостого опыта, если разница между ними не превышает 0,02 единиц оптической плотности при определении меди и 0,1 единицы оптической плотности при определении цинка. В противном случае повторяют холостой опыт еще раз и берут среднее значение из двух, наиболее близких результатов.

7.5.10.4. Мешающие влияния и их устранение

Определению меди мешают повышенные концентрации висмута (более 30 мкг/дм^3), практически не встречающиеся в природных и очищенных сточных водах.

Определению цинка мешает медь, а также железо (III) (более 200 мкг/дм^3) и железо (II) (более 1 мг/дм^3).

Медь удаляют количественно экстракцией N,N-диэтилдитиокарбаматом свинца перед определением цинка, а также связывая ос-

тавшиеся в пробе следы меди в комплекс добавлением тиосульфата натрия.

Влияние железа (III) устраняется при добавлении раствора гидроксид-амин. Присутствие железа (II) в концентрации более 1 мг/дм³ маловероятно.

В пробе не должны присутствовать вещества, окисляющие дитизон с образованием окрашенных соединений. Свободные галогены и пероксиды удаляются из раствора кипячением. Для устранения влияния на дитизон окислителей, образующихся при разложении персульфата аммония, перед определением цинка добавляют раствор аскорбиновой кислоты.

7.5.11. Вычисление и оформление результатов измерений

7.5.11.1. Вычисляют значение оптической плотности A_x , соответствующее содержанию меди (цинка) в пробе воды по формуле

$$A_x = A - A_1, \quad (7.11)$$

где A – значение оптической плотности экстракта пробы анализируемой воды;

A_1 – среднее арифметическое значение оптической плотности экстракта холостой пробы такого же объема.

7.5.11.2. По градуировочной зависимости находят содержание меди (цинка) q , мкг, в анализируемой аликвоте пробы воды, соответствующее полученному значению оптической плотности A_x .

Массовую концентрацию меди (цинка) X , мкг/дм³, в анализируемой пробе воды вычисляют по формуле

$$X = \frac{q \cdot 1000}{V}, \quad (7.12)$$

где q – содержание меди (цинка) в аликвоте анализируемой пробы, мкг;

V – объем аликвоты пробы, взятый для выполнения измерений, см³.

7.5.11.3. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (7.13)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристик погрешности результатов измерения для данной массовой концентрации меди (цинка) (таблицы 7.15 и 7.16), мкг/дм³.

7.5.11.4. См.2.4.2.2.2.

7.5.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

7.5.12.1. Общие положения

7.5.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

7.5.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

7.5.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5.

7.5.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

7.6. РД 52.24.449. Массовая концентрация алюминия в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с сульфохромом или хромазуолом S

7.6.1. Область применения

7.6.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации растворенного алюминия, а также форм алюминия, растворимых в кислоте, в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 5,0 до 50 мкг/дм³ фотометрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией алюминия, превышающей 50 мкг/дм³, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

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

7.6.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

7.6.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 7.18.

Таблица 7.18

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации алюминия X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
От 5,0 до 30 включ.	$0,2+0,032 \cdot X$	$0,3+0,048 \cdot X$	$0,4+0,030 \cdot X$	$0,7+0,10 \cdot X$
Св.30 до 50 включ.	0,9	1,4	$0,4+0,030 \cdot X$	$2,8+0,030 \cdot X$

При выполнении измерений алюминия в пробах с массовой концентрацией свыше 50 мкг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения массовой концентрации алюминия в исходной пробе находят по формуле

$$\pm \Delta = (\pm \Delta_1) \cdot \eta, \quad (7.14)$$

где $\pm \Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации алюминия в разбавленной пробе, рассчитанный по уравнению таблицы 7.18;

η – степень разбавления.

Предел обнаружения алюминия составляет 4 мкг/дм³.

7.6.2.2. См. 4.2.2.2.2.

7.6.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

7.6.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

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

7.6.3.1.4. pH-метр или иономер любого типа (pH-150, pH-155, Экотест-2000, Анион-410 и др.) с измерительным стеклянным и хлор-серебряным вспомогательным электродами.

7.6.3.1.5. Государственный стандартный образец состава водных растворов алюминия ГСО 7269-96 (далее – ГСО).

7.6.3.1.6. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 7 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

7.6.3.1.7. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 12 шт.; 2 см³ – 4 шт.; 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.

7.6.3.1.8. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см³ – 1 шт.

7.6.3.1.9. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 4 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1 дм³ – 1 шт.

7.6.3.1.10. Пробирка градуированная исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 1 шт.

7.6.3.1.11. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

7.6.3.1.12. Стаканы полипропиленовые вместимостью 50 см³ – 7 шт.

7.6.3.1.13. Колбы конические полипропиленовые или колбы конические по ГОСТ 25336-82 из боросиликатного стекла вместимостью 100 см³ – 14 шт.

7.6.3.1.14. Чашка кварцевая вместимостью 150-200 см³ по ГОСТ 19908-90 или стакан полипропиленовый вместимостью 500 см³ – 1 шт.

7.6.3.1.15. Стаканчики для взвешивания СВ-19/9 и СВ-24/10 (бюксы) по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

7.6.3.1.16. Стеклянные палочки по ГОСТ 27460-87 – 2 шт.

7.6.3.1.17. Устройство для обработки проб воды УФ-облучением типа УФР с набором кварцевых пробирок вместимостью не менее 30 см³.

7.6.3.1.18. Баня комбинированная.

7.6.3.1.19. Кольца утяжелительные с внутренним диаметром 4,5-5 см – 7 шт.

7.6.3.1.20. Фильтродержатель (оправа шприцевого фильтра много-горазовая) полипропиленовый диаметром 25 мм и шприц полипропиленовый вместимостью 50 см³.

7.6.3.1.21. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

7.6.3.1.22. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

7.6.3.1.23. Шпатель пластмассовый.

7.6.3.1.24. Склянки для хранения растворов из светлого и темного стекла с завинчивающимися или притертыми пробками вместимостью 50 см³, 100 см³, 250 см³, 500 см³.

7.6.3.1.25. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³.

7.6.3.1.26. Холодильник бытовой.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 7.6.3.1.

7.6.3.2. Реактивы и материалы

7.6.3.2.1. Алюминий металлический гранулированный по ТУ 6-09-3742-74, ч.д.а. (при отсутствии ГСО).

7.6.3.2.2. Сульфохром по ТУ 6-09-05-849-78, ч.д.а. или хромазурол S, ч.д.а., импортный.

7.6.3.2.3. Цетилпиридиния хлорид, моногидрат по ТУ 6-09-15-121-74, ч.

7.6.3.2.4. Аммиак водный по ГОСТ 24147-80, ос.ч. или по ГОСТ 3760-79, х.ч. или ч.д.а., очищенный.

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

7.6.3.2.6. Кислота соляная по ГОСТ 3118-79, х.ч.

7.6.3.2.7. Кислота уксусная по ГОСТ 61-75, х.ч.

7.6.3.2.8. Кислота тиогликолевая по ТУ 6-09-3115-83, ч.

7.6.3.2.9. Кислота аскорбиновая фармакопейная, ФС 42-2668-95.

7.6.3.2.10. Калий надсерноокислый (персульфат калия) по ГОСТ 4146-74, ч.д.а.

7.6.3.2.11. Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652-73, ч.д.а.

7.6.3.2.12. Глицерин по ГОСТ 6259-75, ч.

7.6.3.2.13. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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

7.6.3.2.15. Фильтры стекловолоконные с размером пор 1-2 мкм, диаметром 25 мм.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 7.6.3.2.

7.6.4. Метод измерения

Выполнение измерений массовой концентрации алюминия основано на его взаимодействии при рН 6 с органическим реагентом трифенилметанового ряда (сульфохромом или хромазуолом S) в присутствии катионного поверхностно-активного вещества – хлорида цетилпиридиния – с образованием окрашенного в ярко-голубой (синий) цвет комплексного соединения. Максимум оптической плотности образовавшегося комплекса наблюдается для сульфохрома при длине волны 620 нм, для хромазуола S – 638 нм.

При анализе пробы, отфильтрованной через мембранный фильтр, выполняют измерения массовой концентрации растворенного алюминия. Массовую концентрацию растворимых в кислоте форм алюминия измеряют, анализируя тщательно перемешанную нефильтрованную пробу. Растворимые в кислоте формы алюминия в большинстве проб составляют подавляющую часть его валового содержания. Частично растворяются при кислотной обработке лишь наиболее прочные алюмосиликаты.

7.6.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.6.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации алюминия в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают

требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

7.6.5.2. См. 7.4.5.2.

7.6.5.3. См. 4.2.2.5.3.

7.6.5.4. См. 5.2.2.5.4.

7.6.5.5. См. 5.2.2.5.5.

7.6.6. Требования к квалификации операторов

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

7.6.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

7.6.8. Отбор и хранение проб

7.6.8.1. Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы, предназначенные для выполнения измерений массовой концентрации растворенного алюминия, как можно быстрее после отбора (не позже 3 ч) фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 10 мин в 1 %-ном растворе соляной кислоты, затем в дистиллированной воде. Первую порцию фильтрата отбрасывают. Фильтрат консервируют раствором серной кислоты, 2 моль/дм³, до pH<2 из расчета 1,5 см³ раствора кислоты на 150 см³ пробы (если этого недостаточно для получения нужного значения pH, добавляют еще кислоты).

7.6.8.2. Для выполнения измерений массовой концентрации растворимых в кислоте форм алюминия консервируют серной кислотой до pH<2 нефiltroванную пробу.

7.6.8.3. Законсервированные пробы хранят до анализа в плотно закрытой полиэтиленовой (полипропиленовой) посуде не более 1 мес. Объем отбираемой пробы не менее 150 см³. Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают 5 %-ным раствором соляной кислоты, а затем дистиллированной водой. Перед заполнением ее ополаскивают 2-3 раза отобранной водой.

7.6.9. Подготовка к выполнению измерений

7.6.9.1. Приготовление растворов и реактивов

7.6.9.1.1. Раствор сульфохрома или хромазуrola S

Растворяют в 100 см³ дистиллированной воды 0,058 г сульфохрома или 0,030 г хромазуrola S. Раствор сульфохрома пригоден в течение рабочего дня, раствор хромазуrola – в течение 1 мес. при хранении в холодильнике.

7.6.9.1.2. Раствор хлорида цетилпиридиния

Растворяют в 100 см³ дистиллированной воды 0,034 г хлорида цетилпиридиния. Хранят в склянке с притёртой пробкой не более 1 мес.

7.6.9.1.3. Раствор аммиака, 6 моль/дм³

К 275 см³ дистиллированной воды приливают 225 см³ аммиака водного квалификации ос.ч. и перемешивают. Раствор хранят не более 2-х недель в полиэтиленовом флаконе с плотно закрывающейся пробкой.

При использовании аммиака водного квалификации х.ч. или ч.д.а., приготовление раствора проводят с одновременной очисткой аммиака. Для этого на дно чистого сухого эксикатора наливают 120 см³ аммиака водного, а на вкладыш ставят кварцевую чашку или полипропиленовый стакан вместимостью 500 см³ со срезанной примерно на 2/3 верхней частью со 140 см³ дистиллированной воды. Плотно закрывают эксикатор и оставляют на 2-3 сут. За это время в эксикаторе устанавливается равновесие и в чашке получается чистый раствор аммиака с концентрацией примерно 6 моль/дм³.

7.6.9.1.4. Раствор аммиака, 2 моль/дм³

К 67 см³ раствора аммиака с концентрацией 6 моль/дм³ приливают 133 см³ дистиллированной воды и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовом флаконе с плотно закрывающейся пробкой не более 2-х недель.

7.6.9.1.5. Раствор аммиака, 1 моль/дм³

К 17 см³ раствора аммиака с концентрацией 6 моль/дм³ приливают 83 см³ дистиллированной воды и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовом флаконе с плотно закрывающейся пробкой не более 2-х недель.

7.6.9.1.6. Раствор аммиака, 0,1 моль/дм³

К 5 см³ раствора аммиака с концентрацией 2 моль/дм³ приливают 95 см³ дистиллированной воды и перемешивают. Раствор хранят в

полиэтиленовом флаконе с плотно закрывающейся пробкой не более недели.

7.6.9.1.7. Раствор уксусной кислоты, 2 моль/дм³

К 440 см³ дистиллированной воды приливают 60 см³ ледяной уксусной кислоты и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытом полиэтиленовом флаконе.

7.6.9.1.8. Буферный раствор, рН 6,0±0,1

В мерную колбу вместимостью 500 см³ помещают 50 см³ раствора уксусной кислоты с концентрацией 2 моль/дм³, 50 см³ раствора аммиака с концентрацией 2 моль/дм³ и доводят до метки дистиллированной водой. Хорошо перемешивают. Значение рН полученного раствора проверяют на рН-метре; при необходимости доводят до рН 6,0±0,1, добавляя раствор аммиака или уксусной кислоты. Хранят в склянке с притертой пробкой не более 2-х недель.

7.6.9.1.9. Раствор серной кислоты, 2 моль/дм³

В термостойкий стакан вместимостью 250 см³ помещают 90 см³ дистиллированной воды и при перемешивании приливают 11 см³ концентрированной серной кислоты. Раствор устойчив.

7.6.9.1.10. Раствор персульфата калия, 4 %-ный

В стакан вместимостью 250 см³ помещают 4 г персульфата калия, добавляют 95 см³ дистиллированной воды и 0,5 см³ концентрированной серной кислоты. Перемешивают до растворения персульфата калия. Хранят в темной склянке с притёртой пробкой не более 1 мес.

7.6.9.1.11. Раствор тиогликолевой кислоты, (1:10)

К 45 см³ дистиллированной воды приливают 4,5 см³ тиогликолевой кислоты. Хорошо перемешивают. Хранят в холодильнике в темной склянке с притёртой пробкой не более 3 сут.

7.6.9.1.12. Раствор аскорбиновой кислоты, 1 %-ный

Растворяют 0,5 г аскорбиновой кислоты в 50 см³ дистиллированной воды. Хранят в холодильнике не более 3 сут.

7.6.9.1.13. Раствор трилона Б, 0,02 моль/дм³

Растворяют 0,37 г трилона Б в 100 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой склянке не более 1 мес.

7.6.9.1.14. Раствор соляной кислоты, 1 %-ный

В 350 см³ дистиллированной воды растворяют 10 см³ концентрированной соляной кислоты.

7.6.9.1.15. Раствор соляной кислоты, 5 %-ный

В 310 см³ дистиллированной воды растворяют 50 см³ концентрированной соляной кислоты.

7.6.9.1.16. Водно-глицериновая смесь

Смешивают 2 части глицерина с 3 частями дистиллированной воды. Полученной смесью заполняют баню для термической обработки проб.

7.6.9.2. Подготовка посуды

Если обработка проб проводится в кварцевой или полипропиленовой посуде, ее очищают однократным нагреванием с 1 %-ным раствором соляной кислоты, затем ополаскивают дистиллированной водой. При очистке колб из боросиликатного стекла (новых или после длительного перерыва в работе) нагревание производят многократно. Колбы из стекла других марок использовать не рекомендуется из-за возможности выщелачивания алюминия из стекла при кипячении проб с кислотой. Чистоту посуды контролируют по величине холостого опыта. Оптимальное значение оптической плотности холостого опыта при использовании сульфохрома составляет 0,08-0,12, хромозурола S – 0,10-0,18.

7.6.9.3. Приготовление градуировочных растворов

7.6.9.3.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией алюминия $1,00 \text{ мг/см}^3$. Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую градуированную пробирку. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией алюминия $50,0 \text{ мкг/см}^3$ отбирают $5,00 \text{ см}^3$ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см^3 и переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , в которую предварительно вносят 25 см^3 раствора серной кислоты, 2 моль/дм^3 , и $30\text{-}40 \text{ см}^3$ дистиллированной воды. Доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более месяца.

7.6.9.3.2. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией алюминия $1,00 \text{ мкг/см}^3$ градуированной пипеткой вместимостью 2 см^3 отбирают $2,00 \text{ см}^3$ градуировочного раствора с массовой концентрацией алюминия $50,0 \text{ мкг/см}^3$, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , в которую предварительно вносят 2 см^3 раствора серной кислоты, 2 моль/дм^3 , и $50\text{-}60 \text{ см}^3$ дистиллированной воды. Доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой плотно закрытой посуде не более 3 дней.

7.6.9.3.3. Если массовая концентрация алюминия в ГСО не равна точно $1,00 \text{ мг/см}^3$, рассчитывают массовую концентрацию алюминия

в полученных градуировочных растворах в соответствии с концентрацией конкретного образца.

7.6.9.3.4. При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор алюминия, приготовленный из металлического алюминия. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении Д.

7.6.9.4. Установление градуировочной зависимости

7.6.9.4.1. Для приготовления градуировочных образцов при установлении градуировочной зависимости с использованием УФ-облучения проб в кварцевые пробирки помещают 40 см³ дистиллированной воды и приливают градуированной пипеткой вместимостью 2 см³ 0; 0,20; 0,40; 0,80; 1,20; 1,60; 2,00 см³ градуировочного раствора алюминия с массовой концентрацией 1,00 мкг/см³, что соответствует содержанию алюминия в пробе 0; 0,20; 0,40; 0,80; 1,20; 1,60; 2,00 мкг. К каждому образцу добавляют 0,4 см³ раствора серной кислоты с концентрацией 2 моль/дм³, 0,4 см³ раствора персульфата калия, перемешивают, помещают пробирки в устройство для обработки проб воды УФ-облучением. Далее проводят обработку проб и измерение оптической плотности, как описано в разделе 7.6.10.1. Анализ каждого градуировочного образца проводят дважды.

7.6.9.4.2. Для приготовления градуировочных образцов при установлении градуировочной зависимости с использованием термической обработки проб 40 см³ дистиллированной воды помещают в конические колбы (полипропиленовые или из боросиликатного стекла), приливают те же объемы градуировочного раствора алюминия с массовой концентрацией 1,00 мкг/см³, что и в 7.6.9.4.1, добавляют 0,4 см³ раствора серной кислоты с концентрацией 2 моль/дм³ и помещают в водно-глицериновую баню. Далее проводят обработку проб и измерение оптической плотности, как описано в разделе 7.6.10.1. Анализ каждого градуировочного образца проводят дважды.

7.6.9.4.3. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности растворов, содержащих алюминий. Градуировочную зависимость средней оптической плотности от содержания алюминия в образцах рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при использовании новой партии сульфохрома (хромазуrola S) или хлорида цетилпиридиния, а также при замене измерительного прибора.

7.6.9.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

7.6.9.5.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз при выполнении измерений массовой концентрации алюминия в пробах воды.

7.6.9.5.2. См. 2.5.3 и таблицу 7.19.

Таблица 7.19

Допустимые расхождения между измеренными и приписанными значениями содержания алюминия в образце при контроле стабильности градуировочной характеристики

Приписанное значение содержания алюминия в образце C , мкг	0,20	0,40	0,80	1,20	1,60	2,00
Допустимое расхождение d , мкг	0,02	0,03	0,05	0,07	0,07	0,07

7.6.10. Выполнение измерений

7.6.10.1. Выполнение измерений массовой концентрации растворенного алюминия

7.6.10.1.1. Выполнение измерений массовой концентрации растворенного алюминия проводят в пробе воды, профильтрованной через фильтр с размером пор 0,45 мкм. Для устранения влияния органической матрицы анализируемой воды ее подвергают предварительной обработке с использованием УФ-облучения или кипячения в присутствии серной кислоты.

7.6.10.1.2. При использовании УФ-облучения мерным цилиндром вместимостью 50 см³ отмеряют дважды по 40 см³ законсервированной анализируемой воды, помещают каждую аликвоту в очищенную согласно 7.6.9.2 кварцевую пробирку (в две пробирки, если вместимость их менее 50 см³), добавляют 0,4 см³ раствора персульфата калия, перемешивают, помещают в устройство для обработки проб воды УФ-облучением и облучают 20 мин.

7.6.10.1.3. Если для обработки проб используют кипячение, мерным цилиндром вместимостью 50 см³ отмеряют дважды по 40 см³ законсервированной анализируемой воды, помещают ее в две очищенные согласно 7.6.9.2 конические колбы из полипропилена или из бoroсилкатного стекла, надевают на колбы утяжелительные кольца, помещают в кипящую водно-глицериновую баню и кипятят 30 мин.

При кипячении часть воды из бани испаряется, поэтому при анализе следующей серии проб уровень жидкости в бане следует довести до первоначального значения.

7.6.10.1.4. После охлаждения пробу из пробирок или колб переносят в полипропиленовый стакан вместимостью 50 см³, дважды ополаскивают пробирки и колбы по 1,0-1,5 см³ дистиллированной воды, помещая промывную воду в тот же стакан. Добавляют к пробе 0,5 см³ раствора аскорбиновой кислоты и оставляют на 5 мин. Затем, добавляя по каплям раствора аммиака 6 моль/дм³ и 1 моль/дм³, доводят рН пробы до величины 2,5-2,8, контролируя величину рН на рН-метре. После этого (не убирая электроды из стакана) добавляют 0,5 см³ раствора тиогликолевой кислоты и 0,5 см³ раствора сульфохрома или хромазуrola S. Используя растворы аммиака 1 моль/дм³ и 0,1 моль/дм³, доводят рН пробы до величины 6,0±0,2, после чего приливают 2 см³ буферного раствора с рН 6,0±0,1.

Примечание – если при кипячении фильтрованной пробы воды в колбе образуется осадок (муть), пробу перед переносом в стакан следует профильтровать через стекловолоконный фильтр в соответствии с 7.6.10.2.

Переносят пробу в мерную колбу вместимостью 50 см³, ополаскивают электроды и стакан 2-3 см³ дистиллированной воды и помещают промывную воду в ту же колбу. Добавляют 1 см³ или 2 см³ раствора хлорида цетилпиридиния (при использовании в качестве реагента сульфохрома или хромазуrola S, соответственно), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность окрашенных растворов относительно дистиллированной воды на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 620 или 638 нм (при использовании в качестве реагента сульфохрома или хромазуrola S, соответственно), на фотометре, снабженном светофильтрами – при 590-630 нм при использовании сульфохрома или 630-670 нм при использовании хромазуrola S в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см. Холостой опыт выполняют аналогично, используя 40 см³ дистиллированной воды. Окраска растворов устойчива в течение не менее 2 ч.

7.6.10.1.5. Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, повторяют определение с меньшей аликвотой анализируемой воды, разбавленной до объема 40 см³ дистиллированной водой.

7.6.10.1.6. По окончании работы с рН-метром электроды промывают 1 %-ным раствором соляной кислоты, а затем дистиллированной водой.

7.6.10.2. Выполнение измерений массовой концентрации форм алюминия, растворимых в кислоте

Выполнение измерений массовой концентрации растворимых в кислоте форм алюминия проводят в нефльтрованной пробе воды. Мерным цилиндром вместимостью 50 см³ отмеряют дважды по 40 см³ тщательно перемешанной законсервированной воды, помещают ее в очищенные согласно 7.6.9.2 конические колбы из полипропилена или из боросиликатного стекла, надевают на колбы утяжелительные кольца, помещают в кипящую водно-глицериновую баню и кипятят 30 мин. После охлаждения пробу фильтруют с помощью шприца через стекловолоконный фильтр, помещенный в полипропиленовый фильтродержатель. К фильтродержателю присоединяют тонкую пластиковую трубку, которую опускают в колбу с пробой и с помощью шприца просасывают содержимое колбы через фильтр. Фильтрат из шприца выливают в полипропиленовый стакан вместимостью 50 см³, ополаскивают колбу, фильтр и шприц 2-3 см³ дистиллированной воды, помещая промывную воду в тот же стакан. Далее проводят анализ пробы в соответствии с 7.6.10.1.4.

Фильтр и шприц перед фильтрованием пробы следует промыть 1 %-ным раствором соляной кислоты.

7.6.10.3. Мешающие влияния и их устранение

7.6.10.3.1. Выполнению измерений массовой концентрации алюминия с сульфохромом или хромазуолом S мешают железо и медь, если их концентрации превышают концентрацию алюминия. Влияние железа и меди устраняется в процессе анализа за счет добавления аскорбиновой и тиогликолевой кислот.

7.6.10.3.2. Мешающее влияние фторидов, образующих с алюминием довольно прочные комплексы, в значительной степени устраняется при кипячении пробы с кислотой. Однако при высоких концентрациях фторидов (более 0,2 мг/дм³) результат измерения может быть занижен. Для устранения этого влияния при расчете вводится поправочный коэффициент.

7.6.10.3.3. При анализе некоторых проб окрашенный раствор получается мутным. Для компенсации мутности следует использовать холостой опыт, приготовленный на анализируемой воде. Для приго-

товления такого холостого опыта 40 см³ воды обрабатывают аналогично пробе до момента приливания тиогликолевой кислоты. После тиогликолевой кислоты приливают 2 см³ буферного раствора с рН 6,0±0,1, 0,5 см³ раствора трилона Б и 0,5 см³ раствора сульфохрома или хромазуrola S. При необходимости доводят рН пробы до величины 6,0±0,1, используя растворы аммиака 1 моль/дм³ и 0,1 моль/дм³, после чего переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, споласкивают электроды и стакан 2-3 см³ дистиллированной воды и помещают промывную воду в ту же колбу. Добавляют 1 см³ или 2 см³ раствора хлорида цетилпиридиния (при использовании в качестве реагента сульфохрома или хромазуrola S, соответственно), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

7.6.11. Вычисление и оформление результатов измерений

7.6.11.1. Содержание алюминия в отобранной для анализа аликвоте анализируемой воды находят по градуировочной зависимости. Массовую концентрацию алюминия в анализируемой пробе воды X , мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{q \cdot 1000}{V}, \quad (7.15)$$

где q – содержание алюминия, найденное по градуировочной зависимости, мкг;

V – объём аликвоты пробы воды, отобранный для анализа, см³.

Если в анализируемой пробе присутствуют фториды в концентрации более 0,2 мг/дм³ (200 мкг/дм³), то массовую концентрацию алюминия X_0 , мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X_0 = \frac{q \cdot 1000}{V \cdot Z}, \quad (7.16)$$

где Z – фактор, учитывающий степень влияния фторидов на результат анализа.

Фактор Z рассчитывают по формуле

$$Z = 1,03 - 0,0042 \cdot X_F / X, \quad (7.17)$$

где X_F – массовая концентрация фторидов в пробе, мкг/дм³;

X – массовая концентрация алюминия, рассчитанная по формуле (7.15), мкг/дм³.

7.6.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (7.18)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \cdot \sigma_r$); при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 7.6.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной концентрации алюминия (таблица 7.18).

7.6.11.3. См. 2.4.2.2.2.

7.6.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

7.6.12.1. Общие положения

7.6.12.1.1. 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, погрешности).

7.6.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

7.6.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости

См. 2.5.2.1.

7.6.12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5.

7.6.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

7.7. РД 52.24.358. Массовая концентрация железа общего в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с 1,10-фенантролином

7.7.1. Область применения

7.7.1.1. 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 0,020 до 4,00 мг/дм³ фотометрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией железа превышающей 4,00 мг/дм³, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

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

7.7.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

7.7.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 7.20.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией железа свыше 4,00 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения концентрации железа в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения железа общего фотометрическим методом 0,01 мг/дм³.

7.7.2.2 См. 4.2.2.2.2.

Таблица 7.20

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

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) $\pm\Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
От 0,020 до 0,050 включ.	0,002	0,004	0,003	0,008
Св. 0,050 до 1,00 включ.	$0,002+0,012 \cdot X$	$0,001+0,056 \cdot X$	$0,031 \cdot X$	$0,003+0,12 \cdot X$
Св. 1,00 до 4,00 включ.	0,03	$0,06+0,007 \cdot X$	$0,02+0,011 \cdot X$	$0,13+0,016 \cdot X$

7.7.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

7.7.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

7.7.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 500 г.

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

7.7.3.1.5. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 8 шт.; 100 см³ – 2 шт.

7.7.3.1.6. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 5 шт.; 2 см³ – 3 шт.; 5 см³ – 4 шт.; 10 см³ – 2 шт.

7.7.3.1.7. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 2 шт.; 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 2 шт.

7.7.3.1.8. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1 дм³ – 1 шт.

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

7.7.3.1.10. Стаканы, тип В, исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 600 см³ – 1 шт.; 1-2 дм³ – 1 шт.

7.7.3.1.11. Колбы конические или плоскодонные Кн или П, исполнения 2, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 см³ – 10 шт.

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

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

7.7.3.1.14. Чашки выпарительные №3 по ГОСТ 9147-80 вместимостью 100 см³ – 6 шт.

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

7.7.3.1.16. Устройство для обработки проб воды УФ-облучением типа УФР с комплектом кварцевых пробирок вместимостью не менее 60 см³.

7.7.3.1.17. Палочки стеклянные.

7.7.3.1.18. Посуда стеклянная для хранения растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 дм³.

7.7.3.1.19. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для отбора и хранения проб вместимостью 0,25 дм³.

7.7.3.1.20. Холодильник бытовой.

7.7.3.1.21. Печь муфельная по ТУ 79 РСФСР 337-72.

7.7.3.1.22. Щипцы муфельные стальные никелированные или из цветного сплава.

7.7.3.1.23. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

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

7.7.3.1.25. Баня водяная.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 7.7.3.1.

7.7.3.2. Реактивы и материалы

7.7.3.2.1. 1,10-фенантролин, моногидрат C₁₂H₈N₂·H₂O по ТУ 6-09-08-399-76, 1,10-фенантролина гидрохлорид C₁₂H₈N₂·HCl·H₂O или сульфат C₁₂H₈N₂·H₂SO₄ по ТУ 6-09-05-90-80.

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

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

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

- 7.7.3.2.5. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.
- 7.7.3.2.6. Кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61-75, х.ч.
- 7.7.3.2.7. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.
- 7.7.3.2.8. Калий надсерноокислый (персульфат калия) по ГОСТ 4146-74, х.ч.
- 7.7.3.2.9. Фильтры мембранные "Владипор МФАС-ОС-2", 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.
- 7.7.3.2.10. Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента" по ТУ 6-09-1678-86.
- 7.7.3.2.11. Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181-76.
- 7.7.3.2.12. 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 7.7.3.2.

7.7.4. Метод измерений

Метод измерения основан на восстановлении Fe(III) гидроксиламином до Fe(II) и взаимодействии последнего с 1,10-фенантролином в кислой среде (рН 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.

7.7.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

7.7.5.2. См. 4.3.2.5.2.

7.7.5.3. См. 4.2.2.5.3.

7.7.5.4. См. 5.2.2.5.4.

7.7.5.5. См. 5.2.2.5.5.

7.7.6. 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.

7.7.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

7.7.8. 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 см³ на каждые 100 см³ 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.

7.7.9. Подготовка к выполнению измерений

7.7.9.1. Приготовление растворов и реактивов

7.7.9.1.1. 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 см³ дистиллированной воды, 1,0 см³

концентрированной соляной кислоты, перемешивают до растворения. Хранят в холодильнике не более 3 мес.

7.7.9.1.2. Раствор гидрохлорида гидроксиламина, 10 %-ный

10 г гидрохлорида гидроксиламина ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) растворяют в 90 см³ дистиллированной воды. Хранят в темной склянке в холодильнике не более 3 мес.

7.7.9.1.3. Аммонийно-ацетатный буферный раствор

Способ 1. Растворяют 250 г ацетата аммония в 250 см³ дистиллированной воды и добавляют 700 см³ ледяной уксусной кислоты.

Способ 2. 250 см³ аммиака водного смешивают с 900 см³ ледяной уксусной кислоты.

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

7.7.9.1.4. Раствор персульфата калия, 4 %-ный

В колбу, в которую предварительно помещают 50 см³ дистиллированной воды и 0,5 см³ концентрированной серной кислоты, вносят 2 г персульфата калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) и перемешивают до растворения. Раствор хранят в темноте в склянке с притертой пробкой не более 2 недель.

7.7.9.1.5. Раствор соляной кислоты, 1 %-ный

Смешивают 5 см³ соляной кислоты с 200 см³ дистиллированной воды. Используют для очистки фильтров.

7.7.9.2. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией железа 1,00 мг/см³. Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку. Для приготовления градуировочного раствора № 1 отбирают 5,00 см³ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Добавляют 1,0 см³ концентрированной соляной кислоты, доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация железа в градуировочном растворе № 1 составит 50,0 мг/дм³ (если концентрация железа в ГСО не равна точно 1,00 мг/см³, 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 10,0 см³ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация железа в

градуировочном растворе № 2 составит 5,00 мг/дм³. Раствор хранят не более 10 дней.

7.7.9.3. Установление градуировочных зависимостей

7.7.9.3.1. Установление градуировочных зависимостей в диапазоне от 0,020 до 1,00 мг/дм³

Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 50 см³ градуированными пипетками вместимостью 1; 2 и 10 см³ вносят 0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0 см³ градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией железа 5,00 мг/дм³, добавляют по 1 см³ 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/дм³. Далее выполняют обработку полученных образцов, как описано в 7.7.10.1-7.7.10.3. 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.

7.7.9.3.2. Установление градуировочных зависимостей в диапазоне от 1,00 мг/дм³ до 4,00 мг/дм³

Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 50 см³ градуированной пипеткой вместимостью 5 см³ вносят 0; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 см³ градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией железа 50,0 мг/дм³, добавляют по 1 см³ 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/дм³. Далее выполняют обработку полученных образцов, как описано в 7.7.10.1-7.7.10.3. 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.

7.7.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

См. 2.5.3.

7.7.10. Выполнение измерений

7.7.10.1. Выполнение измерений с разрушением органической матрицы кипячением

Отбирают пипеткой 50 см³ законсервированной анализируемой воды (фильтрата при определении железа общего растворенного и тщательно перемешанной нефилтрованной пробы при определении железа валового) и помещают ее в коническую или плоскодонную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 1 см³ раствора гидрохлорида гидроксилamina и кипятят 15-20 мин для перехода всех соединений железа в ионное состояние. Объем пробы после кипячения не должен превышать 25 см³, в противном случае продолжают кипячение до достижения этого объема. После охлаждения добавляют концентрированный раствор аммиака до pH около 4 по универсальной индикаторной бумаге, количественно переносят пробу в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливают 3 см³ буферного раствора, 1 см³ раствора 1,10-фенантролина и доводят объем раствора до метки на колбе. Для каждой пробы выполняют два параллельных измерения.

Если для анализа брали нефилтрованную пробу, то при переносе в мерную колбу ее фильтруют через бумажный фильтр, предварительно промытый 20-25 см³ 1 %-ного раствора соляной кислоты.

Одновременно с серией анализируемых проб выполняют обработку двух холостых проб, используя 50 см³ дистиллированной воды с добавкой 1 см³ 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 $1,0 \text{ см}^3$ до 25 см^3) выбирают таким образом, чтобы концентрация железа в разбавленной пробе находилась в диапазоне от 1 мг/дм^3 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 .

7.7.10.2. Выполнение измерений с разрушением органической матрицы прокаливанием

Отбирают по 50 см^3 законсервированной анализируемой воды (или меньший объем, если концентрация железа в пробе превышает 4 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°C до 450°C 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 $20\text{--}25 \text{ см}^3$ 1 %-ного раствора соляной кислоты. Чашку и фильтр промывают дважды по 5 см^3 дистиллированной 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 7.7.10.1.

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

7.7.10.3. 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, дове-

денные до 50 см³ дистиллированной водой, вносят в две кварцевые пробирки, добавляют в каждую по 0,5 см³ 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 см³, добавляют 1 см³ раствора гидрохлорида гидроксиламина и перемешивают. Затем добавляют концентрированный раствор аммиака до рН около 4 по универсальной индикаторной бумаге, приливают 3 см³ буферного раствора, предварительно ополоснув им кварцевую пробирку, 1 см³ раствора 1,10-фенантролина и через 20 мин выполняют измерение оптической плотности, как описано в 7.7.10.1.

Одновременно с серией анализируемых проб выполняют обработку двух холостых проб, используя 50 см³ дистиллированной воды с добавкой 1 см³ концентрированной соляной кислоты.

7.7.10.4. 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/дм³, никель – свыше 2 мг/дм³ (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. 7.7.10.3) или прокаливания (см. 7.7.10.2). 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.

7.7.11. Вычисление и оформление результатов измерений

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

Массовую концентрацию железа общего или железа валового X , мг/дм³, в анализируемой воде рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C \cdot 50 \cdot 1,02}{V}, \quad (7.19)$$

где C – массовая концентрация ионов железа в фотометрируемом объеме, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³;

V – объём аликвоты пробы, взятый для выполнения измерений, см³;

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

7.7.11.2. Массовую концентрацию взвешенных форм железа рассчитывают по разности между валовой концентрацией железа и массовой концентрацией железа общего растворенного.

7.7.11.3. Результат измерения массовой концентрации железа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (7.20)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \cdot \sigma_r$); при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 7.7.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности измерения данной массовой концентрации железа общего, мг/дм³ (таблица 7.20).

7.7.11.4. См. 2.4.2.2.2.

7.7.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

7.7.12.1. Общие положения

7.7.12.1.1. 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).

7.7.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

7.7.12.2. *Алгоритм оперативного контроля повторяемости*
См. 2.5.2.1.

7.7.12.3. *Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок*
См. 2.5.2.5.

7.7.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

7.8. РД 52.24.521. Массовая концентрация железа (II) в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с 1,10-фенантролином

7.8.1. Область применения

7.8.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации железа (II) в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,020 до 0,500 мг/дм³ фотометрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией железа (II) превышающей 0,500 мг/дм³, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

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

7.8.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

7.8.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 7.21.

Таблица 7.21

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации железа (II) 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) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 0,020 до 0,500 включ.	$0,001 + 0,027 \cdot X$	$0,001 + 0,066 \cdot X$	$0,001 + 0,035 \cdot X$	$0,004 + 0,11 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией железа (II) свыше 0,500 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения концентрации железа (II) в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения железа (II) фотометрическим методом составляет 0,01 мг/дм³.

7.8.2.2. См. 4.2.2.2.2.

7.8.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

7.8.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

7.8.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

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

7.8.3.1.5. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 7 шт.; 100 см³ – 2 шт.

7.8.3.1.6. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 5 шт.; 2 см³ – 2 шт.; 5 см³ – 2 шт.

7.8.3.1.7. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 2 шт.; 25 см³ – 1 шт.

7.8.3.1.8. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

7.8.3.1.9. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 1-2 дм³ – 1 шт.

7.8.3.1.10. Колбы конические или плоскодонные по ГОСТ 25336-82 из термостойкого стекла вместимостью 100 см³ – 10 шт.

7.8.3.1.11. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

7.8.3.1.12. Пробирка градуированная исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 1 шт.

7.8.3.1.13. Воронки лабораторные, тип В по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 7 шт.

7.8.3.1.14. Палочки стеклянные - 7 шт.

7.8.3.1.15. Слянки для хранения проб и растворов из светлого и темного стекла с завинчивающимися пробками и полиэтиленовыми вкладышами вместимостью 50, 100, 250, 1000 см³.

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

7.8.3.1.17. Плитки электрические с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

7.8.3.1.18. Холодильник бытовой.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 7.8.3.1.

7.8.3.2. Реактивы и материалы

7.8.3.2.1. 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.

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

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

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

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

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

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

7.8.3.2.8. Соль динатриевая этилендиамина -N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652-73, ч.д.а.

7.8.3.2.9. Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

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

7.8.3.2.11. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 7.8.3.2.

7.8.4. Метод измерений

Метод измерения основан на взаимодействии железа (II) с 1,10-фенантролином в кислой среде (рН около четырех) с образованием окрашенного в оранжево-красный цвет комплекса с максимумом в спектре поглощения при 510 нм.

7.8.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

7.8.5.2. См. 4.3.2.5.2.

7.8.5.3. См. 4.2.2.5.3.

7.8.5.4. См. 5.2.2.5.5.

7.8.6. 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 года, освоившие методику.

7.8.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

7.8.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения железа (II) 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. Пробу немедленно после отбора фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 3-5 мин в 1 %-ном растворе соляной кислоты, а затем в дистиллированной воде. Допускается фильтрование через бумажный фильтр «синяя лента», промытый 1 %-ным раствором соляной кислоты, а затем дистиллированной водой. Первую порцию фильтрата отбрасывают, затем мерным цилиндром отбирают 50 см³ отфильтрованной воды во флакон с завинчивающейся крышкой и полиэтиленовым вкладышем, добавляют 3 см³ буферного раствора, 1 см³ раствора 1,10-фенантролина, перемешивают, затем добавляют 1 см³ раствора трилона Б, вновь перемешивают и закрывают флакон. Одновременно добавляют реактивы во флакон с 50 см³ дистиллированной воды (холостой опыт). В таком виде пробы доставляют в лабораторию, где проводят измерение оптической плотности образовавшегося соединения. Измерение оптической плотности следует провести не позднее, чем через трое суток после добавления реактивов. Если проба воды окрашена, одновременно отбирают вторую аликвоту пробы и добавляют в нее только буферный раствор и раствор трилона Б. Допускается не фильтровать пробу, если она визуально прозрачна. При незначительной мутности допустимо фильтровать окрашенную пробу перед измерением оптической плотности.

В том случае, когда проба может быть доставлена в лабораторию не позднее, чем через 6 ч после отбора, допускается отобрать пробу во флакон вместимостью не менее 100 см³, заполняя его доверху (так, чтобы не остался воздух), и герметично закрыть. Дальнейшую обработку в этом случае проводят немедленно после доставки пробы в лабораторию.

7.8.9. Подготовка к выполнению измерений

7.8.9.1. Приготовление растворов и реактивов

7.8.9.1.1. Раствор 1,10-фенантролина

См. 7.7.9.1.1.

7.8.9.1.2. Раствор гидрохлорида гидроксилamina, 10 %-ный

См. 7.7.9.1.2.

7.8.9.1.3. Аммонийно-ацетатный буферный раствор

См. 7.7.9.1.3.

7.8.9.1.4. Раствор трилона Б с концентрацией 0,02 моль/дм³

Растворяют 1,86 г трилона Б в 500 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой посуде не более 3 мес.

7.8.9.1.5. Раствор соляной кислоты, 1 %-ный

См. 7.7.9.1.5.

7.8.9.2. Приготовление градуировочных растворов

См. 7.7.9.2.

7.8.9.3. Установление градуировочной зависимости

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 50 см³ градуированными пипетками вместимостью 1, 2 и 5 см³ вносят 0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 см³ градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией железа 5,00 мг/дм³, добавляют по 1 см³ 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; 0,300; 0,500 мг/дм³.

Полученные образцы количественно переносят в конические или плоскодонные колбы вместимостью 100 см³, ополаскивая мерную колбу 2 см³ дистиллированной воды, добавляют 1 см³ раствора гидрохлорида гидроксилamina и кипятят 15-20 мин для восстановления железа (III) до железа (II). После охлаждения колб добавляют концентрированный раствор аммиака до pH около 4 по универсальной инди-

каторной бумаге, количественно переносят образец в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Возвращают образец из мерной колбы в колбу, где проводилось его кипячение, приливают 3 см³ буферного раствора, 1 см³ раствора 1,10-фенантролина, перемешивают, прибавляют 1 см³ раствора трилона Б и вновь перемешивают.

Через 20 мин измеряют оптическую плотность полученных растворов 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 см. Оптическую плотность холостого опыта (образца, не содержащего железа (II)) вычитают из оптической плотности образцов, содержащих раствор железа (II).

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

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

7.8.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

См. 2.5.3.

7.8.10. Выполнение измерений

После доставки в лабораторию проб, подготовленных в соответствии с разделом 7.8.8, проводят измерение оптической плотности пробы и холостого опыта 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 см.

Если в лабораторию доставлена исходная проба воды, следует провести ее подготовку согласно разделу 7.8.8 и через 20 мин после прибавления растворов реактивов измерить оптическую плотность пробы. Для приготовления холостого опыта к 50 см³ дистиллированной воды прибавляют 3 см³ буферного раствора, 1 см³ 1,10-фенантролина, 1 см³ раствора трилона Б, перемешивают и оставляют стоять 20 мин.

Если проба воды была окрашена, для учета собственной оптической плотности пробы одновременно измеряют оптическую плот-

ность воды, к которой был добавлен только буферный раствор и раствор трилона Б. Оптическую плотность холостого опыта и собственную оптическую плотность воды вычитают из оптической плотности пробы.

Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, повторяют измерение с меньшей аликвотой анализируемой воды, разбавленной до 50 см³ дистиллированной водой. Объем аликвоты (от 1,0 см³ до 25 см³) выбирают таким образом, чтобы концентрация железа (II) в разбавленной пробе находилась в диапазоне от 0,2 мг/дм³ до 0,5 мг/дм³.

7.8.11. Вычисление и оформление результатов измерений

7.8.11.1. По градуировочной зависимости находят массовую концентрацию железа (II), отвечающую полученному значению оптической плотности.

Массовую концентрацию железа (II) X , мг/дм³, в анализируемой воде рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C \cdot 50 \cdot K}{V}, \quad (7.21)$$

где C – массовая концентрация железа(II), найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³;

K – коэффициент, учитывающий систематическую погрешность;

$K = 0,93$, если C принимает значения менее 0,13 мг/дм³, в других случаях $K = 1$;

V – объем аликвоты пробы воды, взятый для выполнения измерений, см³.

7.8.11.2. Результат измерения массовой концентрации железа (II) в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (7.22)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности измерения данной массовой концентрации железа (II), мг/дм³ (см. таблицу 7.21).

7.8.11.3. См. 2.4.2.2.2.

7.8.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

7.8.12.1. Общие положения

7.8.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

7.8.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

7.8.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости

7.8.12.2.1. Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры с нормативом контроля. Для этого отобранную пробу на месте отбора помещают в две разные склянки и далее выполняют анализ обеих аликвот пробы в соответствии с методикой.

7.8.12.2.2. См. 2.5.2.1.

7.8.12.3. Алгоритм оперативного контроля погрешности измерений с использованием образцов для контроля

См. 2.5.2.6.

7.8.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

7.9. РД 52.24.467. Массовая концентрация марганца в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с формальдоксимом

7.9.1. Область применения

7.9.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации марганца растворенного и марганца валового в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,010 до 1,50 мг/дм³ фотометрическим методом с формальдоксимом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией марганца, превышающей 1,50 мг/дм³, допускается выполнение измерений после разбавления пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация марганца в разбавленной пробе находилась в пределах указанного выше диапазона измеряемых концентраций.

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

7.9.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

7.9.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 7.22.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией марганца свыше 1,50 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения массовой концентрации марганца в исходной пробе Δ , мг/дм³, находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (7.23)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации марганца в разбавленной пробе, рассчитанный по уравнению таблицы 7.22;

η – степень разбавления.

7.9.2.2. См. 4.2.2.2.2.

Таблица 7.22

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации марганца 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) $\pm\Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
От 0,010 до 0,10 включ.	0,002+0,004·X	0,002+0,091·X	0,006	0,006+0,16·X
Св. 0,10 до 1,50 включ.	0,002+0,004·X	0,010+0,038·X	0,004+0,033·X	0,019+0,081·X

7.9.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

7.9.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

7.9.3.1.1. Фотометр или спектрофотометр любого типа, обеспечивающий измерение оптической плотности в диапазоне длин волн от 400 до 500 нм (КФК-3, КФК-2, СФ-46, СФ-56 и др.).

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

7.9.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

7.9.3.1.4. Государственный стандартный образец состава раствора ионов марганца (II), ГСО 7266-96.

7.9.3.1.5. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 10 шт.; 100 см³ – 2 шт.

7.9.3.1.6. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 4 шт.; 2 см³ – 2 шт.; 5 см³ – 7 шт.; 10 см³ – 1 шт.

7.9.3.1.7. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 2 шт.; 25 см³ – 5 шт.; 50 см³ – 1 шт.

7.9.3.1.8. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 6 шт.; 500 см³ – 1 шт.

7.9.3.1.9. Стаканы тип В, исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 600 см³ – 2 шт.

7.9.3.1.10. Пробирка градуированная исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 1 шт.

7.9.3.1.11. Колбы конические или плоскодонные Кн или П, исполнения 1 или 2, ХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 см³ – 10 шт.

7.9.3.1.12. Колбы конические термостойкие Кн исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 см³ – 6 шт.

7.9.3.1.13. Стаканчики для взвешивания СВ-19/9, СВ-24/10, СВ-34/12 (бюксы) по ГОСТ 25336-82 – 4 шт.

7.9.3.1.14. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82, диаметром 56 мм – 6 шт.

7.9.3.1.15. Чашки выпарительные № 4, 5 по ГОСТ 9147-80 вместимостью 150, 250 см³ – 6 шт.

7.9.3.1.16. Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 – 6 шт.

7.9.3.1.17. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

7.9.3.1.18. Посуда темного и светлого стекла для хранения растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 дм³.

7.9.3.1.19. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для отбора и хранения проб вместимостью 0,5 дм³.

7.9.3.1.20. Баня водяная многоместная любого типа.

7.9.3.1.21. Электроплитка по ГОСТ 14919-83 с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева.

7.9.3.1.22. Холодильник бытовой.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 7.9.3.1.

7.9.3.2. Реактивы и материалы

7.9.3.2.1. Калий марганцовокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, х.ч. (при отсутствии ГСО).

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

7.9.3.2.3. Кислота азотная по ГОСТ 11125-84, ос.ч.

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

7.9.3.2.5. Формалин технический по ГОСТ 1625-89.

7.9.3.2.6. Аммиак водный, концентрированный по ГОСТ 3760-79, х.ч.

7.9.3.2.7. Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652-73, ч.д.а.

7.9.3.2.8. Натрий сернистокислый (сульфит натрия) по ГОСТ 195-77, ч.д.а.

7.9.3.2.9. Аммоний надсерноокислый (персульфат аммония) по ГОСТ 20478-75, ч.д.а.

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

7.9.3.2.11. Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-86.

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

7.9.3.2.13. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

7.9.3.2.14. Вода бидистиллированная.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 7.9.3.2.

7.9.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации марганца основано на взаимодействии марганца всех степеней окисления с формальдоксимом в щелочной среде (рН 10-13) с образованием комплекса $Mn(II)$, который быстро приобретает красно-коричневый цвет вследствие окисления $Mn(II)$ до $Mn(III)$ кислородом воздуха. Окраска развивается в течение нескольких минут и устойчива длительное время (более 10 час). Максимум оптической плотности образующегося комплекса в спектре поглощения наблюдается при длине волны 455 нм. Для перевода всех соединений марганца в растворенное состояние и разрушения комплексов марганца с органическими и неорганическими лигандами используют предварительную термическую обработку пробы.

При анализе пробы, отфильтрованной через мембранный фильтр, выполняют измерения массовой концентрации растворенного марганца. Массовую концентрацию валового марганца (суммы растворенных и взвешенных форм) измеряют, анализируя тщательно перемешанную нефильтрованную пробу.

7.9.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

7.9.5.2. См. 5.3.3.3.2.

7.9.5.3. См. 4.2.2.5.3.

7.9.5.4. См. 4.1.2.5.2.

7.9.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее года, освоившие методику.

7.9.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

7.9.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Для определения растворенных форм марганца пробу как можно быстрее после отбора (не позже 2 ч) фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 10 мин в 1 %-ном растворе азотной кислоты, а затем в дистиллированной воде. Первые порции фильтрата отбрасывают. Пробу консервируют концентрированной азотной кислотой до $\text{pH} < 2$ из расчета 1 см^3 кислоты на $0,5 \text{ дм}^3$ воды (если этого недостаточно, добавляют еще кислоты). Для определения суммарного содержания в воде всех форм марганца (валового марганца) консервируют азотной кислотой до $\text{pH} < 2$ нефильтрованную пробу. Законсервированную пробу хранят до анализа в полиэтиленовой (полипропиленовой) посуде не более 1 мес. Объем отбираемой пробы $0,5 \text{ дм}^3$.

7.9.9. Подготовка к выполнению измерений

7.9.9.1. Приготовление растворов и реактивов

7.9.9.1.1. Раствор формальдоксима

Растворяют 20 г гидрохлорида гидроксиламина в 200 см^3 дистиллированной воды, добавляют 10 см^3 формалина, перемешивают, добавляют еще 280 см^3 дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 1 мес.

7.9.9.1.2. Раствор гидроксиламина гидрохлорида, 10 %-ный

Растворяют 50 г гидроксиламина гидрохлорида в 450 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в холодильнике не более 3 мес.

7.9.9.1.3. Раствор аммиака, 3:1

Смешивают 375 см³ аммиака водного с 125 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой склянке.

7.9.9.1.4. Раствор трилона Б, 0,1 моль/дм³

Растворяют 9,3 г трилона Б в 250 см³ дистиллированной воды. Хранят не более 1 мес.

7.9.9.1.5. Раствор азотной кислоты, 1:1

К 100 см³ дистиллированной воды приливают 100 см³ концентрированной азотной кислоты и перемешивают. Хранят в плотно закрытой склянке.

7.9.9.1.6. Раствор персульфата аммония, 20 %-ный

Растворяют 20 г персульфата аммония при нагревании в 80 см³ дистиллированной воды, затем охлаждают. Хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике.

7.9.9.1.7. Раствор азотной кислоты, 1 %-ный (для очистки мембранных фильтров)

Приливают 7,6 см³ концентрированной азотной кислоты к 500 см³ дистиллированной воды и перемешивают. Раствор устойчив.

7.9.9.2. Приготовление градуировочных растворов

7.9.9.2.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией марганца 1,00 мг/см³. Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую градуированную пробирку. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией марганца 0,0500 мг/см³ отбирают 5,0 см³ раствора с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см³ и переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см³. Добавляют 1,0 см³ концентрированной азотной кислоты, доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

7.9.9.2.2. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией марганца 0,00500 мг/см³ пипеткой с одной отметкой отбирают 10,0 см³ градуировочного раствора с массовой концентрацией марганца 0,0500 мг/см³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят не более 3 дней.

7.9.9.2.3. Если массовая концентрация марганца в ГСО не равна точно $1,00 \text{ мг/см}^3$, рассчитывают массовую концентрацию марганца в полученных градуировочных растворах в соответствии с концентрацией ГСО.

7.9.9.2.4. При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор марганца, приготовленный из перманганата калия. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении Д.

7.9.9.3. Установление градуировочной зависимости

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 50 см^3 помещают с помощью градуированной пипетки вместимостью 5 см^3 0; 0,5; 1,0; 2,0; $5,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора марганца с массовой концентрацией $0,00500 \text{ мг/см}^3$ и с помощью градуированной пипетки вместимостью 2 см^3 1,0 и $1,5 \text{ см}^3$ градуировочного раствора марганца с массовой концентрацией $0,0500 \text{ мг/см}^3$. В каждую колбу прибавляют $0,2 \text{ см}^3$ азотной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация марганца в полученных образцах составит соответственно 0; 0,050; 0,100; 0,200; 0,500; 1,00; $1,50 \text{ мг/дм}^3$. Растворы полностью переносят в конические или плоскодонные колбы вместимостью 100 см^3 . Далее выполняют обработку полученных образцов в соответствии с 7.9.10.3.1. Измерения повторяют дважды и для расчета градуировочной зависимости используют средние значения оптических плотностей. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности растворов, содержащих марганец.

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

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

7.9.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

7.9.9.4.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при приготовлении нового раствора формальдоксима.

7.9.9.4.2. См. 2.5.3.

7.9.10. Выполнение измерений

7.9.10.1. Предварительные испытания

Объем аликвоты анализируемой пробы выбирают в зависимости от концентрации марганца в воде. При анализе проб с неизвестным уровнем концентраций следует провести предварительные испытания. Для этого отбирают 25 см³ законсервированной пробы анализируемой воды в коническую или плоскодонную колбу вместимостью 100 см³, приливают 2,5 см³ раствора формальдоксима, перемешивают, сразу же добавляют 2,5 см³ раствора аммиака, вновь энергично перемешивают и оставляют на 5 мин. Затем приливают 2,5 см³ раствора трилона Б, 2,5 см³ раствора гидрохлорида гидроксиламина и хорошо перемешивают.

При анализе нефilterованной пробы ее предварительно фильтруют через бумажный фильтр «белая лента», промытый 20-25 см³ 1 %-ного раствора азотной кислоты.

Одновременно выполняют холостой опыт, используя 25 см³ дистиллированной воды.

Если анализируемая проба воды заметно окрашена, для учета собственной окраски пробы холостой опыт выполняют с этой же водой, но вместо раствора формальдоксима добавляют 2,5 см³ дистиллированной воды.

Через 30 мин измеряют оптическую плотность окрашенных растворов относительно дистиллированной воды на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 455 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами – при 440 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности пробы. По градуировочной зависимости находят ориентировочную концентрацию марганца в анализируемой пробе воды.

7.9.10.2. Выполнение измерений с предварительным концентрированием пробы

7.9.10.2.1. Если массовая концентрация марганца в пробе воды составляет 0,10 мг/дм³ или менее, для выполнения измерений цилиндрами вместимостью 250 см³ отбирают две аликвоты законсервированной воды объемом 200-250 см³. Помещают воду в выпарительные чашки в один-два приема и упаривают на водяной бане или электроплитке до объема примерно 30 см³. При упаривании на электроплитке проба не должна кипеть во избежание разбрызгивания. Далее поступают согласно 7.9.10.2.2-7.9.10.2.3 в зависимости от вида анализируемой пробы.

7.9.10.2.2. Если анализируют фильтрованную неокрашенную воду, чашку охлаждают и упаренную пробу количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50 см^3 , дважды ополаскивая чашку небольшим количеством бидистиллированной воды (по $4\text{--}5\text{ см}^3$), доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Полученные растворы переносят в конические или плоскодонные колбы вместимостью 100 см^3 , приливают 5 см^3 раствора формальдоксима, перемешивают, сразу же добавляют 5 см^3 раствора аммиака, вновь энергично перемешивают и оставляют на 5 мин. Затем приливают 5 см^3 раствора трилона Б, 5 см^3 раствора гидрохлорида гидроксилamina и вновь хорошо перемешивают.

Через 30 мин измеряют оптическую плотность полученных растворов относительно дистиллированной воды на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 455 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами – при 440 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см .

Одновременно с пробами выполняют холостой опыт, используя 200 см^3 бидистиллированной воды, к которой добавлено $0,4\text{ см}^3$ концентрированной азотной кислоты. Среднее значение оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности анализируемых проб.

7.9.10.2.3. При анализе окрашенных, либо нефилтрованных проб упаренную пробу из чашки переносят в конические термостойкие колбы вместимостью 100 см^3 , два-три раза ополаскивая чашку небольшим количеством бидистиллированной воды (по $4\text{--}5\text{ см}^3$). Приливают в колбы $0,5\text{ см}^3$ раствора персульфата аммония и кипятят на электроплитке в течение 30 мин, отсчитывая время с момента закипания. Если анализируемая проба после упаривания имеет интенсивную окраску, объем персульфата аммония следует увеличить до 1 см^3 .

По окончании кипячения в еще горячие колбы добавляют 1 см^3 раствора гидроксилamina, перемешивают и охлаждают. Количественно переносят полученный раствор в мерные колбы вместимостью 50 см^3 , дважды ополаскивая коническую колбу небольшим количеством бидистиллированной воды (по $4\text{--}5\text{ см}^3$). При анализе нефилтрованных проб при переносе в мерную колбу их фильтруют через бумажный фильтр «белая лента», предварительно промытый 1 %-ным раствором азотной кислоты. После отфильтровывания всей пробы и воды после ополаскивания конической колбы фильтр дополнительно промывают бидистиллированной водой.

Содержимое мерных колб доводят до метки бидистиллированной водой, перемешивают и далее выполняют измерения согласно 7.9.10.2.2.

7.9.10.2.4. Если после выполнения процедур по 7.9.10.2.1-7.9.10.2.3 проба в мерной колбе останется окрашенной, либо появится опалесценция, не устраняемая фильтрованием, из мерной колбы следует отобрать пипеткой 25 см^3 раствора и далее выполнить измерения согласно 7.9.10.1. Оставшиеся в колбе 25 см^3 раствора используют для выполнения холостого опыта, учитывающего окраску или опалесценцию пробы.

7.9.10.3. Выполнение измерений без концентрирования пробы

7.9.10.3.1. В том случае, если массовая концентрация марганца превышает $0,10\text{ мг/дм}^3$, для выполнения измерений отбирают дважды по 50 см^3 анализируемой воды. При выполнении измерения массовой концентрации растворенного марганца в неокрашенных водах аликвоты пробы помещают в конические или плоскодонные колбы, приливают в каждую колбу 5 см^3 раствора формальдоксима, перемешивают, сразу же добавляют 5 см^3 раствора аммиака, вновь энергично перемешивают и оставляют на 5 мин. Затем приливают 5 см^3 раствора трилона Б, 5 см^3 раствора гидрохлорида гидроксиламина и вновь хорошо перемешивают.

Через 30 мин измеряют оптическую плотность полученных растворов относительно дистиллированной воды на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 455 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами – при 440 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см.

7.9.10.3.2. При анализе окрашенных или нефилтрованных проб воды аликвоту 50 см^3 помещают в конические термостойкие колбы вместимостью 100 см^3 , добавляют $0,5\text{ см}^3$ раствора персульфата аммония и кипятят пробы на электроплитке в течение 30 мин с момента закипания, не допуская бурного кипения и разбрызгивания. По окончании кипячения в еще горячие колбы добавляют 1 см^3 раствора гидроксиламина, перемешивают и охлаждают. Количественно переносят полученный раствор в мерные колбы вместимостью 50 см^3 , фильтруя его через бумажный фильтр «белая лента», предварительно промытый 1 %-ным раствором азотной кислоты. Дважды ополаскивают коническую колбу небольшим количеством дистиллированной воды (по $4-5\text{ см}^3$). После отфильтровывания всей пробы и воды после ополас-

кивания конической колбы фильтр дополнительно промывают дистиллированной водой.

Содержимое мерных колб доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и далее выполняют измерения согласно 7.9.10.3.1.

7.9.10.3.3. Одновременно с пробами выполняют холостой опыт в соответствии с 7.9.10.3.1 или 7.9.10.3.2, используя 50 см³ дистиллированной воды. Среднее значение оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности анализируемых проб.

7.9.10.3.4. Если оптическая плотность пробы с вычетом холостого опыта выше оптической плотности, соответствующей последней точке градуировочной зависимости, повторяют определение по 7.9.10.3.1 или 7.9.10.3.2, используя меньшую аликвоту анализируемой воды, разбавленную до 50 см³ дистиллированной водой. Разбавление следует проводить таким образом, чтобы массовая концентрация марганца в разбавленной пробе была не менее 0,5 мг/дм³.

7.9.10.4. Мешающие влияния и их устранение

7.9.10.4.1. Выполнению измерений массовой концентрации марганца мешает присутствие сильных окислителей, взвешенных, окрашенных веществ, кальция и магния при содержании более 300 мг/дм³, ортофосфатов при концентрации более 2 мг/дм³ в пересчете на фосфор, а также кобальта свыше 1 мг/дм³ и никеля свыше 2 мг/дм³ (что маловероятно для природных и очищенных сточных вод).

Мешающее влияние окислителей, ортофосфатов, взвешенных и окрашенных веществ, металлов практически полностью устраняется при выполнении операций, предусмотренных методикой (кипячение пробы с персульфатом в кислой среде, добавление избытка гидроксиламина, формальдоксима, трилона Б).

7.9.10.4.2. Наиболее сильное мешающее влияние оказывает железо, взаимодействующее с формальдоксимом аналогично марганцу с образованием фиолетового комплекса. Уменьшает мешающее влияние железа добавление гидроксиламина и трилона Б. При массовой концентрации железа, превышающей массовую концентрацию марганца в 6,0 раз и более, его мешающее влияние следует учитывать с помощью поправочного коэффициента (см. 7.9.11.3).

7.9.11. Вычисление и оформление результатов измерений

7.9.11.1. Массовую концентрацию марганца в пробах воды X , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{X_{\Gamma} \cdot 50}{V}, \quad (7.24)$$

где X_{Γ} – массовая концентрация марганца, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³;

V – объем аликвоты пробы, отобранный для анализа, см³.

7.9.11.2. Массовую концентрацию взвешенных форм марганца рассчитывают по разности между массовой концентрацией марганца растворенного и марганца валового.

7.9.11.3. Если массовая концентрация железа в пробе воды превышает массовую концентрацию марганца, найденную по градуировочной зависимости, в 6 раз и более, полученный результат следует разделить на поправочный коэффициент Z

$$X = \frac{X_{\Gamma} \cdot 50}{V \cdot Z}. \quad (7.25)$$

Поправочный коэффициент рассчитывают по формуле

$$Z = 1 + \left(0,0075 \cdot \frac{X_{\text{ж}}}{X_{\Gamma}} - 0,04 \right), \quad (7.26)$$

где $X_{\text{ж}}$ – массовая концентрация железа в фотометрируемой пробе (с учетом упаривания или разбавления исходной пробы, если таковое проводилось), мг/дм³.

7.9.11.4. Результат измерения массовой концентрации марганца в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (7.27)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости $r(2,77 \cdot \sigma_r)$; при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 7.9.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации марганца (таблица 7.22).

7.9.11.5. См. 2.4.2.2.2.

7.9.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

7.9.12.1. Общие положения

7.9.12.1.1. 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, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

7.9.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

7.9.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости

См. 2.5.2.1.

7.9.12.3. Алгоритм оперативного контроля погрешности измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5.

7.9.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

7.10. РД 52.24.378. Массовая концентрация мышьяка в водах. Методика выполнения измерений инверсионным вольтамперометрическим методом

7.10.1. Область применения

7.10.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации растворенных форм мышьяка в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод в диапазоне от 10 до 100 мкг/дм³ инверсионным вольтамперометрическим методом. При анализе проб воды с массовой концентрацией мышьяка, превышающей 100 мкг/дм³, необходимо соответствующее разбавление пробы тридистиллированной водой.

7.10.1.2. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением природных и очищенных сточных вод.

7.10.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

7.10.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 7.23.

Таблица 7.23

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовых концентраций мышьяка X , мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
От 10 до 100 включ.	$0,2+0,06 \cdot X$	$0,2+0,12 \cdot X$	$0,7+0,06 \cdot X$	$0,7+0,24 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией мышьяка свыше 100 мкг/дм^3 после соответствующего разбавления погрешность измерения массовой концентрации мышьяка в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (7.28)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации мышьяка в разбавленной пробе, рассчитанный по уравнению таблицы 7.23;

η – степень разбавления.

Предел обнаружения мышьяка инверсионным вольтамперометрическим методом – 5 мкг/дм^3 .

7.10.2.2. См. 4.2.2.2.2.

7.10.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

7.10.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

7.10.3.1.1. Полярограф ПУ-1, 5 М2.840.016 ТО, снабженный регистрирующим устройством.

7.10.3.1.2. Миллиамперметр М-54 по ГОСТ 8711-93.

7.10.3.1.3. Цифровой вольтметр с диапазоном измерения до 2 В типа Ф-203.

7.10.3.1.4. Насыщенные хлорсеребряные электроды (электроды сравнения) типа ЭВЛ-1МЗ – 2 шт.

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

7.10.3.1.6. Электрод графитовый (рабочий электрод) ТМГЭ, тип V производства НПВП «ИВА» – 1 шт.

7.10.3.1.7. Электрод платиновый сетчатый по ГОСТ 6563-75 – 1 шт.

7.10.3.1.8. Источник постоянного тока, обеспечивающий напряжение до 4 В при силе тока до 0,1 А.

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

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

7.10.3.1.11. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов мышьяка ГСО 7264-96 (далее ГСО).

7.10.3.1.12. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 3 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 200 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

7.10.3.1.13. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 0,1 см³ – 1 шт.; 1 см³ – 5 шт.; 2 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 4 шт.

7.10.3.1.14. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 см³ – 2 шт.

7.10.3.1.15. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-83 вместимостью: 100 см³ – 2 шт.; 200 см³ – 3 шт.; 500 см³ – 3 шт.

7.10.3.1.16. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336 –82 – 2 шт.

7.10.3.1.17. Мешалка магнитная ММ-3М.

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

7.10.3.1.19. Устройство для обработки проб воды УФ-облучением типа УФР с комплектом кварцевых пробирок вместимостью не менее 30 см³.

7.10.3.1.20. Аппарат для бидистилляции воды стеклянный с шлифованными соединениями.

7.10.3.1.21. Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

7.10.3.1.22. Электрохимическая ячейка закрытого типа, включающая 4 вспомогательных стаканчика, электролитические мостики и кварцевый электролизер вместимостью 20 см³ (рис. 7.13).

7.10.3.1.23. Тигель из стеклоуглерода вместимостью около 50 см³, диаметром 30-40 мм, высотой 40-70 мм.

7.10.3.1.24. Электролитический мостик с пористым фильтром (рис. 7.14).

7.10.3.1.25. Перемешивающий элемент в стеклянной оболочке (длина 5-7 мм, диаметр 2-3 мм).

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 7.10.3.1.

7.10.3.2. Реактивы и материалы

7.10.3.2.1. Кислота азотная по ГОСТ 11125-84, ос.ч. или по ГОСТ 4461-77, х.ч.

7.10.3.2.2. Кислота соляная по ГОСТ 14261-77, ос.ч. или по ГОСТ 3118-77, х.ч.

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

7.10.3.2.4. Ртуть (II) азотнокислая 1-водная (нитрат ртути) по ГОСТ 4520-78, х.ч. или ч.д.а.

7.10.3.2.5. Иодид калия по ТУ 6-09-3909-75, ос.ч.

7.10.3.2.6. Аскорбиновая кислота фармакопейная.

7.10.3.2.7. Этиловый спирт по ТУ 1911-39-09, ректификованный.

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

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

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

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

7.10.3.2.12. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

7.10.3.2.13. Фильтровальная бумага лабораторная по ГОСТ 12026-76.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 7.10.3.2.

7.10.4. Метод измерений

Определение основано на электрохимическом концентрировании ионов As(III) путем восстановления их на рабочем электроде с последующей регистрацией величины максимального катодного тока при электрорастворении осадка. Рабочий электрод формируется путем электроосаждения ртути из разбавленных растворов ее соли на поверхности графитового диска площадью 0,03 см².

Величина аналитического сигнала (АС), регистрируемого при электрорастворении осадка, функционально зависит от концентрации ионов мышьяка в анализируемом растворе.

Определению мешают находящиеся в водах органические соединения природного и антропогенного происхождения, которые связывают As(III) в комплексы различной прочности. Для нахождения суммарного содержания растворенных форм мышьяка следует разрушить эти комплексы, что достигается УФ-облучением подкисленных проб воды.

Определению также мешают ионы меди. При соотношении концентраций As(III):Cu(II) = 1:20 на вольтамперограмме отсутствует волна, характеризующая наличие в исследуемой пробе ионов As(III). Это влияние устраняют электрохимической обработкой проб перед анализом.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы.

7.10.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.10.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации мышьяка в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в государственных стандартах и соответствующих нормативных документах.

7.10.5.2. См. 7.4.5.2.

7.10.5.3. См. 4.2.2.5.3.

7.10.6. Требования к квалификации операторов

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

7.10.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

7.10.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1 %-ном растворе соляной кислоты и двухкратным кипячением в бидистиллированной воде. При фильтровании первые порции фильтрата отбрасывают. Фильтрат подкисляют концентрированной соляной кислотой из расчета 10 см^3 на 1 дм^3 воды и хранят до анализа в стеклянной посуде.

7.10.9. Подготовка к выполнению измерений

7.10.9.1. Приготовление растворов и реактивов

7.10.9.1.1. Раствор нитрата ртути с концентрацией ионов ртути 10 г/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 , содержащую 25 см^3 тридистиллированной воды и $1,0 \text{ см}^3$ концентрированной азотной кислоты, количественно переносят 0,854 г нитрата ртути ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят не более 6 мес.

7.10.9.1.2. Раствор соляной кислоты, 1:1

К 200 см^3 тридистиллированной воды добавляют при перемешивании 200 см^3 концентрированной соляной кислоты. Хранят в плотно закрытой посуде.

7.10.9.1.3. Раствор соляной кислоты, 4,5 %-ный

К 200 см^3 тридистиллированной воды добавляют 25 см^3 концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Хранят в плотно закрытой посуде.

7.10.9.1.4. Иодид калия, насыщенный раствор

В 100 см³ тридистиллированной воды растворяют 144,5 г иодида калия. Хранят в склянке из темного стекла не более 1 мес.

7.10.9.1.5. Раствор аскорбиновой кислоты, 2 %-ный

В 24,5 см³ тридистиллированной воды растворяют 0,5 г аскорбиновой кислоты. Хранят в склянке из темного стекла не более 7 дней.

7.10.9.1.6. Раствор гидроксида натрия, 25 %-ный

В 150 см³ тридистиллированной воды растворяют 50 г гидроксида натрия. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

7.10.9.1.7. Раствор гидроксида натрия, 10 %-ный

В 45 см³ тридистиллированной воды растворяют 5 г гидроксида натрия. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

7.10.9.1.8. Раствор гидроксида натрия, 4 %-ный

В 192 см³ дистиллированной воды растворяют 8 г гидроксида натрия. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

7.10.9.1.9. Раствор перманганата калия, 10 %-ный

В 90 см³ 4 %-ного раствора гидроксида натрия растворяют 10 г перманганата калия. Хранят в склянке из темного стекла не более 1 мес.

7.10.9.1.10. Бидистиллированная вода

В стеклянную колбу аппарата для получения бидистиллята наливают дистиллированную воду, добавляют 2-3 см³ щелочного раствора перманганата калия и осуществляют перегонку. Хранят не более 10 дней в полиэтиленовой посуде.

7.10.9.1.11. Тридистиллированная вода

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

7.10.9.1.12. Насыщенный раствор хлорида калия

В 140 см³ тридистиллированной воды, нагретой до 50-60 °С, растворяют 60 г хлорида калия. Раствор охлаждают и отделяют от осадка декантацией.

7.10.9.2. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы, аттестованные по процедуре приготовления, готовят из ГСО путем разбавления исходного раствора в соответствии с инструкцией по его применению.

Массовая концентрация ионов мышьяка в рабочем градуировочном растворе должна составлять 1 мг/дм³.

Для градуировочных растворов погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 2 % относительно приписанного значения массовой концентрации мышьяка.

7.10.9.3. Требования к проведению измерений

7.10.9.3.1. Для создания ртутно-графитового электрода (РГЭ) в режиме *in situ* осаждают ртуть на графитовом электроде при потенциале, равном минус 0,9 В.

7.10.9.3.2. Ионы As(III) концентрируют на РГЭ при потенциале от минус 0,30 до минус 0,40 В. АС регистрируют при катодной развертке потенциала. Потенциал максимума катодного тока электрообразования осадка равен (-0,56÷-0,58) В. Амплитуда развертки составляет 0,53 В.

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

7.10.9.3.4. Для получения достоверного результата регистрируют не менее 3 измерений АС электрохимического растворения мышьяка и для одной точки графика берут среднее значение АС.

7.10.9.3.5. После каждого измерения АС необходимо отполировать торец электрода о фильтровальную бумагу и смочить его в этиловом спирте.

7.10.9.3.6. Измерения АС фонового электролита, исследуемой пробы и пробы с добавками проводят при одной и той же чувствительности потенциометра.

7.10.9.4. Устранение мешающего влияния органических веществ

7.10.9.4.1. Разрушение органической матрицы пробы УФ-облучением

В кварцевую пробирку устройства для УФ-облучения помещают 20 см³ анализируемой воды, подготовленной в соответствии с 7.10.8, и включают лампу. Время облучения проб для каждого водного объекта устанавливают индивидуально. Для этого пробу облучают в течение 0,5; 1; 2; 3 ч, определяют в серии проб содержание мышьяка и останавливаются на минимальном времени, при котором содержание мышьяка не увеличивается.

7.10.9.4.2. Электрохимическое разрушение органической матрицы пробы

Собирают установку для проведения электролиза в соответствии с рисунком 7.15.

В тигель из стеклоуглерода помещают 10 см³ анализируемой пробы, приливают 1,5 см³ раствора соляной кислоты 1:1. Вспомогательный электрод и электрод сравнения помещают во вспомогательные емкости, заполненные 4,5 %-ным раствором соляной кислоты. Проводят стадию анодной поляризации тигля при потенциале +1,3 В в течение 15 мин при интенсивном перемешивании раствора. Добавляют в обрабатываемую пробу 0,3 см³ раствора нитрата ртути, после чего в течение 15 мин тигель катодно поляризуют при потенциале минус 1,1 В при перемешивании раствора.

7.10.9.4.3. 10 см³ анализируемой воды, подвергшейся УФ-облучению, или весь раствор из тигля после электрохимического разрушения переносят в кварцевый электролизер электрохимической ячейки, вносят 3,5 см³ раствора соляной кислоты 1:1, предварительно промыв ею тигель, 0,4 см³ раствора аскорбиновой кислоты, 1 см³ насыщенного раствора иодида калия и 0,3 см³ раствора нитрата ртути. В пробы, подвергшиеся УФ-облучению, добавляют 5 см³ раствора соляной кислоты 1:1. Доводят объем раствора тридистиллированной водой до 20 см³ и проводят определение согласно 7.10.10.3-7.10.10.4.

7.10.10. Выполнение измерений

7.10.10.1. Измерение АС в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 13,3 см³ тридистиллированной воды, приливают 5,0 см³ раствора соляной кислоты 1:1, 0,4 см³ раствора аскорбиновой кислоты, 1 см³ насыщенного раствора иодида калия и 0,3 см³ раствора нитрата ртути.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики ячейки заполняют 4,5 %-ным раствором соляной кислоты. Графитовый электрод, механически очищенный о фильтровальную бумагу и смоченный в этиловом спирте, опускают в электролизер. Насыщенный хлор-серебряный и платиновый электроды, служащие электродом сравнения и вспомогательным, опускают во вспомогательные емкости. Электролизер и вспомогательные емкости соединяют электролитическими мостиками.

На полярографе ПУ-1 устанавливают следующие режимы: диапазон тока 0,5х10, дифференцирование +10, вид полярографии – постоянно-токовая, амплитуда развертки 0,53 В, скорость развертки потенциала 30 мВ/с.

Проводят электролиз при перемешивании раствора и потенциале минус 0,9 В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода в течение 1 мин, затем при потенциале от минус 0,30 В до минус 0,40 В в течение 3 мин. После успокоения раствора в течение 30 с регистрируют АС фонового электролита в стадии электрорастворения.

7.10.10.2. Измерение АС в фоновом электролите с добавками

В электролизер последовательно вводят две добавки по 0,1 см³ градуировочного раствора с концентрацией As(III) 0,5 мкг/см³. Последовательно регистрируют величину АС каждого анализируемого раствора 3 раза в условиях, аналогичных 7.10.10.1. Для расчета используют среднее значение трех измерений АС.

Выполнение процедур, описанных в 7.10.10.1 и 7.10.10.2, осуществляют при замене раствора одного или более реактивов, используемых в определении.

7.10.10.3. Измерение АС в пробе

Пробу, подготовленную в соответствии с 7.10.9.4, помещают в электролизер электрохимической ячейки. Для полного восстановления As(V) до As(III) раствор в ячейке перемешивают 15-20 мин и выполняют измерения АС согласно 7.10.10.1.

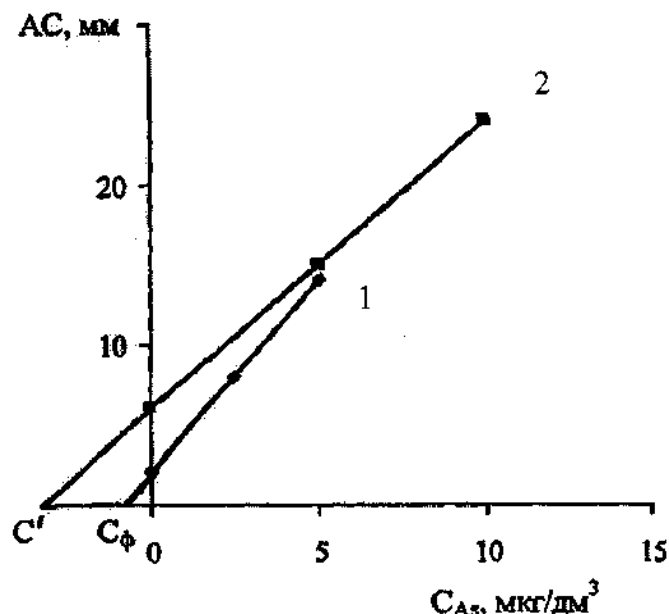
7.10.10.4. Измерение АС в пробе с добавками

В электролизер последовательно вводят две добавки по 0,1 см³ градуировочного раствора с концентрацией As(III) 1 мкг/см³. Последовательно регистрируют величину АС каждого анализируемого раствора 3 раза в условиях, аналогичных 7.10.10.1. Для расчета используют среднее значение трех измерений АС.

7.10.11. Вычисление и оформление результатов измерений

7.10.11.1. Для расчета концентраций мышьяка в фоновом электролите и анализируемой пробе строят графики зависимости величины АС от концентрации введенного в электролизер градуировочного раствора As(III).

По оси абсцисс откладывают концентрации $As(III)$ в соответствии с величиной введенных в электролизер добавок градуировочного раствора в $мкг/дм^3$, а по оси ординат – величину AC в $мм$, соответствующую фоновому электролиту, фоновому электролиту с первой и второй добавками мышьяка; пробе воды и пробе с первой и второй добавками мышьяка (рисунок 7.18).



1 – фоновый электролит; 2 – анализируемая проба

Рис. 7.18. Зависимость аналитического сигнала от концентрации $As(III)$ в растворе электрохимической ячейки

Концентрация мышьяка в фоновом электролите $C_ф$, $мкг/дм^3$, соответствует величине отрезка " $C_ф$ ", найденного из графика зависимости AC от концентрации введенного в электролизер градуировочного раствора $As(III)$.

Из полученной зависимости находят графически величину отрезка " C' ", отсекаемого на оси абсцисс и характеризующего содержание мышьяка в анализируемом растворе.

Концентрацию мышьяка в анализируемой пробе X , $мкг/дм^3$, вычисляют по формуле

$$X = 2 \cdot C' - C_ф, \quad (7.29)$$

где 2 – коэффициент, учитывающий разбавление проб.

7.10.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (7.30)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости $t(2,77 \cdot \sigma_r)$; при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 7.10.12.2;

Δ – характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации ионов мышьяка (таблица 7.23).

7.10.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

7.10.12.1. Общие положения

7.10.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

7.10.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

7.10.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости
См. 2.5.2.1.

7.10.12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок
См. 2.5.2.5.

7.10.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

7.11. РД 52.24.494. Массовая концентрация никеля в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с диметилглиоксимом

7.11.1. Область применения

7.11.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации растворенных форм никеля в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,005 до 0,400 мг/дм³ фотометрическим методом. Допускается выполнение измерений никеля в пробах воды с массовой концентрацией, превышающей 0,400 мг/дм³ после соответствующего разбавления пробы бидистиллированной водой.

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

7.11.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

7.11.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 7.24.

Таблица 7.24

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации никеля 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) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 0,005 до 0,050 включ.	$0,001 + 0,02 \cdot X$	$0,001 + 0,04 \cdot X$	$0,09 \cdot X$	$0,002 + 0,12 \cdot X$
Св. 0,050 до 0,400 включ.	0,002	$0,001 + 0,04 \cdot X$	0,005	$0,005 + 0,08 \cdot X$

При выполнении измерений никеля в пробах с массовой концентрацией свыше 0,400 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения концентрации никеля в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения никеля составляет 0,003 мг/дм³.

7.11.2.2. См. 4.2.2.2.2.

7.11.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

7.11.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

7.11.3.1.3. Термометр лабораторный по ГОСТ 29224-91 с диапазоном от 0 °С до 100 °С.

7.11.3.1.4. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов никеля ГСО 7265-96 (далее – ГСО).

7.11.3.1.5. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

7.11.3.1.6. Пробирки градуированные исполнения 2 с взаимозаменяемым конусом 14/23 или колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 25 см³ – 7 шт.

7.11.3.1.7. Пробирка коническая (исполнения 1) по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³.

7.11.3.1.8. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 2 шт.; 2 см³ – 7 шт.; 5 см³ – 4 шт.

7.11.3.1.9. Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 100 см³ – 1 шт.

7.11.3.1.10. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

7.11.3.1.11. Колбы конические Кн исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 см³ – 4 шт.

7.11.3.1.12. Воронки делительные ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 8 шт.; 250 см³ – 4 шт.

7.11.3.1.13. Стаканы Н-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 600 см³ – 1 шт.

7.11.3.1.14. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ 19/9 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

7.11.3.1.15. Часовые стекла – 4 шт.

7.11.3.1.16. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 75 мм – 1 шт.

7.11.3.1.17. Палочки стеклянные – 7 шт.

7.11.3.1.18. Эксикатор исполнения 2, диаметром 190 мм по ГОСТ 25336-82.

7.11.3.1.19. Колба с тубусом (Бунзена) исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью от 0,25 до 0,5 дм³.

7.11.3.1.20. Установка из термически стойкого стекла для перегонки растворителей (круглодонная колба К-1 вместимостью 1 дм³ с конусным шлифом 29/32, елочный дефлегматор длиной не менее 250 мм с конусными шлифами 19/26-29/32, насадка Н1 с взаимоза-

няемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник прямой ХПТ исполнения 1 длиной 400 мм и аллонж АИ-14/23) по ГОСТ 25336-82.

7.11.3.1.21. Чашка ЧБН (Петри) исполнения 2 по ГОСТ 25336-82.

7.11.3.1.22. Воронка фильтрующая ВФ исполнения 1 с пористой пластиной (ПОР 100-160), диаметром 37-46 мм по ГОСТ 25336-82.

7.11.3.1.23. Шпатель.

7.11.3.1.24. Скрылки для хранения растворов и растворителей из светлого и темного стекла с заворачивающимися или притертыми пробками вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³.

7.11.3.1.25. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 250 см³ и 500 см³.

7.11.3.1.26. Холодильник бытовой.

7.11.3.1.27. Установка для обработки проб воды УФ-облучением типа УФР с набором кварцевых пробирок вместимостью не менее 60 см³ или электроплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

7.11.3.1.28. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

7.11.3.1.29. Насос вакуумный лабораторный любого типа.

7.11.3.1.30. Шкаф сушильный общелaborаторного назначения.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 7.11.3.1.

7.11.3.2. Реактивы и материалы

7.11.3.2.1. Натрий лимоннокислый 5,5-водный (цитрат натрия) по ГОСТ 22280-76, ч.д.а.

7.11.3.2.2. Аммоний надсернокислый (персульфат аммония) по ГОСТ 20478-75, х.ч. или ч.д.а., перекристаллизованный.

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

7.11.3.2.4. Кислота соляная по ГОСТ 3180-79, х.ч.

7.11.3.2.5. Йод по ГОСТ 4159-79, ч.д.а.

7.11.3.2.6. Калий йодистый (йодид калия) по ГОСТ 4232-74, ч.д.а.

7.11.3.2.7. Хлороформ (трихлорметан) по ГОСТ 20015-88, очищенный.

7.11.3.2.8. Диметилглиоксим по ГОСТ 5828-77, ч.д.а.

7.11.3.2.9. Дифенилдитиокарбазон (дитизон), ч.д.а.

7.11.3.2.10. Этиловый спирт ректифицированный по ГОСТ 18300-87.

7.11.3.2.11. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

7.11.3.2.12. Вода бидистиллированная (дистиллированная вода, вторично перегнанная на кварцевой или стеклянной установке).

7.11.3.2.13. Универсальная индикаторная бумага (рН 1-10) по ТУ 6-09-1181-76.

7.11.3.2.14. Фильтры бумажные обеззоленные «красная лента» по ТУ 6-09-1678-86.

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

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 7.11.3.2.

7.11.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации никеля фотометрическим методом основано на взаимодействии ионов никеля с диметилглиоксимом в присутствии окислителя с образованием комплексного соединения коричневатого-красного цвета с максимумом в спектре поглощения при 445 нм.

Никель предварительно выделяют из пробы воды экстракцией хлороформом в виде диметилглиоксимата с последующей реэкстракцией его в водную фазу.

7.11.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

7.11.5.2. См. 4.3.2.5.2.

7.11.5.3. См. 4.2.2.5.3.

7.11.5.4. См. 5.2.2.5.4.

7.11.5.5. См. 6.2.3.5.5.

7.11.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, освоившие методику.

7.11.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

7.11.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 250 см³.

Пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1 %-ном растворе соляной кислоты и двукратным кипячением в дистиллированной воде. Первую порцию фильтрата отбрасывают. Фильтрат подкисляют соляной кислотой (1:1) из расчета 2 см³ на 100 см³ воды. Пробы хранят до анализа в полиэтиленовой посуде.

7.11.9. Подготовка к выполнению измерений

7.11.9.1. Приготовление растворов и реактивов

7.11.9.1.1. Раствор цитрата натрия

К 30 г цитрата натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$) приливают 100 см³ бидистиллированной воды и перемешивают до растворения. Полученный раствор следует очистить двукратной экстракцией раствором дитизона в хлороформе в течение 1 мин (по 10 см³). Для приготовления последнего 10 мг дитизона растворяют в 20 см³ хлороформа.

Раствор цитрата натрия хранят не более 3 мес. в полиэтиленовой посуде.

7.11.9.1.2. Раствор аммиака, 1:1

К 100 см³ концентрированного раствора аммиака приливают 100 см³ бидистиллированной воды и перемешивают. Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

7.11.9.1.3. Раствор аммиака, 0,5 моль/дм³

В 250 см³ бидистиллированной воды растворяют 10 см³ концентрированного раствора аммиака. Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

7.11.9.1.4. Раствор соляной кислоты, 1:1

К 100 см³ бидистиллированной воды приливают 100 см³ концентрированной соляной кислоты. Раствор устойчив.

7.11.9.1.5. Раствор соляной кислоты, 0,5 моль/дм³

К 470 см³ бидистиллированной воды прибавляют 21 см³ концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Раствор устойчив.

7.11.9.1.6. Раствор соляной кислоты, 1 %-ный

В 350 см³ дистиллированной воды растворяют 10 см³ концентрированной соляной кислоты.

7.11.9.1.7. Йодная вода

В стакан вместимостью 250 см³ помещают 0,64 г кристаллического йода, приливают 20 см³ бидистиллированной воды и при интенсивном перемешивании добавляют небольшими порциями йодид калия до полного растворения йода; затем приливают еще 80 см³ бидистиллированной воды и перемешивают. Хранят раствор в темной склянке не более 1 мес.

7.11.9.1.8. Раствор диметилглиоксима

К 1,0 г диметилглиоксима приливают 100 см³ этилового спирта и перемешивают до полного растворения. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в холодильнике не более месяца.

7.11.9.1.9. Персульфат аммония, перекристаллизованный

Описание способа перекристаллизации персульфата аммония приведено в приложении Л.

7.11.9.2. Приготовление градуировочных растворов

7.11.9.2.1. Градуировочный раствор с массовой концентрацией никеля 0,100 мг/см³ готовят из ГСО с концентрацией никеля 1,00 мг/см³. Вскрывают ампулу ГСО и переносят ее содержимое в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают 5,00 см³ образца с помощью чистой сухой пипетки вместимостью 5 см³ с одной отметкой, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 5 см³ бидистиллированной воды и 1 см³ концентрированной соляной кислоты, доводят объем в колбе до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию никеля 0,100 мг/см³.

Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более 6 мес.

7.11.9.2.2. С помощью градуированной пипетки вместимостью 2 см³ помещают 2,0 см³ раствора ионов никеля с концентрацией 0,100 мг/см³ в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки

бидистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию никеля 0,0020 мг/см³.

Раствор используют в течение рабочего дня.

7.11.9.3. Установление градуировочной зависимости

Для приготовления образцов для градуировки в делительные воронки вместимостью 250 см³, содержащие 100 см³ бидистиллированной воды, с помощью градуированных пипеток вместимостью 1, 5 и 10 см³ помещают 0; 0,25; 0,50; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 см³ градуировочного раствора с массовой концентрацией никеля 0,0020 мг/см³ и добавляют по 2 см³ соляной кислоты (1:1). Содержание никеля в полученных образцах равно 0; 0,0005; 0,0010; 0,0020; 0,0050; 0,010; 0,015; 0,020 мг. Образцы анализируют, как описано в разделе 7.11.10.

Градуировочную зависимость оптической плотности от содержания никеля в образце в миллиграммах рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при замене прибора или использовании диметилглиоксима из новой партии.

7.11.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

См. 2.5.3. и таблицу 7.25.

Таблица 7.25

Допустимые расхождения между измеренными и приписанными значениями содержания никеля в образцах при контроле стабильности градуировочной характеристики

Приписанное значение содержания никеля в образце, мг	0,0005	0,0010	0,0020	0,0050	0,010	0,015	0,020
Допустимое расхождение d, мг	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003	0,0005	0,0007	0,0009

7.11.10. Выполнение измерений

7.11.10.1. Выполнение измерений с разрушением органической матрицы кипячением с персульфатом аммония

В термостойкие конические колбы вместимостью 250 см³ помещают 100 см³ законсервированной (см. раздел 7.11.8) анализируемой воды (если вода не была законсервирована, приливают 2 см³ раствора соляной кислоты, 1:1), добавляют 0,1 г персульфата аммония и кипя-

тят пробу, не допуская резкого уменьшения объема, в течение 20-25 мин, отсчитывая время с момента закипания. Пробу охлаждают, количественно переносят в чистый стакан вместимостью 250 см³, добавляют 2,0 см³ раствора цитрата натрия, затем раствором аммиака (1:1) доводят рН до значений от 7,5 до 8,0, контролируя кислотность пробы при помощи рН-метра. Электроды рН-метра после каждого раствора, содержащего никель, необходимо тщательно обмывать раствором соляной кислоты 0,5 моль/дм³.

После нейтрализации пробу переносят в делительную воронку вместимостью 250 см³, добавляют 2 см³ раствора диметилглиоксима, 3 см³ хлороформа и встряхивают содержимое воронки в течение 1 мин.

Дают пробе расслоиться в течение нескольких минут, затем круговыми движениями перемешивают ее и вновь оставляют на 1-2 мин. Экстракт переносят в делительную воронку вместимостью 25 см³. Экстрагирование повторяют еще дважды порциями хлороформа по 3,0 см³, сливая каждый раз экстракт в ту же делительную воронку. Соединенные порции экстракта встряхивают в делительной воронке с 5,0 см³ раствора аммиака 0,5 моль/дм³ в течение 1 мин и, после разделения фаз, переносят хлороформный слой во вторую делительную воронку вместимостью 25 см³. Аммиачный раствор, оставшийся в первой воронке, встряхивают с 2,0 см³ хлороформа 1 мин. После разделения полученный экстракт присоединяют к экстракту, находящемуся во второй делительной воронке. Аммиачный раствор отбрасывают, а воронку 2-3 раза ополаскивают бидистиллированной водой. К содержимому второй воронки добавляют 5 см³ раствора соляной кислоты 0,5 моль/дм³ и реэкстрагируют никель, встряхивая содержимое делительной воронки в течение 1 мин. После расслоения хлороформный слой переносят в первую воронку и повторяют реэкстракцию таким же объемом раствора соляной кислоты.

Солянокислые растворы из обеих воронок переносят в градуированную пробирку или мерную колбу вместимостью 25 см³, ополаскивают воронки 5 см³ бидистиллированной воды, помещая промывную воду в ту же пробирку. Затем к раствору в пробирке добавляют 1 см³ йодной воды и 2 см³ концентрированного раствора аммиака. Раствор охлаждают до комнатной температуры, затем приливают 1 см³ раствора диметилглиоксима, доводят объем бидистиллированной водой до 25 см³ и перемешивают.

Одновременно с серией проб выполняют холостой опыт со 100 см³ бидистиллированной воды.

Через 20-25 мин (не позже!) измеряют оптическую плотность пробы на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 445 нм, на фотометре, снабженном светофильтрами, при длине волны 440 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности пробы.

Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, следует повторить измерение, используя меньшую аликвоту исходной пробы воды, разбавленную бидистиллированной водой до 100 см³. Аликвоту выбирают таким образом, чтобы содержание никеля в ней находилось в пределах от 0,0050 до 0,020 мг.

Сливы хлороформа после выполнения измерений собирают в отдельную темную склянку с надписью "Слив хлороформа", содержащую небольшое количество дистиллированной воды, и затем регенерируют в соответствии с приложением С или утилизируют согласно установленным правилам.

7.11.10.2. Выполнение измерений с разрушением органической матрицы УФ-облучением

Для разрушения органической матрицы УФ-облучением 100 см³ законсервированной анализируемой воды вносят в кварцевые пробирки (если вода не была законсервирована, приливают в пробирку раствор соляной кислоты (1:1) из расчета 2 см³ на 100 см³ воды), добавляют персульфат аммония из расчета 0,1 г на 100 см³ воды и облучают пробу 20 мин. После облучения пробу количественно переносят в чистый стакан вместимостью 250 см³ и проводят определение, как описано в 7.11.10.1.

7.11.10.3. Мешающие влияния и их устранение

Выполнению измерений массовой концентрации никеля мешают ионы меди и кобальта, которые экстрагируются хлороформом вместе с ионами никеля в виде диметилглиоксиматов. Влияние меди и кобальта устраняют встряхиванием хлороформного экстракта с разбавленным раствором аммиака. При этом указанные ионы переходят в виде аммиакатов в водную фазу. В экстракте остаются лишь малые количества ионов меди и кобальта, которые не мешают определению, поскольку при реэкстракции соляной кислотой никель переходит в водную фазу, а примеси этих металлов остаются в хлороформе.

Мешающее влияние железа устраняется на стадии экстракции.

Мешающее влияние на выполнение измерений могут оказывать органические вещества, связывающие никель в прочные комплексы или приводящие к образованию стойкой эмульсии в хлороформе. Влияние органических веществ устраняют, разрушая их с помощью персульфатного окисления или УФ-облучения.

7.11.11. Вычисление и оформление результатов измерений

7.11.11.1. По градуировочной зависимости находят содержание никеля q , мг, в анализируемой аликвоте пробы.

Массовую концентрацию никеля в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{q \cdot 1000}{V}, \quad (7.31)$$

где q – содержание никеля в аликвоте, найденное по градуировочной зависимости, мг;

V – объем аликвоты анализируемой воды, см³.

Если измерение проводилось после разбавления пробы, то в полученный результат вводят соответствующую поправку.

7.11.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (7.32)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристик погрешности результатов измерения для данной массовой концентрации никеля, мг/дм³ (таблица 7.24).

7.11.11.3. См. 2.4.2.2.2.

7.11.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

7.11.12.1. Общие положения

7.11.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемо-

сти, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

7.11.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

7.11.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5.

7.11.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

7.12. РД 52.24.479. Массовая концентрация ртути в водах. Методика выполнения измерений методом атомной абсорбции в холодном паре

7.12.1. Область применения

7.12.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации растворенных форм ртути, а также валовой ртути в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,010 до 5,00 мкг/дм³ методом атомной абсорбции в холодном паре.

7.12.1.2. При анализе проб воды с массовой концентрацией ртути, превышающей 5,00 мкг/дм³, допускается выполнение измерений после разбавления пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация ртути в разбавленной пробе находилась в пределах указанного выше диапазона измеряемых концентраций.

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

7.12. 2. Приписанные характеристики погрешности измерения

7.12.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата

измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблицах 7.26 и 7.27.

Таблица 7.26

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$ для выполнения измерений массовой концентрации растворенных форм ртути с предварительным концентрированием пробы

Диапазон измерений массовой концентрации ртути X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм ³
От 0,010 до 0,040 включ.	$0,001+0,012 \cdot X$	0,002	0,002	0,004
Св. 0,040 до 0,100 включ.	$0,001+0,012 \cdot X$	$0,046 \cdot X$	$0,047 \cdot X$	$0,11 \cdot X$

Таблица 7.27

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$ для выполнения измерений массовой концентрации растворенной и валовой ртути без концентрирования

Диапазон измерений массовой концентрации ртути X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм ³
От 0,050 до 5,00 включ.	$0,001+0,012 \cdot X$	$0,012+0,017 \cdot X$	$0,004+0,030 \cdot X$	$0,021+0,044 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией ртути свыше 5,00 мкг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения массовой концентрации ртути в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (7.33)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации ртути в разбавленной пробе, рассчитанный по зависимости, приведенной в таблице 7.27;

η – степень разбавления.

Предел обнаружения ртути методом атомной абсорбции в холодном паре с предварительным концентрированием равен 0,005 мкг/дм³, без концентрирования – 0,03 мкг/дм³.

7.12.2.2. См. 4.2.2.2.2.

7.12.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

7.12.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

7.12.3.1.1. Анализаторы ртути любого типа (УКР-1МЦ, АГП-01, Юлия-2 и др.) или атомно-абсорбционные спектрофотометры с гидридной приставкой.

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

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

7.12.3.1.4. Государственный стандартный образец состава раствора ионов ртути ГСО 7263-96 (далее – ГСО).

7.12.3.1.5. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 7 шт.; 100 см³ – 10 шт.; 200 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

7.12.3.1.6. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 4 шт.; 2 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 7 шт.; 10 см³ – 4 шт.

7.12.3.1.7. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 2 шт.; 20 см³ – 2 шт.

7.12.3.1.8. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см³ – 2 шт.; 25 см³ – 4 шт.; 50 см³ – 5 шт.; 100 см³ – 3 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 2 шт.

7.12.3.1.9. Пробирка градуированная исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 – 1 шт.

7.12.3.1.10. Колбы конические исполнения 2, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 6 шт.; 500 см³ – 6 шт.

7.12.3.1.11. Стаканы тип В, исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 400 см³ – 1 шт.; 600 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 2 шт.

7.12.3.1.12. Скрепки для промывания газов с насадкой тип СН исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 2 шт.

7.12.3.1.13. Колбы конические исполнения 1, ТС, с конусным шлифом 29/32 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 500-750 см³ – 2 шт.

7.12.3.1.14. Поглотительные приборы Рихтера по ТУ 25.11.1136-75 или пробирки вместимостью 15-20 см³ с барботером, поставляемые в комплекте к прибору или изготовленные по заказу (рис.7.19) – 2 шт.

7.12.3.1.15. Склянка для очистки газов СПТ по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

7.12.3.1.16. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82 СВ-24/10 – 2 шт.

7.12.3.1.17. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм – 1 шт.; 56 мм – 2 шт.

7.12.3.1.18. Колба с тубусом (колба Бунзена) исполнения 1 или 2 вместимостью 500 см³ по ГОСТ 25336-82.

7.12.3.1.19. Воронка фильтрующая с пористой пластиной ВФ-1-40-ПОР 160, ТХС по ГОСТ 25336-82.



Рис. 7.19. Поглотительная пробирка с барботером

7.12.3.1.20. Чашка биологическая (Петри) ЧБН-2 по ГОСТ 25336-82.

7.12.3.1.21. Палочки стеклянные.

7.12.3.1.22. Часовые стекла – 6 шт.

7.12.3.1.23. Посуда из светлого и темного стекла для хранения растворов и проб воды вместимостью 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 дм³.

7.12.3.1.24. Шкаф сушильный общелaborаторного назначения.

7.12.3.1.25. Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

7.12.3.1.26. Микрокомпрессор (аквариумный) любого типа с регулируемой скоростью подачи воздуха, обеспечивающий расход не менее 2 дм³/мин.

7.12.3.1.27. Насос водоструйный по ГОСТ 25336-82.

7.12.3.1.28. Баня водяная 4-6-местная.

7.12.3.1.29. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

7.12.3.1.30. Насос ручной вакуумный типа Комовского или другой для фильтрования проб.

7.12.3.1.31. Трубки соединительные из стекла или тефлона и силиконовой резины с внутренним диаметром 4-5 мм.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 7.12.3.1.

7.12.3.2. Реактивы и материалы

- 7.12.3.2.1. Кислота азотная по ГОСТ 11125-84, ос.ч.
 - 7.12.3.2.2. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.
 - 7.12.3.2.3. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.
 - 7.12.3.2.4. Гироксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456-79, ч.д.а.
 - 7.12.3.2.5. Олово(II) хлорид 2-водное (хлорид олова) по ТУ 2623-032-00205067-2003, ч.д.а.
 - 7.12.3.2.6. Калий двуххромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч.
 - 7.12.3.2.7. Калий марганцовокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, х.ч. или ч.д.а.
 - 7.12.3.2.8. Калий надсернокислый (персульфат калия) по ГОСТ 4146-74, х.ч. или ч.д.а.
 - 7.12.3.2.9. Натрий серноватистокислый 5-водный (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068-86, ч.
 - 7.12.3.2.10. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.
 - 7.12.3.2.11. Уголь активный по ГОСТ 20464-75.
 - 7.12.3.2.12. Фильтры мембранные "Владипор МФАС-ОС-2", 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.
 - 7.12.3.2.13. Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556-81.
 - 7.12.3.2.14. 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 7.12.3.2.

7.12.4. Метод измерения

Выполнение измерений массовой концентрации лабильных (легко разрушаемых) форм растворенной ртути основано на восстановлении ионов ртути до элементного состояния хлоридом олова (II), переводении ее в газовую фазу продуванием анализируемой пробы воздухом и измерении концентрации ртути в газовой фазе по величине поглощения ее паров при $\lambda = 253,7$ нм.

Выполнение измерений может осуществляться в трех вариантах: с предварительным концентрированием ртути в растворе перманганата калия для концентраций от 0,010 до 0,100 мкг/дм³ (вариант 1); прямое измерение в пробе воды объемом от 20 до 100 см³ (в зависимости

от используемого измерительного прибора) для концентраций от 0,050 до 0,500 мкг/дм³ (вариант 2); прямое измерение в пробе воды объемом 10 см³ для концентраций более 0,400 мкг/дм³ (вариант 3).

Для выполнения измерений общей растворенной ртути фильтрованную пробу предварительно минерализуют кипячением с дихроматом калия и азотной кислотой.

Валовую ртуть (сумму растворенных и взвешенных форм) определяют после минерализации пробы с персульфатом и перманганатом калия в присутствии серной и азотной кислот.

7.12.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

7.12.5.2. См. 6.6.3.5.2.

7.12.5.3. См. 4.2.2.5.3.

7.12.5.4. Выполнение измерений следует проводить при наличии приточно-вытяжной вентиляции, обеспечивающей 10-15-кратный обмен воздуха в час.

7.12.5.5. Растворы и сливы, содержащие ртуть, категорически запрещается выливать в канализацию. Непригодные к использованию растворы и сливы ртути следует собрать в отдельную посуду, обезвредить, после чего подвергнуть захоронению в специально отведенном месте для токсических отходов или сдать на специализированное предприятие по переработке ртутьсодержащих отходов.

Для обезвреживания растворов ртути их сливают в специальный сосуд вместимостью 2,5-3 дм³, куда предварительно помещают 250 см³ раствора, содержащего 13 г перманганата калия и 1 см³ концентрированной серной кислоты. После заполнения сосуда примерно на 4/5 его объема в него добавляют раствор тиосульфата натрия и гидроксида натрия (20 г гидроксида натрия растворяют в 80 см³ дистиллированной воды и добавляют 10 г тиосульфата натрия) до исчезновения малиновой окраски и прекращения выпадения осадка. После отстаивания декантируют воду над осадком в канализацию, осадок переносят в герметично закрывающуюся стеклянную банку для захоронения.

7.12.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 2 лет, освоившие методику анализа.

7.12.7. Условия выполнения измерений

7.12.7.1. см. 4.2.2.7.

7.12.7.2. Воздух лабораторного помещения не должен содержать паров ртути и летучих органических соединений.

7.12.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации ртути производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Объем отобранной пробы зависит от предполагаемой концентрации ртути в воде и используемого варианта определения. При концентрации до $0,1 \text{ мкг/дм}^3$ объем пробы должен составлять не менее 800 см^3 , при более высоких концентрациях – 200 см^3 . Отобранные пробы помещают в стеклянную посуду. Посуду для хранения проб следует очищать хромовой смесью или раствором для консервации проб и затем промывать дистиллированной водой и хранить плотно закрытой. Перед заполнением склянки трижды ополаскивают отобранной водой.

Для определения растворенных форм ртути пробы фильтруют не позднее 2 ч после отбора через мембранный фильтр $0,45 \text{ мкм}$, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1 %-ном растворе азотной кислоты. Первые порции фильтрата отбрасывают. Для консервации ртути к фильтрату добавляют 20 %-ный раствор дихромата калия в азотной кислоте 1:1 из расчета 5 см^3 на 1 дм^3 воды. Для определения валового содержания консервируют нефильтрованную пробу. Законсервированные пробы хранят в холодильнике не более 2 недель, при комнатной температуре в темном месте не более 5 дней при условии сохранения желтой окраски консерванта. При появлении зеленой окраски пробу следует анализировать немедленно.

7.12.9. Подготовка к выполнению измерений

7.12.9.1. Приготовление растворов и реактивов

7.12.9.1.1. Раствор хлорида олова (II), 20 %-ный

Растворяют 22,6 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 25 см³ концентрированной соляной кислоты, подогревая раствор на кипящей водяной бане, затем добавляют 43 см³ дистиллированной воды и охлаждают. Для очистки от летучих соединений раствор в течение 20 мин продувают с помощью микрокомпрессора воздухом, пропускаемым через фильтр для очистки воздуха. Хранят в холодильнике не более 2 недель.

7.12.9.1.2. Раствор хлорида олова (II), 8 %-ный

Растворяют 10 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 20 см³ концентрированной соляной кислоты, подогревая раствор на кипящей водяной бане, добавляют 75 см³ дистиллированной воды и охлаждают. Для очистки от летучих соединений раствор в течение 20 мин продувают воздухом, пропускаемым через фильтр для очистки воздуха. Хранят в холодильнике не более 2 недель.

7.12.9.1.3. Раствор азотной кислоты, 1:1

Добавляют к 250 см³ дистиллированной воды 250 см³ концентрированной азотной кислоты и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой склянке.

7.12.9.1.4. Раствор калия дихромата, 40 г/дм³

Растворяют 20 г перекристаллизованного дихромата калия в 50 см³ дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 500 см³, добавляют 50 см³ концентрированной азотной кислоты, перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в склянке из коричневого стекла с притертой пробкой. Срок хранения 1 мес.

Способ перекристаллизации дихромата калия приведен в приложении Л.

7.12.9.1.5. Раствор калия дихромата, 0,2 г/дм³ (раствор разбавления)

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ помещают 50 см³ концентрированной азотной кислоты, 5,0 см³ раствора калия дихромата с концентрацией 40 г/дм³ и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в склянке из коричневого стекла с притертой пробкой. Срок хранения 1 мес.

7.12.9.1.6. Раствор серной кислоты, 10 %-ный

Приливают 12 см³ концентрированной серной кислоты при перемешивании к 190 см³ дистиллированной воды. Раствор устойчив.

7.12.9.1.7. Раствор перманганата калия, 2 %-ный

Растворяют 4 г KMnO_4 в 200 см^3 дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 1 мес. При использовании перманганата калия квалификации «ч.д.а.» его следует предварительно перекристаллизовать (см. приложение Л).

7.12.9.1.8. Раствор перманганата калия, 50 г/дм^3

Растворяют 25 г перманганата калия в 500 см^3 дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой склянке из коричневого стекла со стеклянной пробкой не более 1 мес. При использовании перманганата калия квалификации «ч.д.а.» его следует предварительно перекристаллизовать (см. приложение Л).

7.12.9.1.9. Поглотительный раствор

Смешивают 100 см^3 2 %-ного раствора перманганата калия со 100 см^3 10 %-ного раствора серной кислоты. Хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 5 сут.

7.12.9.1.10. Раствор гидросиламина гидрохлорида, 4 %-ный

Растворяют 4 г гидросиламина гидрохлорида в 96 см^3 дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более месяца .

7.12.9.1.11. Раствор персульфата калия, 40 г/дм^3

Растворяют 4 г персульфата калия в 100 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят не более 5 суток.

7.12.9.1.12. Раствор для консервации проб

Растворяют 60 г дихромата калия в 240 см^3 раствора азотной кислоты 1:1. Раствор хранят в плотно закрытой склянке темного стекла.

7.12.9.1.13. Раствор азотной кислоты, 1 %-ный

Разбавляют 15 см^3 концентрированной азотной кислоты до объема 1 дм^3 дистиллированной водой. Раствор устойчив.

7.12.9.2. Приготовление градуировочных растворов

7.12.9.2.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией ртути $1,00 \text{ мг/см}^3$. Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку. Для приготовления градуировочного раствора №1 с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см^3 отбирают $5,00 \text{ см}^3$ образца и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , содержащую около 50 см^3 раствора разбавления, перемешивают и доводят объем в колбе до метки раствором разбавления. Тщательно перемешивают. Массовая концентрация ртути в градуировочном растворе № 1 составит $50,0 \text{ мкг/см}^3$ (если концентрация ртути в ГСО не равна точно $1,00 \text{ мг/см}^3$, расчи-

тывают массовую концентрацию ртути в градуировочном растворе №1 в соответствии с концентрацией конкретного образца). Раствор хранят в темной склянке в холодильнике в течение 6 мес.

7.12.9.2.2. Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 см³ отбирают 5,00 см³ градуировочного раствора № 1, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, содержащую около 25 см³ раствора разбавления, перемешивают и доводят объем в колбе до метки раствором разбавления. Тщательно перемешивают. Массовая концентрация ртути в градуировочном растворе № 2 составит 5,00 мкг/см³. Раствор хранят в темной склянке в холодильнике в течение 3 мес.

7.12.9.2.3. Для приготовления градуировочного раствора № 3 градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 1,00 см³ градуировочного раствора № 2, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, содержащую около 50 см³ раствора разбавления, перемешивают и доводят объем в колбе до метки раствором разбавления. Тщательно перемешивают. Массовая концентрация ртути в градуировочном растворе № 3 составит 0,050 мкг/см³. Раствор хранят в темной склянке в холодильнике в течение 2 недель.

7.12.9.2.4. Для приготовления градуировочного раствора № 4 градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 0,40 см³ градуировочного раствора № 2, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, содержащую около 50 см³ раствора разбавления, перемешивают и доводят объем в колбе до метки раствором разбавления. Тщательно перемешивают. Массовая концентрация ртути в рабочем градуировочном растворе № 4 составит 0,020 мкг/см³. Раствор хранят в холодильнике в течение 5 суток.

7.12.9.2.5. Для приготовления всех градуировочных растворов используется свежеприготовленная дистиллированная вода.

7.12.9.3. Подготовка измерительного прибора к работе

Подготовку измерительного прибора к работе осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации используемого прибора.

7.12.9.4. Приготовление фильтра для очистки воздуха

Используемый для отдувки паров ртути воздух необходимо очищать. В качестве фильтра применяют склянку для очистки газов (7.12.3.1.15), заполненную активным углем. Во входной и выходной отрезки склянки помещают медицинскую вату слоем около 2 см и

наполняют склянку активным углем. С помощью отрезка силиконовой трубки фильтр соединяют с микрокомпрессором.

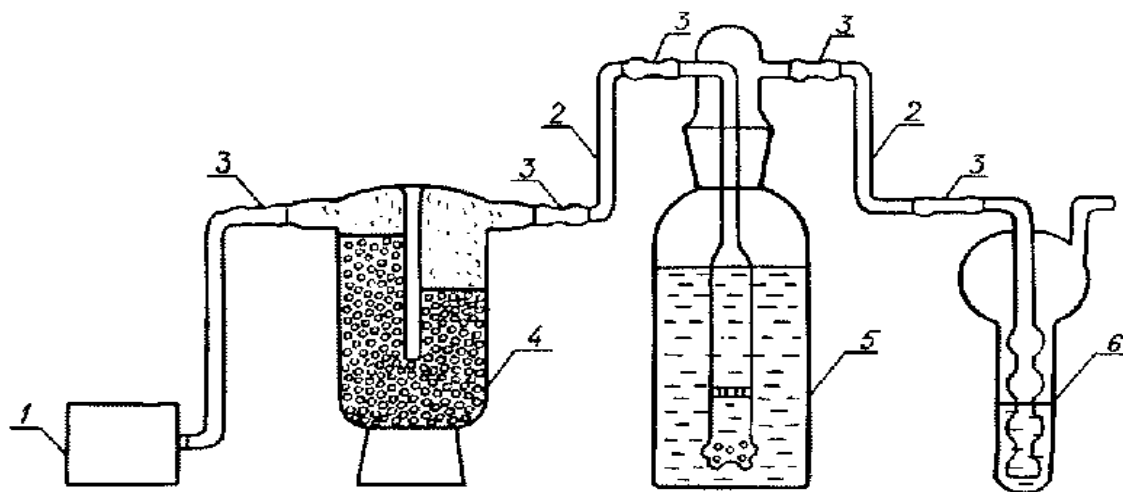
Для очистки воздуха может быть применен входящий в комплект некоторых приборов специальный фильтр, снабженный углеродсодержащей тканью, поглощающей пары ртути.

7.12.9.5. Подготовка оборудования для отдувки ртути

Для определения ртути с предварительным концентрированием отдувкой в раствор перманганата калия собирают установку, состоящую из микрокомпрессора или водоструйного насоса, фильтра для очистки воздуха, склянки для промывания газов (7.12.3.1.12) вместимостью 500 см³, в которую помещают пробу воды, и поглотителя Рыхтера или пробирки с барботёром, поставляемой в комплекте с прибором или изготовленной по заказу (см. рис. 7.19). Вместо цилиндрической склянки можно использовать коническую колбу с конусным шлифом вместимостью 500-750 см³, которую закрывают той же насадкой. Соединение стеклянных элементов установки осуществляют с помощью стеклянных или тефлоновых трубок и муфт из силиконовой резины минимальной длины.

Схема двух вариантов установки приведена на рис. 7.20, 7.21.

Оптимальный расход воздуха при отдувке должен быть таким, чтобы обеспечить практически полный выход ртути. Он устанавливается для конкретной установки на образцах с массовой концентрацией ртути 0,040-0,050 мкг/см³.



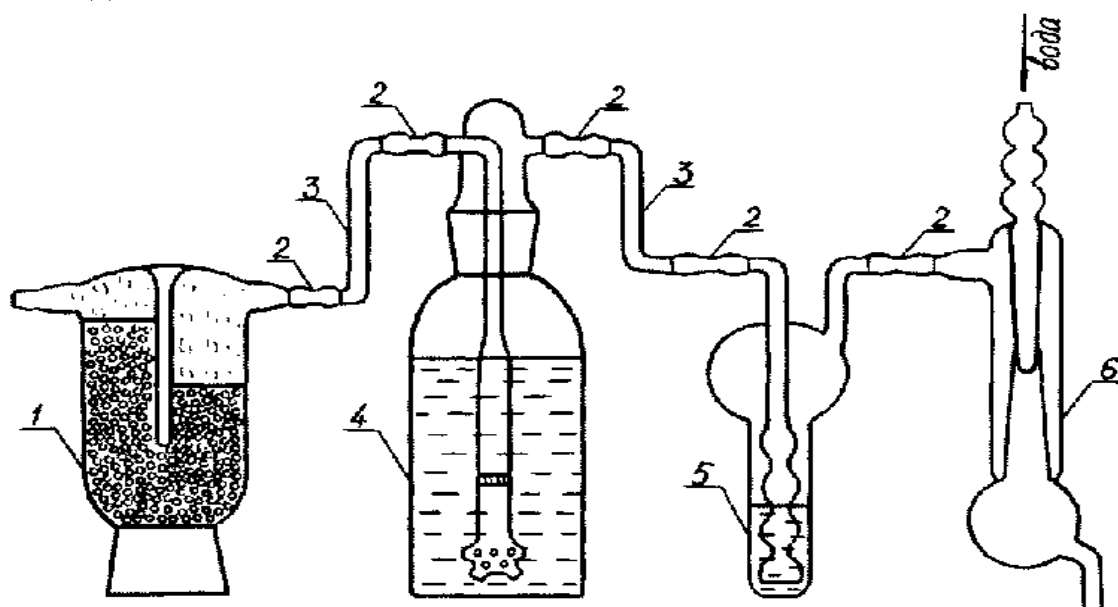
1 – микрокомпрессор; 2 – соединительные трубки из силиконовой резины; 3 – соединительные трубки из стекла или тефлона; 4 – склянка с активированным углем для очистки воздуха; 5 – склянка с пробой воды; 6 – поглотитель с раствором перманганата калия

Рис. 7.20. Установка для концентрирования ртути отдувкой с использованием микрокомпрессора

7.12.9.6. Установление градуировочных зависимостей

7.12.9.6.1. Установление градуировочной зависимости для измерений по вариантам 1 и 3

Для приготовления градуировочных образцов при измерении ртути в диапазоне от 0,010 до 0,100 мкг/дм³ с предварительным концентрированием и в диапазоне от 0,400 до 5,00 мкг/дм³ без концентрирования при объеме анализируемой аликвоты 10,0 см³ в мерные колбы вместимостью 50 см³ градуированными пипетками вместимостью 1 и 5 см³ вносят 0; 0,40; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ градуировочного раствора № 3 с массовой концентрацией ртути 0,050 мкг/см³ и доводят объем до метки раствором разбавления. Массовая концентрация ртути в полученных растворах составляет 0; 0,40; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мкг/дм³.



- 1 – склянка с активированным углем для очистки воздуха; 2 – соединительные трубки из силиконовой резины; 3 – соединительные трубки из стекла или тефлона;
4 – склянка с пробой воды; 5 – поглотитель с раствором перманганата калия;
6 – водоструйный насос

Рис.7.21. Установка для концентрирования ртути отдувкой с использованием водоструйного насоса

Далее выполняют измерения АС растворов в соответствии с 7.12.10.2.3 в порядке возрастания массовой концентрации ртути. Действительную величину АС для каждого градуировочного раствора находят как разность значения АС для данного градуировочного раствора и холостой пробы. Градуировочную зависимость в координа-

тах: массовая концентрация ртути, мкг/дм^3 , – действительная величина АС, рассчитывают методом наименьших квадратов.

7.12.9.6.2. Установление градуировочной зависимости для измерений по варианту 2

Для приготовления градуировочных образцов при измерении ртути в диапазоне от 0,050 до 0,500 мкг/дм^3 в мерные колбы вместимостью 100 см^3 градуированными пипетками вместимостью 1 и 5 см^3 вносят 0; 0,25; 0,50; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 см^3 градуировочного раствора № 4 с массовой концентрацией ртути 0,020 мкг/см^3 и доводят объем до метки раствором разбавления. Массовая концентрация ртути в полученных растворах составляет 0; 0,050; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50 мкг/дм^3 .

Далее выполняют измерения АС растворов в соответствии с 7.12.10.2.2 в порядке возрастания массовой концентрации ртути. Действительную величину АС для каждого градуировочного раствора находят как разность значения АС для данного градуировочного раствора и холостой пробы. Градуировочную зависимость в координатах: массовая концентрация ртути, мкг/дм^3 , – действительная величина АС, рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочные зависимости устанавливают при приготовлении нового 8 %-ного раствора хлорида олова, а также после ремонта или профилактического обслуживания прибора.

7.12.9.7. Контроль стабильности градуировочной характеристики

7.12.9.7.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз при выполнении измерений массовой концентрации ртути в пробах воды.

7.12.9.7.2. См. 2.5.3.

7.12.10. Выполнение измерений

7.12.10.1. Холостой опыт

Холостой опыт проводят по соответствующему варианту перед анализом серии проб воды с целью контроля чистоты растворов, посуды и оценки влияния прочих условий выполнения анализа, используя в качестве пробы раствор для разбавления.

За результат холостого опыта принимают среднее значение 2-х измерений АС раствора разбавления, если расхождение между ними

не превышает 50 % от среднего значения при выполнении измерений с концентрированием и 30 % при выполнении измерений без концентрирования. В противном случае повторяют измерения до получения допустимого расхождения.

Величина холостого опыта должна быть не более 0,005 мкг/дм³ при выполнении измерений с предварительным концентрированием и не более 0,010 мкг/дм³ при выполнении измерений без концентрирования пробы. При превышении указанных величин выявляют причину загрязнения и устраняют ее.

7.12.10.2. Выполнение измерений массовой концентрации лабильных форм растворенной ртути

7.12.10.2.1. Выполнение измерений в диапазоне от 0,010 до 0,100 мкг/дм³ (вариант 1)

Цилиндром вместимостью 500 см³ отмеряют 400 см³ пробы воды, подготовленной в соответствии с разделом 7.12.8, помещают ее в склянку с насадкой вместимостью 500 см³ и продувают воздухом в течение 5 мин для удаления летучих примесей, мешающих определению. В поглотительный прибор Рыхтера или пробирку с барботёром вносят 5 см³ поглотительного раствора (7.12.9.1.9) и подсоединяют его к выходному штуцеру склянки с пробой. Добавляют к пробе воды 10 см³ 20 %-ного раствора хлорида олова, плотно закрывают склянку и осуществляют отдувку ртути в течение 30 мин.

После завершения отдувки прибор Рыхтера или барботёр отсоединяют от склянки с пробой воды, добавляют в него 1 см³ раствора гидрохлорида гидроксиламина и осторожно встряхивают до обесцвечивания. Затем содержимое поглотителя переносят в мерный цилиндр вместимостью 10 см³, ополаскивают поглотитель 3 см³ дистиллированной воды, помещают промывную воду в тот же цилиндр и доводят дистиллированной водой до объема 10 см³. Этот концентрат вводят в реакционную ячейку прибора и проводят выполнение измерений в соответствии с руководством по эксплуатации прибора, добавляя 2,0 см³ 8 %-ного раствора хлорида олова. По окончании измерения регистрируют показания прибора (АС). Отсоединяют реакционную ячейку и промывают ее дистиллированной водой. Повторяют измерение с новой порцией анализируемой воды.

7.12.10.2.2. Выполнение измерений в диапазоне от 0,050 до 0,500 мкг/дм³ (вариант 2)

В реакционную ячейку прибора вводят 20 см³ пробы воды, подготовленной в соответствии с разделом 7.12.8, и проводят выполнение измерений в соответствии с руководством по эксплуатации прибора, добавляя 4,0 см³ 8 %-ного раствора хлорида олова. При выполнении измерений на анализаторе «Юлия-2» в качестве ячейки используют склянку с насадкой вместимостью 100 см³, в которую помещают 80 см³ пробы. По окончании измерения регистрируют АС прибора. Отсоединяют реакционную ячейку и промывают ее дистиллированной водой. Повторяют измерение с новой порцией анализируемой воды. Действительную величину АС находят как разность измеренных значений АС анализируемой пробы воды и холостой пробы.

Если конструкцией прибора не предусмотрена очистка от летучих органических соединений, то перед выполнением измерений пробу продувают очищенным воздухом 2-3 мин.

7.12.10.2.3. Выполнение измерений в диапазоне от 0,400 до 5,00 мкг/дм³ (вариант 3)

В реакционную ячейку прибора вводят 10 см³ пробы воды, подготовленной в соответствии с разделом 7.12.8, и проводят выполнение измерений согласно руководству по эксплуатации прибора, добавляя 2,0 см³ 8 %-ного раствора хлорида олова. По окончании измерения регистрируют АС прибора. Отсоединяют реакционную ячейку и промывают ее дистиллированной водой. Повторяют измерение с новой порцией анализируемой воды. Действительную величину АС находят как разность измеренных значений АС анализируемой пробы воды и холостой пробы.

7.12.10.3. Выполнение измерений массовой концентрации общей растворенной ртути

7.12.10.3.1. Выполнение измерений в диапазоне от 0,010 до 0,100 мкг/дм³ (вариант 1)

В две конические колбы вместимостью 500 см³ помещают по 400 см³ анализируемой пробы воды, подготовленной в соответствии с разделом 7.12.8, осторожно добавляют 40 см³ концентрированной серной кислоты и 10 см³ концентрированной азотной кислоты, каждый раз перемешивая раствор. В колбы добавляют по 15 см³ дихромата калия с концентрацией 40 г/дм³. Если интенсивная желтая окраска исчезает, то добавляют ещё раствор дихромата калия до получения стойкой желтой окраски, но не более 10 см³. Накрывают колбы часо-

выми стеклами, ставят в кипящую водяную баню и выдерживают в ней в течение 2 ч. Затем колбы охлаждают, удаляют избыток окислителя, добавляя раствор гидроксиламина гидрохлорида до окрашивания раствора в синий цвет. Далее выполняют измерение массовой концентрации ртути согласно 7.12.10.2.1.

7.12.10.3.2. Выполнение измерений в диапазонах от 0,050 до 5,00 мкг/дм³ (варианты 2 и 3)

В две конические колбы вместимостью 250 см³ с помощью мерного цилиндра вместимостью 100 см³ помещают по 80 см³ анализируемой пробы воды, подготовленной в соответствии с разделом 7.12.8, осторожно добавляют 8 см³ концентрированной серной кислоты и 3 см³ концентрированной азотной кислоты, каждый раз перемешивая раствор. В колбы добавляют по 3 см³ дихромата калия с концентрацией 40 г/дм³ до получения стойкой желтой окраски. Если интенсивная желтая окраска исчезает, то добавляют ещё раствор дихромата калия, но не более 2 см³. Накрывают колбы часовыми стеклами и выдерживают на кипящей водяной бане в течение 1,5 час. Затем колбы охлаждают, удаляют избыток окислителя, добавляя раствор гидроксиламина гидрохлорида до окрашивания раствора в синий цвет. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки на колбе дистиллированной водой. Далее выполняют измерение массовой концентрации ртути согласно 7.12.10.2.2. или 7.12.10.2.3.

7.12.10.4. Выполнение измерений массовой концентрации валовой ртути (суммы растворенных и взвешенных форм)

Законсервированную нефльтрованную пробу воды тщательно перемешивают, отбирают две аликвоты по 80 см³ и помещают их в две конические колбы вместимостью 250 см³. Осторожно добавляют в каждую колбу 8 см³ концентрированной серной кислоты и 2 см³ концентрированной азотной кислоты, каждый раз хорошо перемешивая раствор. Добавляют в колбы по 15 см³ раствора перманганата калия с концентрацией 50 г/л. Если интенсивная фиолетовая окраска не удерживается, то добавляют, хорошо перемешивая, ещё до 15 см³ раствора перманганата калия. Затем добавляют по 8 см³ раствора персульфата калия, накрывают колбы часовыми стеклами и выдерживают на кипящей водяной бане в течение 1,5 час. Раствор охлаждают и удаляют избыток окислителя, добавляя раствор гидроксиламина гидрохлорида до обесцвечивания и полного растворения диоксида марганца. Пере-

носят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки на колбе дистиллированной водой. Далее выполняют измерение массовой концентрации ртути согласно 7.12.10.2.2 или 7.12.10.2.3 в зависимости от концентрации ртути в пробе.

Примечание – если при кипячении пробы испарение жидкости оказалось недостаточным и конечный объем превысил 100 см³, допускается перенесение пробы в мерную колбу вместимостью 200 см³.

7.12.10.5. Устранение мешающих влияний

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют фильтрованием пробы, возможное влияние летучих органических веществ – продувкой пробы воздухом перед добавлением восстановителя. Другие компоненты химического состава вод не мешают определению.

7.12.11. Вычисление и оформление результатов измерений

7.12.11.1. По соответствующей градуировочной зависимости находят массовую концентрацию ртути в анализируемой пробе воды X , мкг/дм³, соответствующую полученному значению АС при выполнении измерений лабильных форм растворенной ртути по вариантам 2 и 3 без предварительного концентрирования пробы.

7.12.11.2. Массовую концентрацию ртути в анализируемой пробе воды X_1 , мкг/дм³, при выполнении измерений растворенной ртути по варианту 1 с предварительным концентрированием рассчитывают по формуле

$$X_1 = \frac{X \cdot 10}{400}, \quad (7.34)$$

где X – массовая концентрация ртути, найденная по градуировочной зависимости, мкг/дм³;

10 – объем сконцентрированной пробы, см³;

400 – объем пробы воды, взятый для анализа, см³.

7.12.11.3. Массовую концентрацию ртути в анализируемой пробе воды X_2 , мкг/дм³, при выполнении измерений общей растворенной и валовой ртути по вариантам 2 и 3 рассчитывают по формуле

$$X_2 = \frac{X \cdot V}{80}, \quad (7.35)$$

где X – массовая концентрация ртути, найденная по градуировочной зависимости, мкг/дм³;

V – объем мерной колбы, в которую переносят пробу после минерализации, см^3 ;

80 – объем пробы воды, взятый для анализа, см^3 .

7.12.11.4. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (7.36)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости $t(2,77 \cdot \sigma_r)$; при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 7.12.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации ртути (таблицы 7.26, 7.27).

7.12.11.5. См. 2.4.2.2.2.

7.12.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

7.12.12.1. Общие положения

7.12.12.1.1. 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, погрешности).

7.12.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

7.12.12.2. *Алгоритм оперативного контроля повторяемости*
См. 2.5.2.1.

7.12.12.3. *Алгоритм оперативного контроля погрешности измерений с использованием метода добавок*
См. 2.5.2.5.

7.12.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

7.13.РД 52.24.446. Массовая концентрация хрома (VI) в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с дифенилкарбазидом

7.13.1. Область применения

7.13.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации хрома (VI) в природных и очищенных сточных водах в диапазоне от 1 до 150 мкг/дм³ фотометрическим методом с дифенилкарбазидом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией хрома (VI), превышающей 150 мкг/дм³, допускается выполнение измерений после разбавления пробы бидистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация хрома (VI) в разбавленной пробе находилась в пределах указанного выше диапазона измеряемых концентраций.

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

7.13.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

7.13.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 7.28.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией хрома (VI) свыше 150 мкг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения массовой концентрации хрома (VI) в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta = 8,4 \cdot \eta, \quad (7.37)$$

где 8,4 – показатель точности измерения массовой концентрации хрома (VI) в разбавленной пробе, приведенный в таблице 7.28;

η – степень разбавления.

Предел обнаружения хрома (VI) экстракционно-фотометрическим методом равен 1 мкг/дм³.

7.13.2.2. См. 4.2.2.2.2.

Таблица 7.28

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации хрома (VI) X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
Экстракционно-фотометрическое измерение				
От 1 до 20 включ.	$0,04 \cdot X$	$0,06 \cdot X$	$0,06 \cdot X$	$0,1 + 0,10 \cdot X$
Св. 20 до 30 включ.	0,7	1,0	1,2	2,2
Фотометрическое измерение				
От 20 до 90 включ.	$0,028 \cdot X$	$0,042 \cdot X$	$1,2 + 0,016 \cdot X$	$1,2 + 0,063 \cdot X$
Св. 90 до 150 включ.	2,4	3,6	$1,2 + 0,016 \cdot X$	8,4

7.13.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

7.13.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

7.13.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

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

7.13.3.1.5. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 8 шт.; 200 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

7.13.3.1.6. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 4 шт.; 2 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 4 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 1 шт.

7.13.3.1.7. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 3 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 1 шт.

7.13.3.1.8. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

7.13.3.1.9. Пробирки градуированные исполнения 2, с взаимозаменяемым конусом 14/23, с притертыми стеклянными пробками по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 7 шт.

7.13.3.1.10. Пробирки градуированные исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 2 шт.

7.13.3.1.11. Колбы типа Кн или П исполнения 1, с взаимозаменяемым конусом 29/32, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 см³ – 7 шт.

7.13.3.1.12. Стаканы В-2, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

7.13.3.1.13. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и 34/12 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

7.13.3.1.14. Воронки делительные ВД исполнения 1, 3, ХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 см³ – 4 шт.

7.13.3.1.15. Воронки лабораторные, тип В по ГОСТ 25336-82 диаметром: 25-36 мм – 7 шт.; 56 мм – 2 шт.

7.13.3.1.16. Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 100 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

7.13.3.1.17. Установка из стекла для перегонки растворителей, включающая перегонную колбу вместимостью 1 дм³ с взаимозаменяемым конусом 29/32; ёлочный дефлегматор длиной не менее 25 см с взаимозаменяемыми конусами 14/23, 29/32; насадку типа Н1с взаимозаменяемыми конусами 14/23; холодильник ХПТ длиной не менее 30 см с взаимозаменяемым конусом 14/23; аллонж по ГОСТ 25336-82; термометр ртутный с диапазоном от 0 до 100 °С по ГОСТ 13646-68.

7.13.3.1.18. Посуда стеклянная для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 дм³.

7.13.3.1.19. Флакон полиэтиленовый (полипропиленовый) для хранения раствора фторида натрия вместимостью 0,1 дм³.

7.13.3.1.20. Шпатель по ГОСТ 9147-80.

7.13.3.1.21. Штатив для пробирок.

7.13.3.1.22. Штатив для делительных воронок.

7.13.3.1.23. Холодильник бытовой.

7.13.3.1.24. Печь муфельная по ТУ 79 РСФСР 337-82.

7.13.3.1.25. Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

7.13.3.1.26. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

7.13.3.1.27. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных обеззоленных фильтров.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 7.13.3.1.

7.13.3.2. Реактивы и материалы

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

7.13.3.2.2. 1,5-дифенилкарбазид по ГОСТ 5859-78, ч.д.а.

7.13.3.2.3. Натрий фтористый (фторид натрия) по ГОСТ 4463-66, ч.д.а.

7.13.3.2.4. Кислота трихлоруксусная по ТУ 6-09-1926-77, ч.

7.13.3.2.5. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

7.13.3.2.6. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, ч.д.а.

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

7.13.3.2.8. Натрий сернокислый безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.

7.13.3.2.9. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-87.

7.13.3.2.10. Спирт изоамиловый по ГОСТ 5830-70, ч.д.а.

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

7.13.3.2.12. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

7.13.3.2.13. Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента».

7.13.3.2.14. Фильтры бумажные обеззоленные «красная лента» по ТУ 6-09-1678-86, диаметром не более 6 см.

7.13.3.2.15. Фильтровальная бумага по ГОСТ 12026-76.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 7.13.3.2.

7.13.4. Метод измерений

Выполнение измерений основано на взаимодействии хрома (VI) с дифенилкарбазидом в кислой среде, создаваемой трихлоруксусной кислотой, с образованием красно-фиолетового положительно заря-

женного внутрикомплексного соединения. При определении низких концентраций проводят концентрирование образовавшегося комплекса путем экстракции изоамиловым спиртом в виде ассоциата с анионом трихлоруксусной кислоты.

Максимум оптической плотности в спектре водного раствора комплекса находится при 540 нм, экстракта – при 550 нм.

7.13.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.13.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации хрома (VI) в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

7.13.5.2. См. 4.3.2.5.2.

7.13.5.3. См. 4.3.2.5.3.

7.13.5.4. См. 5.2.2.5.4.

7.13.5.5. См. 5.2.2.5.5.

7.13.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица со средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее года и освоившие методику.

7.13.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

7.13.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Объем отбираемой пробы не менее 200 см³.

Пробы как можно быстрее после отбора (не позже 2 ч) фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 10 мин в 1 %-ном растворе соляной кислоты, затем в дистиллированной воде. Допустимо использование бумажных фильтров «синяя

лента», промытых дистиллированной водой. Первые порции фильтрата отбрасывают.

Хранят пробу в стеклянной посуде в темноте при комнатной температуре не более 2 ч с момента отбора, в холодильнике – не более 8 ч.

7.13.9. Подготовка к выполнению измерений

7.13.9.1. Приготовление растворов и реактивов

7.13.9.1.1. Раствор 1,5-дифенилкарбазида, 0,25 %-ный

В стакан вместимостью 100 см³ помещают 0,1 г 1,5- дифенилкарбазида и растворяют в 50 см³ этилового спирта. Раствор 1,5-дифенилкарбазида в этиловом спирте должен быть практически бесцветным, если же при растворении появляется окраска, то следует проверить качество 1,5-дифенилкарбазида, либо очистить (перегнать) этиловый спирт (см. приложение С). Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике до появления бледно-желтой или розовой окраски (но не более месяца).

7.13.9.1.2. Раствор трихлоруксусной кислоты, 20 %-ный

В мерную колбу вместимостью 250 см³ помещают 50 г трихлоруксусной кислоты и растворяют в бидистиллированной воде. Объем раствора доводят бидистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 мес.

7.13.9.1.3. Раствор фторида натрия, 3 %-ный

В стакан вместимостью 250 см³ помещают 3,0 г фторида натрия и растворяют в 97 см³ бидистиллированной воды при слабом нагревании.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде не более 1 мес.

7.13.9.1.4. Раствор соляной кислоты, 1 %-ный

В стакан вместимостью 400 см³ приливают 250 см³ дистиллированной воды, добавляют 7 см³ концентрированной соляной кислоты и перемешивают.

7.13.9.1.5. Бидистиллированная вода

Для получения бидистиллированной воды в перегонную колбу наливают дистиллированную воду, добавляют 0,1 г перманганата калия на 1 дм³ воды и несколько капель концентрированной серной кислоты. Колбу нагревают, первую порцию отгона отбрасывают (не менее 50 см³), оставляя после перегонки в колбе около 10 % от первоначального объема дистиллированной воды. Хранят бидистиллирован-

ную воду в склянке с притертой стеклянной или завинчивающейся полипропиленовой пробкой.

7.13.9.1.6. Сульфат натрия

Сульфат натрия прокаливают в муфельной печи при 400 °С в течение 6-8 ч. Хранят в течение месяца в плотно закрытой посуде.

7.13.9.2. Приготовление градуировочных растворов

7.13.9.2.1. Градуировочный раствор с массовой концентрацией хрома (VI) 100 мг/дм³ готовят из ГСО с концентрацией хрома (VI) 1,00 мг/см³. Вскрывают ампулу ГСО и переносят ее содержимое в сухую чистую пробирку. Отбирают 5,00 см³ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Доводят объем в колбе до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома (VI) 100 мг/дм³.

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

7.13.9.2.2. Градуировочный раствор с массовой концентрацией хрома (VI) 5,00 мг/дм³

Пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 см³ отбирают 5,00 см³ раствора с концентрацией хрома (VI) 100 мг/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома (VI) 5,00 мг/дм³.

Раствор используют в день приготовления.

7.13.9.2.3. Градуировочный раствор с массовой концентрацией хрома (VI) 1,00 мг/дм³

С помощью градуированной пипетки вместимостью 1 см³ отбирают 1,00 см³ раствора с концентрацией хрома (VI) 100 мг/дм³, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома (VI) 1,00 мг/дм³.

Раствор используют в день приготовления.

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

7.13.9.3. Установление градуировочных зависимостей

7.13.9.3.1. Установление градуировочной зависимости для выполнения измерений хрома (VI) в водном растворе

Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 100 см³ градуированными пипетками вместимостью 1 и 5 см³ вносят 0; 0,50; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 см³ градуировочного раствора с массовой концентрацией хрома (VI) 5,00 мг/дм³, доводят объём растворов до меток бидистиллированной водой и тщательно перемешивают. Массовые концентрации хрома (VI) в полученных образцах равны соответственно 0; 25; 50; 75; 100; 125; 150 мкг/дм³. Содержимое каждой колбы полностью переносят в сухие конические или плоскодонные колбы вместимостью 250 см³. Выполняют определение хрома (VI) согласно 7.13.10.1. измеряя оптическую плотность водного раствора.

7.13.9.3.2. Установление градуировочной зависимости для выполнения измерений хрома (VI) с экстракционным концентрированием

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 100 см³ с помощью градуированных пипеток вместимостью 1 и 5 см³ помещают 0; 0,20; 0,50; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 см³ раствора с массовой концентрацией хрома 1,00 мг/дм³, доводят бидистиллированной водой до метки и перемешивают. Массовая концентрация хрома (VI) в полученных образцах составит соответственно 0; 2,0; 5,0; 10; 15; 20; 30 мкг/дм³. Содержимое каждой колбы полностью переносят в конические или плоскодонные колбы вместимостью 250 см³ и далее выполняют определение хрома (VI) с экстракционным концентрированием согласно 7.13.10.2.

7.13.9.3.3. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности градуировочных образцов.

Градуировочные зависимости оптической плотности образцов от массовой концентрации хрома (VI) рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочные зависимости устанавливают при использовании новой партии 1,5-дифенилкарбазида, либо при замене измерительного прибора, но не реже одного раза в год.

7.13.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

7.13.9.4.1. Контроль стабильности градуировочной характери-

ки проводят при приготовлении нового раствора 1,5-дифенилкарбазида или трихлоруксусной кислоты.

7.13.9.4.2. См. 2.5.3.

7.13.9.5. Подготовка посуды для определения хрома (VI)

Посуду, используемую для хранения проб и выполнения измерений массовой концентрации хрома (VI), периодически (после выполнения анализа 4-5 серий проб) обрабатывают 1 %-ным раствором соляной кислоты, после чего посуду тщательно промывают и споласкивают дистиллированной и бидистиллированной водой.

Посуду, использованную для хранения и анализа сильно загрязненных проб, следует выдерживать несколько минут с концентрированной серной кислотой, затем тщательно промывать водой.

Использовать посуду для других определений не рекомендуется.

7.13.10. Выполнение измерений

7.13.10.1. Выполнение измерений массовой концентрации хрома (VI) в водном растворе

7.13.10.1.1. Цилиндром вместимостью 100 см³ отмеряют 100 см³ отфильтрованной анализируемой воды, помещают ее в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 2 см³ раствора фторида натрия, 5 см³ раствора трихлоруксусной кислоты и 5 см³ раствора дифенилкарбазида. Если через 15 мин развивается красно-фиолетовая окраска, то проводят измерение оптической плотности водного раствора на фотометре (спектрофотометре) в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см при 540 нм относительно дистиллированной воды.

Одновременно с серией проб выполняют холостой опыт, используя 100 см³ бидистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

7.13.10.1.2. Если полученная при измерении оптическая плотность превышает оптическую плотность, соответствующую последней точке градуировочной зависимости, необходимо повторить измерение после разбавления пробы. Для разбавления отбирают аликвоту от 5,0 см³ до 50,0 см³ исходной пробы воды пипеткой с одной отметкой, помещают ее в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Переносят полученный раствор в колбу вместимостью 250 см³, далее выполняют измерения согласно 7.13.10.1.1.

Отбираемую для разбавления аликвоту следует выбирать таким образом, чтобы массовая концентрация хрома (VI) в пробе после разбавления находилась в пределах от 100 до 150 мкг/дм³.

7.13.10.2. Выполнение измерений массовой концентрации хрома (VI) с экстракционным концентрированием

Если после добавления реактивов к пробе (7.13.10.1.1.) не развивается заметное визуально красно-фиолетовое окрашивание, измерение следует проводить с экстракционным концентрированием. Для этого полученный раствор полностью переносят в делительную воронку вместимостью 250 см³, добавляют 12 см³ изоамилового спирта и экстрагируют пробу в течение 1 мин. После расслоения фаз экстракт фильтруют в пробирку с притертой пробкой через воронку с фильтром «красная лента», в который помещен прокаленный сульфат натрия (1,0-1,2 г). Сульфат натрия можно отмерять градуированной пробиркой (объем сульфата 0,5-0,6 см³) или другим подходящим мерником. Фильтр с солью предварительно смачивают изоамиловым спиртом. Фильтрование нужно проводить как можно быстрее, рекомендуемое время составляет не более 15 мин. После фильтрования фильтр с сульфатом натрия промывают 1 см³ изоамилового спирта. Доводят объем экстракта до 10 см³, закрывают пробкой и перемешивают, переворачивая пробирку вверх-вниз (не взбалтывать!).

Одновременно с серией проб выполняют холостой опыт, используя 100 см³ бидистиллированной воды.

Окраска экстракта неустойчива, поэтому измерение оптической плотности нужно проводить строго по времени, отсчитывая 30-40 мин с момента экстракции. До измерения экстракт следует держать в темном месте.

Измеряют оптическую плотность экстракта на фотометре или спектрофотометре с непрерывной разверткой спектра при 550 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами, при 540 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см относительно дистиллированной воды.

7.13.10.3. Устранение мешающих влияний

Выполнению измерений массовой концентрации хрома (VI) мешает железо (III). При концентрации железа (III) в воде до 1,0 мг/дм³ его маскируют, добавляя фторид натрия. При превышении указанных концентраций железа маскирующий эффект фторида натрия недоста-

точен и результат анализа может быть занижен. Учет мешающего влияния производится в соответствии с формулой (7.39).

7.13.11. Вычисление и оформление результатов измерений

7.13.11.1. По соответствующей градуировочной зависимости находят массовую концентрацию хрома (VI) в анализируемой пробе воды X_1 , мкг/дм³, отвечающую полученному значению оптической плотности.

Массовую концентрацию хрома (VI) X_2 , мкг/дм³, при выполнении измерений в разбавленной пробе воды рассчитывают по формуле

$$X_2 = \frac{X_1 \cdot 100}{V}, \quad (7.38)$$

где V – объем аликвоты пробы воды, взятый для разбавления, см³.

7.13.11.2. Если концентрация железа в пробе воды 1,0 мг/дм³ и выше (но не более 10 мг/дм³), то расчет массовой концентрации хрома (VI) X_3 , мкг/дм³, производят по формуле

$$X_3 = \frac{X_1}{0,98 - b \cdot C_{\text{ж}}}, \quad (7.39)$$

где b – коэффициент, принимающий значения 0,037 при выполнении измерений с экстракционным концентрированием и 0,0067 при выполнении измерений в водном растворе;

$C_{\text{ж}}$ – массовая концентрация железа в анализируемой пробе воды, мг/дм³.

7.13.11.3. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (7.40)$$

где X – массовая концентрация хрома (VI) в анализируемой пробе воды ($X = X_1, X_2, X_3$);

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации хрома (VI) (таблица 7.28).

7.13.11.4. См. 2.4.2.2.2.

7.13.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

7.13.12.1. Общие положения

7.13.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности погрешности).

7.13.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

7.13.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

7.13.12.2.1. Для введения добавок используют ГСО или аттестованный раствор дихромата калия (см. приложение Д).

Для проведения контроля следует выбирать пробу воды, не содержащую восстановителей (например, сероводорода).

7.13.12.2.2. См. 2.5.2.5.

7.13.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

8. Соединения биогенных элементов

8.1. Биогенные элементы

В широком смысле слова биогенные элементы – элементы, входящие в состав живых организмов и выполняющие определенные биологические функции [43]. С этой точки к ним относятся водород, углерод, азот, кислород, кремний, фосфор, сера, хлор, натрий, магний, кальций, калий, железо, марганец и ряд других микроэлементов. Однако применительно к поверхностным водам под этим термином обычно подразумевают элементы, наиболее активно участвующие в жизнедеятельности водных организмов, концентрации которых в воде целиком или частично зависят от интенсивности биологических процессов, протекающих в водных объектах. Такими элементами являются, прежде всего, азот, фосфор, кремний, но часто к ним относят железо и калий (см. гл. 6, 7). В данной главе будет дана характеристика соединений азота, фосфора, кремния и приведены методы их определения.

Наиболее важной причиной, осложняющей определение соединений биогенных элементов в природных водах и вытекающей из их природы, является их биохимическая нестабильность и возможность превращения в другие формы уже после отбора пробы под действием микроорганизмов или изменения условий существования, в результате чего самые надежные аналитические методы оказываются неэффективными. Поэтому важнейшими факторами, влияющими на достоверность получаемой информации о содержании соединений биогенных элементов, являются сроки и условия хранения проб от отбора до анализа, а также способ консервации. Изменения, происходящие в пробе при нарушении сроков и условий хранения пробы, не всегда можно однозначно оценить и спрогнозировать, поскольку на их характер влияют очень многие факторы (см. гл. 1). Для соединений биогенных элементов, например, важными факторами являются сезон и температура воды в момент отбора. Многие годы для консервации проб, предназначенных для определения соединений азота, рекомендовали использовать хлороформ, однако в зависимости от того в теплый или холодный сезон отбиралась проба, хлороформ не только не был эффективным консервантом для нитритов и ионов аммония, но в определенных ситуациях стимулировал обратный эффект, т.е. их быстрое исчезновение.

Эти особенности соединений биогенных элементов должны обязательно учитываться при разработке программ наблюдений за состоянием природных вод, в том числе и поверхностных вод суши.

8.2. Соединения азота

8.2.1. Общая характеристика

Соединения азота имеют особое значение для развития жизни в водных объектах. При отсутствии азотсодержащих соединений в воде рост и развитие водной растительности прекращается, однако избыток этих соединений также приводит к негативным последствиям, способствуя процессам эвтрофикации водного объекта и ухудшению качества воды.

В природных водах азот присутствует в виде двух основных групп – азота неорганических соединений (минерального азота) и азота, входящего в состав органических веществ. В воде также имеется растворенный молекулярный азот, однако, количество его незначительно. Минеральные формы азота в водных объектах представлены, главным образом нитритами, нитратами, аммиаком и ионами аммония. Состав органических соединений азота, присутствующих в водах, весьма разнообразен (простые и сложные белки, аминокислоты, амины, амиды, мочевины и др.).

Неорганические соединения азота – нитриты, нитраты и ионы аммония – присутствуют в водах главным образом в растворенном виде, хотя ионы аммония в определенных условиях могут частично присутствовать и в составе взвешенных веществ. Органические азотсодержащие вещества в значительной степени могут находиться в виде взвешенных и коллоидных форм.

Содержание общего азота в незагрязненных природных водах зависит от степени трофности водного объекта. В олиготрофных водных объектах концентрация азота составляет от 0,3 до 0,7 мг/дм³, мезотрофных – от 0,7 до 1,3 мг/дм³, эвтрофных – от 0,8 до 2,0 мг/дм³ и более.

Источниками поступления соединений азота в природные воды являются разложение клеток отмерших организмов, прижизненные выделения гидробионтов, атмосферные осадки, фиксация из воздуха в результате жизнедеятельности азотфиксирующих бактерий. Значи-

тельное количество азота может попадать в водные объекты с бытовыми, сельскохозяйственными и промышленными сточными водами.

Понижение содержания соединений азота в водоемах связано, в основном, с потреблением их водными растениями. Некоторую роль в этом процессе играет денитрификация, т.е. перевод связанного азота в свободное состояние.

Содержание азота в природных водах является одним из показателей санитарного состояния водоема. Состав и соотношение минеральных и органических форм азота указывает на направление и интенсивность биологических и биохимических процессов, протекающих в водном объекте, в том числе процессов самоочищения. Эта информация может быть использована не только для оценки качества воды, но при решении других вопросов, например, в установлении взаимосвязи между процессами жизнедеятельности водных организмов и химическим составом воды.

Появление нитритов в природных водах связано, главным образом, с процессами минерализации органических веществ и нитрификации. Они являются промежуточным продуктом биохимического окисления аммиака или восстановления нитратов.

Нитриты – неустойчивые компоненты, поэтому в незагрязненных поверхностных водах они присутствуют в незначительных количествах (до 10 мкг/дм^3). Повышение содержания нитритов указывает на усиление процессов биохимического разложения органических остатков в условиях дефицита кислорода и является одним из критериев сильного загрязнения водного объекта. Наибольшее содержание нитритов наблюдается к концу лета, что связано с протеканием процессов отмирания водных организмов и разложением органических остатков, а также увеличением интенсивности процесса восстановления нитратов бактериями-денитрификаторами.

В подземных водах содержание нитритов, как правило, выше, особенно в верхних водоносных горизонтах, и может достигать сотен микрограммов в кубическом дециметре.

Содержание нитритов в природных водах нормируется. ПДК нитритов для водных объектов рыбохозяйственного назначения $0,02 \text{ мг/дм}^3$ [28], хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения – $1,0 \text{ мг/дм}^3$ [10] в пересчете на азот.

Нитраты являются конечным продуктом минерализации органических азотсодержащих веществ, их содержание в воде, как правило, значительно превышает содержание аммонийного и нитритного азота. В незагрязненных водных объектах концентрация нитратного азо-

та обычно не превышает десятых долей миллиграмма в кубическом дециметре. Для нитратов характерно значительное уменьшение содержания в вегетационный период за счет потребления водными растениями и увеличение осенью при отмирании водных организмов и минерализации органических веществ. Максимальное содержание нитратов наблюдается в зимний период.

Содержание нитратов в подземных водах обычно значительно выше, чем в поверхностных.

ПДК нитратного азота в природных водах составляет 9,1 мг/дм³ для водных объектов рыбохозяйственного назначения и 10 мг/дм³ – хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения.

Аммонийный азот в водах находится, в основном, в растворенном состоянии в виде ионов аммония и недиссоциированных молекул $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, количественное соотношение которых имеет важное экологическое значение и определяется величиной рН и температурой воды. В то же время некоторая часть аммонийного азота может мигрировать в сорбированном состоянии на минеральных и органических взвешах, а также в виде различных комплексных соединений.

Присутствие в незагрязненных поверхностных водах ионов аммония связано, главным образом, с процессами биохимического разложения белковых веществ, мочевины, дезаминирования аминокислот. Естественными источниками аммиака служат прижизненные выделения гидробионтов. Кроме того, ионы аммония могут образовываться в результате анаэробных процессов восстановления нитратов и нитритов.

Источником антропогенного загрязнения водных объектов ионами аммония являются сточные воды многих отраслей промышленности, бытовые сточные воды, стоки с сельскохозяйственных угодий.

Сезонные колебания концентрации ионов аммония характеризуются обычно понижением весной и в начале лета, в период интенсивной фотосинтетической деятельности фитопланктона, и повышением в конце лета – начале осени при усилении процессов бактериального разложения органического вещества в периоды отмирания водных организмов, особенно в зонах их скопления: в придонном слое водоема, в слоях повышенной плотности фито- и бактериопланктона. В осенне-зимний период повышенное содержание ионов аммония связано с продолжающейся минерализацией органических веществ в условиях слабого потребления ионов аммония фитопланктоном и уменьшения скорости их биохимического окисления из-за низких температур.

Аммонийные ионы в водной среде неустойчивы. В присутствии кислорода они легко подвергаются биохимическому и фотохимическому окислению до нитритов, затем до нитратов. По этой причине в малозагрязненных водных объектах обычно содержание аммонийного азота не превышает тысячных долей миллиграммов в кубическом дециметре, иногда повышаясь до сотых долей в осенне-зимний период. В некоторых водных объектах, содержащих значительное количество органического вещества, в конце длительного подледного периода при дефиците кислорода содержание аммонийного азота может возрасти до десятых долей мг/дм³. Повышенное содержание ионов аммония указывает на ухудшение санитарного состояния водного объекта, причем, поскольку аммиак более токсичен, чем ионы аммония, опасность аммонийного азота для гидробионтов возрастает с повышением рН воды.

Увеличение концентрации аммонийного азота в весенне-летний период, как правило, является показателем свежего загрязнения.

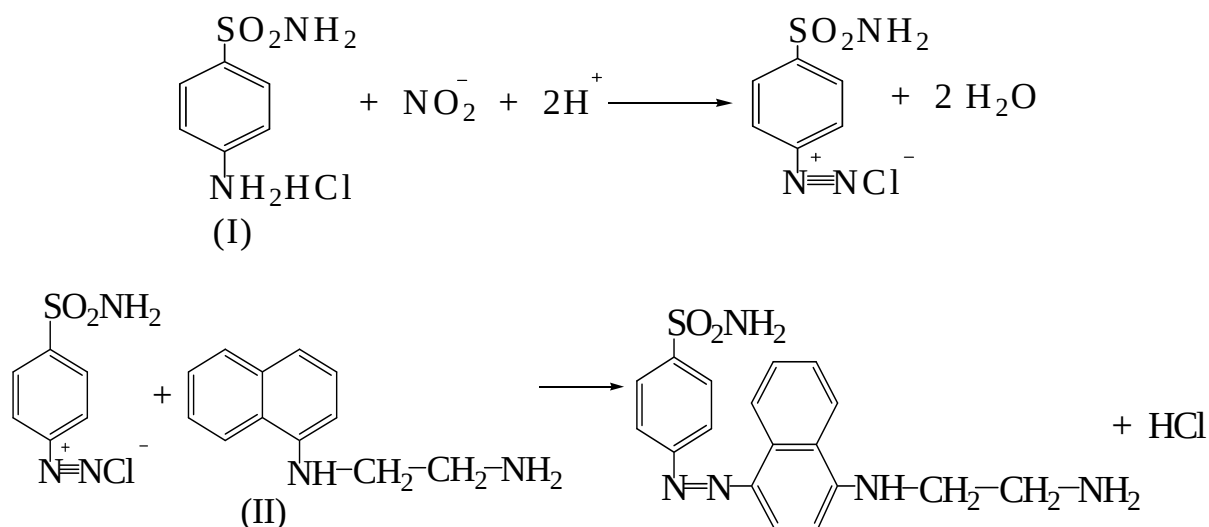
Для водных объектов рыбохозяйственного назначения ПДК ионов аммония – 0,4 мг/дм³, аммиака – 0,04 мг/дм³ по азоту; для объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения ПДК в пересчете на азот равна 1,5 мг/дм³.

8.2.2. Методы определения

Для определения соединений азота разработано довольно много методов, но практическое значение имеют лишь некоторые из них, в достаточной мере отвечающие требованиям, предъявляемым к методикам анализа природных вод по чувствительности, селективности и точности.

Определение нитритов как правило основано на одном принципе – образовании интенсивно окрашенного азокрасителя при реакции нитритов в кислой среде с первичными ароматическими аминами.

В качестве реактивов обычно используют две системы – раствор сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина в уксусной кислоте (реактив Грисса) и сульфаниламид с N-(1-нафтил)этилендиамином в растворе соляной кислоты (реактив Бендшнайдера-Робинсона). Реакция нитритов с сульфаниламидом (I) и образующегося диазопроизводного с N-нафтилэтилендиамином (II) приведена ниже:



Обе системы дают близкие по окраске азокрасители (максимум оптической плотности с реактивом Грисса наблюдается при 520 нм, с реактивом Бендшнайдера-Робинсона – при 543 нм). Обе реакции исключительно селективны и чувствительны, но соединение, образующееся с реактивом Бендшнайдера-Робинсона, имеет несколько больший коэффициент молярного погашения, он более устойчив, результаты определения более воспроизводимы, поэтому при выборе методики следует отдавать предпочтение определению с этим реактивом.

На рис. 8.1 и 8.2 приведены типичные градуировочные зависимости для фотометров с непрерывной разверткой спектра (КФК-3 и т.п.) и фотометров, снабженных светофильтрами (например, КФК-2) с обоими реактивами и для кювет разной длины.

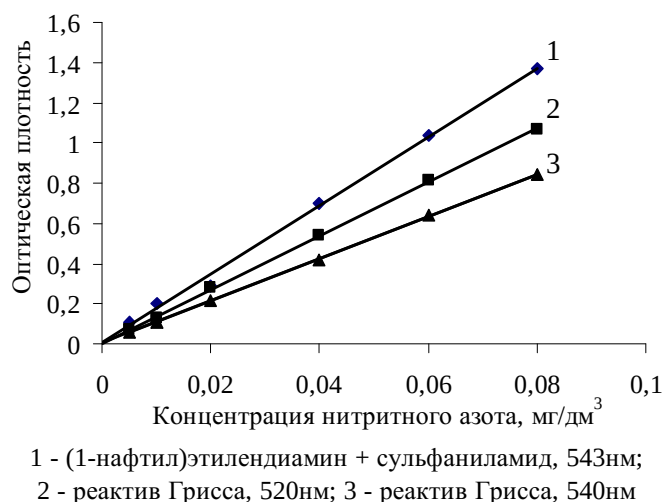


Рис. 8.1. Градуировочные зависимости для определения нитритов в кювете 5 см

Образующиеся продукты имеют желтую ок-

В настоящее время для фотометрического определения нитратов в природной воде в основном используют методики, основанные на двух принципиально разных подходах. Первый заключается в определении нитратов в виде нитропроизводных, получающихся при нитровании разных производных гидроксибензола (салициловая кислота, хромотроповая кислота, фенолди-сульфокислота и др.) [11, 23, 44, 45] в среде концентрированной серной кислоты.

раску, коэффициент молярного погашения их не слишком высок, поэтому метод недостаточно чувствителен (минимально определяемая концентрация около $0,1 \text{ мг/дм}^3$). Поскольку реакция нитрования не протекает в разбавленной кислоте, пробу требуется упарить досуха, либо использовать очень малые объемы пробы. Под действием концентрированной серной кислоты могут разлагаться (осмоляться) органические вещества, содержащиеся в пробе, с образованием окрашенных соединений. Получающаяся при этом окраска мешает определению нитратов. Обработка проб гидроксидом алюминия не всегда позволяет полностью устранить это влияние.

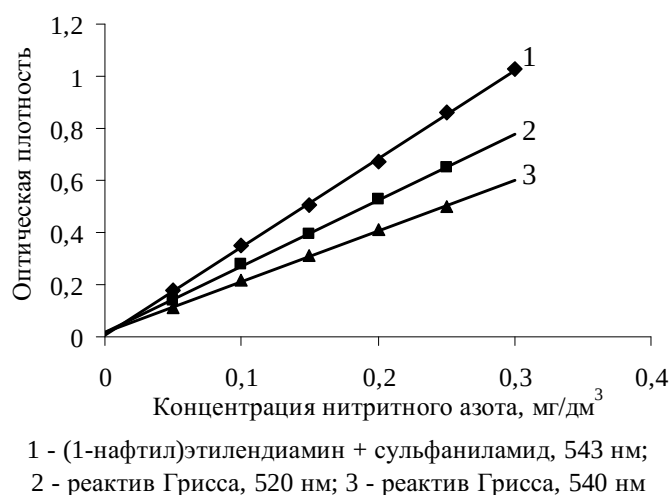


Рис. 8.2. Градуировочные зависимости для определения нитритов в кювете 1 см

Для корректного определения следует одновременно анализировать две пробы, одна из которых служит для учета мешающего влияния, однако такая процедура в методиках не всегда предусматривается. При высоком содержании органических веществ мешающее влияние может быть настолько сильным, что на его фоне вообще не удастся определить нитраты. Отмеченные недостатки делают этот метод лишь ограниченно пригодным для анализа природных вод.

Второй подход, основанный на предварительном восстановлении нитратов до нитритов, при анализе природных вод имеет несомненное преимущество – он высокоселективен и чувствителен (предел обнаружения нитратного азота $3\text{--}6 \text{ мкг/дм}^3$). Наиболее важная здесь операция – восстановление нитратов до нитритов. Чаще всего для этой цели используют омедненный кадмий в виде опилок или стружки; ранее довольно широко использовали амальгамированный кадмий, но сейчас из-за токсичности ртути его почти не применяют. К недостаткам метода относится быстрое падение восстановительной способности кадмиевого редутора при анализе окрашенных вод, тем не менее, только этот метод обеспечивает надежное определение реально присутствующих в природных водах нитратов независимо от состава воды, сезона, гидрологической ситуации.

В некоторых руководствах для определения нитратов в природных водах рекомендуют методики, основанные на восстановлении нитратов до аммиака сплавом Деварда и последующем определении аммонийного азота [23, 45], но поскольку вероятность загрязнения пробы аммиаком в процессе ее анализа гораздо выше, чем вероятность загрязнения нитратами, эти методики нельзя признать достаточно удовлетворительными при определении низких концентраций нитратов.

Для определения аммонийного азота в природных водах в настоящее время, в основном, используют фотометрические методики, основанные на двух различных принципах. Первая методика основана на реакции аммонийного азота с реактивом Несслера, вторая – на образовании красителей индофенолового типа при взаимодействии аммонийного азота с фенолом или его производными в присутствии гипохлорита.

При взаимодействии аммонийного азота с реактивом Несслера в щелочной среде образуется комплексное соединение, окрашенное в желто-коричневый цвет, которому приписывают разные формулы в зависимости от условий протекания реакции:



или



При высоких концентрациях аммонийного азота образующееся соединение выпадает в осадок.

Наряду с аммонийным азотом с реактивом Несслера реагирует множество других соединений – амины, хлорамины, формальдегид, гидразин, глицин и др. Мешающее влияние оказывает также высокая жесткость, активный хлор, цветность, поэтому прямое определение без предварительной отгонки аммиака часто приводит к получению существенно завышенных результатов. Отгонка при pH 7,6 позволяет устранить большую часть мешающих влияний, но далеко не все (рекомендуемая в некоторых руководствах отгонка при pH 9,5 [23] нецелесообразна, поскольку может вызвать гидролиз ряда азотсодержащих соединений, в том числе мочевины, с образованием аммиака). При этом процедура отгонки значительно усложняет и удлиняет анализ, ухудшает воспроизводимость методики. Помимо низкой селективности методика определения с реактивом Несслера имеет еще один существенный недостаток – низкую чувствительность. Даже при полном отсутствии мешающих влияний с удовлетворительной точностью можно определить лишь более 0,1 мг/дм³ аммонийного азота,

что недостаточно для определения аммонийного азота в природных водах. Комплексное соединение аммонийного азота с реактивом Несслера не имеет четко выраженного максимума в видимой области спектра поглощения. Оптическая плотность постепенно падает при переходе от 360 до 500 нм. Обычно измерения ее проводят при длине волны 400-440 нм. Оптическая плотность при 400 нм заметно выше, чем при 440 нм, однако чем меньше длина волны, тем выше мешающее влияние фона анализируемой воды, поэтому прямое измерение целесообразно проводить при 440 нм, а при использовании предварительной отгонки возможно выполнение измерений при 400 нм, что позволяет несколько повысить чувствительность определения.

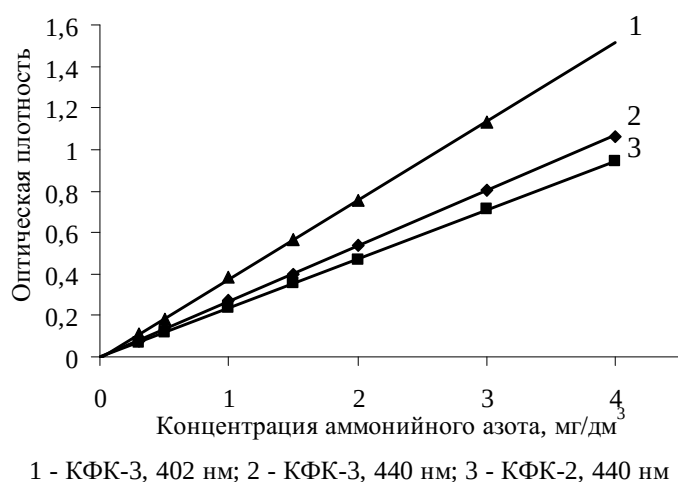
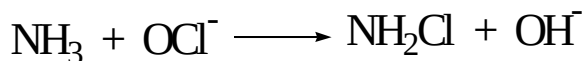


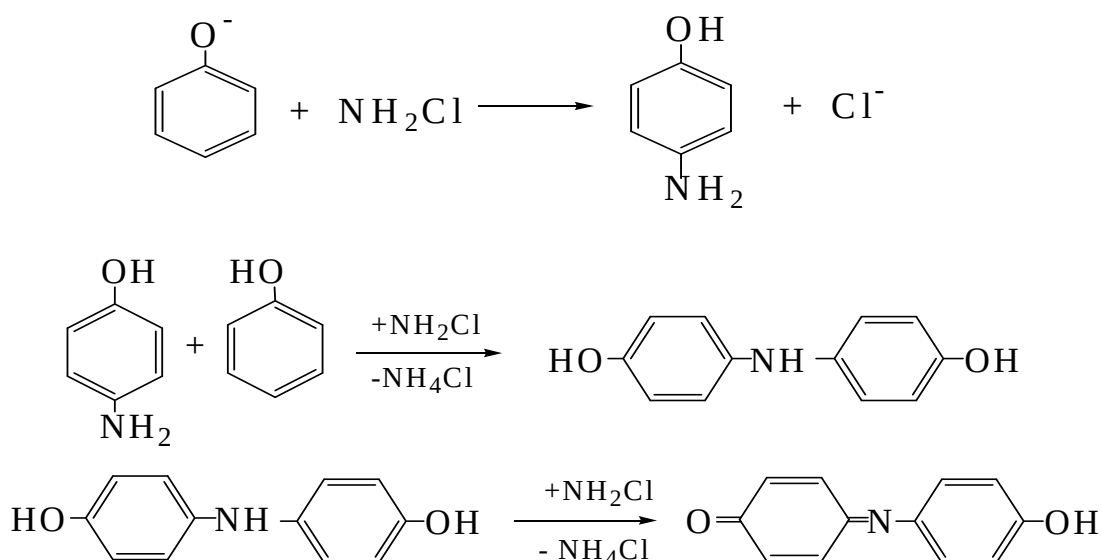
Рис. 8.3. Градуировочные зависимости для определения аммонийного азота с реактивом Несслера в кюветах 2 см

Типичные градуировочные зависимости для определения аммонийного азота с реактивом Несслера приведены на рис. 8.3.

Методики определения аммонийного азота, основанные на образовании красителей индофенолового типа, обладают несомненными преимуществами по сравнению с определением с реактивом Несслера. Они весьма селективны и чувствительны и позволяют получить более достоверные

результаты определения аммонийного азота, как в природных, так и в сточных водах, хотя и требуют вследствие высокой чувствительности более тщательного выполнения работы и более высокой квалификации исполнителя. В настоящем руководстве приведена методика, основанная на реакции аммонийного азота с фенолом и гипохлоритом в присутствии нитропруссид натрия. В других методиках вместо фенола используются его производные – тимол, салициловая кислота, однако принцип метода остается тем же. Ниже приведены химические реакции, описывающие сущность метода [11]:





Нитропруссид обычно считается катализатором, хотя Лурье [11] показал, что он также вступает в реакцию, усиливая интенсивность окраски пробы.

Как видно из приведенных реакций, образование индофенолового синего является многостадийным процессом. Скорость реакции и полнота образования конечного продукта зависят от многих факторов, но основными являются температура и pH реакционной среды. С ростом температуры и увеличением pH и скорость реакции, и степень выхода конечного продукта увеличиваются, поэтому очень важно соблюдать постоянство условий при установлении градуировочной зависимости и выполнении анализа проб воды. Максимум оптической плотности в спектре индофенолового синего наблюдается при 630 нм.

На рис. 8.4 приведены типичные градуировочные зависимости для диапазона концентраций аммонийного азота от 0 до 100 мкг/дм³.

При определении низких концентраций аммонийного азота любым методом наибольшие проблемы связаны с загрязнением реагентной воды, реактивов, посуды аммиаком. Аммиак в той или иной концентрации всегда содержится в воздухе помещений, поэтому для получения достоверных результатов следует принимать меры для предотвращения загрязнения холостых и рабочих проб аммиаком, в частности, нельзя в помещении, где проводят определение аммиака, выполнять работы с аммиачными растворами (например, определять жесткость, общий фосфор и др.).

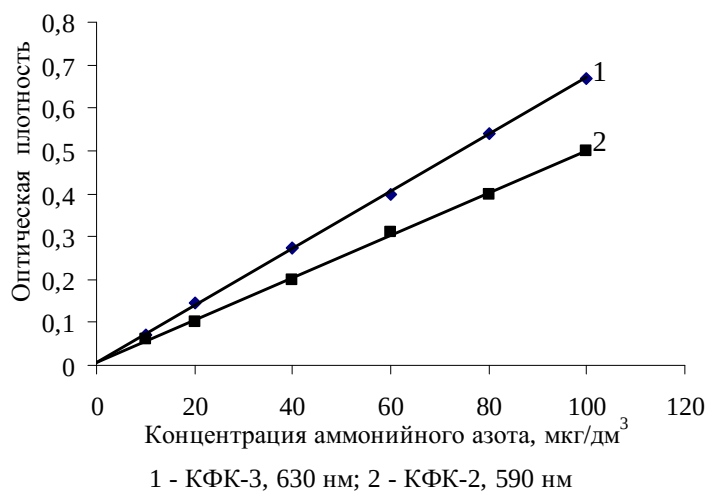


Рис. 8.4. Градуировочные зависимости для определения аммонийного азота в виде индофенолового синего в кюветах 5 см

Кроме фотометрических методов, для определения неорганических форм азота используют методы ионообменной хроматографии, капиллярного электрофореза. К недостаткам этих методов относится невысокая чувствительность и необходимость в специальном, довольно дорогом оборудовании. Поэтому на практике эти методы можно применять для определения лишь сравни-

тельно высоких концентраций нитратов.

Для определения аммония и нитратов можно в принципе использовать также потенциометрию с ионселективными электродами (ионометрию), но, кроме недостаточной чувствительности, применение этого метода ограничено наличием существенных мешающих влияний со стороны, прежде всего, компонентов солевого состава – калия и хлоридов, соответственно, а также органических веществ, в том числе и природного происхождения (гуминовых и фульвокислот, белков и т.п.). Однако в ряде случаев (например, в аварийных ситуациях) эти методики могут применяться. Ионметрические методики определения нитратов и аммония будут приведены во второй части руководства.

Таким образом, наиболее универсальным методом определения нитратов является метод, основанный на их восстановлении до нитритов, который позволяет определять как низкие, так и высокие концентрации, и практически свободен от мешающих влияний. Для аммонийного азота наиболее достоверные результаты получаются при использовании индофенолового метода.

Определение общего и органического азота также преимущественно основано на использовании двух различных принципов. Первый заключается в переводе азота органических соединений (в основном аминного азота) в ионы аммония при нагревании пробы с концентрированной серной кислотой и сульфатом калия в присутствии катализаторов (метод Кьельдаля в разных модификациях) [23, 45].

Далее ионы аммония определяют фотометрическим или титриметрическим методом, обычно после предварительной отгонки для устранения мешающих влияний. Если из пробы предварительно удаляют аммоний, то этим методом сразу определяют органический азот, в противном случае находят сумму аммонийного и органического азота. К недостаткам этого метода относится плохая воспроизводимость, возможность неконтролируемого загрязнения аммиаком из воздуха или посуды, использование токсичных катализаторов (наиболее эффективными являются соли ртути и селена), а также значительное количество азотсодержащих органических соединений, которые не могут быть определены этим методом (азиды, азины, азо-, нитрозо- и нитросоединения, гидразоны, нитрилы, оксимы).

Второй способ определения общего и органического азота основан на окислении всех азотсодержащих соединений (как органических, так и неорганических) до нитратов и последующем определении нитратов тем или иным методом. В качестве окислителей используют персульфат калия или натрия в щелочной среде, либо ультрафиолетовое излучение. Последний метод обычно используют в автоматических анализаторах общего азота. Персульфат калия является более эффективным окислителем, чем ультрафиолет, и способен окислить до нитратов практически все азотсодержащие вещества. Неполное окисление (не более 40 %) наблюдается лишь для некоторых веществ, содержащих азогруппы ($-N=N-$) или гидразогруппы ($-N=NH$). В настоящем руководстве приведены две методики определения общего азота с персульфатным окислением.

8.2.3. РД 52.24.381. Массовая концентрация нитритов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с реактивом Грисса

8.2.3.1. Область применения

8.2.3.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации (далее – методика) нитритов в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,010 до 0,250 мг/дм³ в пересчете на азот (далее – нитритного азота) фотометрическим методом. При анализе проб воды с массовой концентрацией нитритного азота, превышающей 0,250 мг/дм³, допус-

кается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

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

8.2.3.2. Приписанные характеристики погрешности измерений

8.2.3.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 8.1.

Таблица 8.1

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации нитритного азота 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) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 0,010 до 0,250 включ.	$0,001 + 0,050 \cdot X$	$0,002 + 0,066 \cdot X$	$0,002 + 0,027 \cdot X$	$0,004 + 0,13 \cdot X$

При выполнении измерений массовой концентрации нитритного азота свыше 0,250 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения концентрации нитритного азота в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения нитритного азота фотометрическим методом с реактивом Грисса равен 0,002 мг/дм³.

8.2.3.2.2. См. 4.2.2.2.2.

8.2.3.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

8.2.3.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

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

8.2.3.3.1.4. Государственный стандартный образец состава водных растворов нитрит-ионов ГСО 7479-98 (далее – ГСО).

8.2.3.3.1.5. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 10 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

8.2.3.3.1.6. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 1 шт.; 2 см³ – 3 шт.; 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 1 шт.

8.2.3.3.1.7. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 2 шт.; 20 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 1 шт.

8.2.3.3.1.8. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

8.2.3.3.1.9. Колбы конические КН исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 10-15 шт.; 250 см³ – 1 шт.

8.2.3.3.1.10. Стаканы тип В, исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 600 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

8.2.3.3.1.11. Пробирка коническая исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 – 1 шт.

8.2.3.3.1.12. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

8.2.3.3.1.13. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм – 1 шт.

8.2.3.3.1.14. Ступка № 3 или 4 по ГОСТ 9147-80 – 1 шт.

8.2.3.3.1.15. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

8.2.3.3.1.16. Шкаф сушильный общелабораторного назначения – 1 шт.

8.2.3.3.1.17. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров – 1 шт.

8.2.3.3.1.18. Баня водяная – 1 шт.

8.2.3.3.1.19. Шпатель пластмассовый – 1 шт.

8.2.3.3.1.20. Посуда стеклянная (в том числе темного стекла) для отбора проб и хранения растворов вместимостью 0,05; 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 дм³.

8.2.3.3.1.21. Холодильник бытовой.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 8.2.3.3.1.

8.2.3.3.2. Реактивы и материалы

8.2.3.3.2.1. Натрий азотистокислый (нитрит натрия) по ГОСТ 4197-74, х.ч. (при отсутствии ГСО).

8.2.3.3.2.2. Реактив Грисса по ТУ 6-09-3569-74, ч.д.а. или кислота сульфаниловая по ГОСТ 5821-78, ч.д.а. и 1-нафтиламин, ч.д.а.

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

8.2.3.3.2.4. Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч.

8.2.3.3.2.5. Квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329-77, ч.д.а.

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

8.2.3.3.2.7. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

8.2.3.3.2.8. Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-86.

8.2.3.3.2.9. Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 8.2.3.3.2.

8.2.3.4. Метод измерения

Выполнение измерений массовой концентрации нитритного азота фотометрическим методом основано на способности первичных ароматических аминов, в частности сульфаниловой кислоты, давать в присутствии азотистой кислоты диазосоединение, которое, вступая в реакцию азосочетания с 1-нафтиламином, образует интенсивно окрашенный азокраситель. Максимум оптической плотности в спектре азокрасителя наблюдается при 520 нм.

8.2.3.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

8.2.3.5.2. См. 4.3.2.5.2.

8.2.3.5.3. См. 4.2.2.5.3.

8.2.3.5.4. См. 5.2.2.5.4.

8.2.3.5.5. См. 5.2.2.5.5.

8.2.3.6. 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 6 мес., освоившие методику.

8.2.3.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

8.2.3.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения нитритного азота производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробу фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в дистиллированной воде. Чистые фильтры хранят в плотно закрытом бьюксе. Допустимо использование бумажных фильтров «синяя лента», промытых дистиллированной водой. При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата следует отбросить. Пробы помещают в стеклянную или полиэтиленовую посуду с плотно закрывающейся пробкой. Объем пробы не менее 100 см³.

Нитриты являются весьма неустойчивым соединением, поэтому анализ нужно провести в течение двух часов после отбора пробы. Допускается хранение проб в течение суток при охлаждении до 3-5 °С. Использование каких-либо консервантов при этом не является эффективным. Более длительное хранение возможно при замораживании пробы.

8.2.3.9. Подготовка к выполнению измерений

8.2.3.9.1. Приготовление растворов и реактивов

8.2.3.9.1.1. Раствор реактива Грисса

8.2.3.9.1.1.1. Приготовление из готового препарата

В бюксе взвешивают 10 г сухого, растертого в ступке до однородной массы реактива Грисса и растворяют его в 100 см³ 12 %-ного раствора уксусной кислоты. Раствор фильтруют через бумажный фильтр «белая лента». Хранят в склянке из темного стекла с притертой или полиэтиленовой пробкой в холодильнике не более недели. При комнатной температуре допустимо хранение не более 2 сут.

8.2.3.9.1.1.2. Приготовление из 1-нафтиламина и сульфаниловой кислоты

Раствор сульфаниловой кислоты. Взвешивают 2,0 г сульфаниловой кислоты и растворяют её в 300 см³ 12 %-ного раствора уксусной кислоты. Для ускорения растворения смесь можно слегка подогреть в горячей воде. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев при хранении в темном месте.

Раствор 1-нафтиламина. В бюксе взвешивают 0,1 г 1-нафтиламина, растворяют его в нескольких каплях ледяной уксусной кислоты, добавляют 150 см³ 12 %-ного раствора уксусной кислоты и перемешивают. Раствор фильтруют и хранят в темной склянке в прохладном месте не более 1 мес.

Раствор реактива Грисса готовят, смешивая равные объемы растворов сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина. Раствор используют в день приготовления.

8.2.3.9.1.2. Раствор уксусной кислоты, 12 %-ный

К 440 см³ дистиллированной воды приливают 60 см³ ледяной уксусной кислоты и перемешивают. Хранят в склянке с притертой пробкой.

8.2.3.9.2. Приготовление градуировочных растворов

8.2.3.9.2.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО с концентрацией нитрит-иона 1,00 мг/см³ (0,3045 мг/см³ нитритного азота).

Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. С помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 см³ отбирают 4,1 см³ образца и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитритного азота в градуировочном растворе составляет 25,0 мг/дм³ (если концентрация нитрит-ионов в ГСО не равна точно 1,00 мг/см³, рассчитывают массо-

вую концентрацию нитритного азота в градуировочном растворе № 1 соответственно концентрации конкретного образца, либо пересчитывают объем стандартного образца, который необходимо отобрать, чтобы получить раствор с концентрацией нитритного азота 25,0 мг/дм³).

Градуировочный раствор № 1 следует хранить в холодильнике в плотно закрытой склянке из темного стекла не более 5 сут.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают 10,0 см³ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация нитритного азота в градуировочном растворе № 2 составляет 2,50 мг/дм³. Раствор хранению не подлежит.

8.2.3.9.2.2. При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочных растворов использовать аттестованные растворы, приготовленные из нитрита натрия. Методика приготовления аттестованных растворов приведена в приложении Д.

8.2.3.9.3. Установление градуировочных зависимостей

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 100 см³ с помощью градуированных пипеток вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³ приливают 0; 0,4; 0,8; 1,6; 2,4; 3,2; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см³ градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией нитритного азота 2,50 мг/дм³.

Объемы растворов доводят до меток на колбах дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитритного азота в полученных растворах составит соответственно 0; 0,010; 0,020; 0,040; 0,060; 0,080; 0,100; 0,150; 0,200; 0,250 мг/дм³.

Мерным цилиндром вместимостью 25 см³ отбирают дважды по 25 см³ каждого из приготовленных растворов, помещают их в сухие конические колбы вместимостью 50 см³, приливают 1,5 см³ раствора реактива Грисса и тщательно перемешивают. Через 40 мин измеряют оптическую плотность каждого из полученных растворов при длине волны 520 нм на фотометрах с непрерывной разверткой спектра или 540 нм на фотометрах, снабженных светофильтрами.

Образцы с концентрацией нитритного азота от 0,010 до 0,080 мг/дм³ измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см, образцы с концентрацией от 0,080 до 0,250 мг/дм³ – в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта измеряют в обеих кюве-

тах. Среднее значение оптической плотности холостого опыта вычитают из усредненной оптической плотности растворов, содержащих нитриты.

Градуировочные зависимости оптической плотности от массовой концентрации нитритного азота для каждого из диапазонов измерений рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочные зависимости устанавливают при использовании новой партии реактива Грисса и при замене измерительного прибора.

8.2.3.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

См. 2.5.3.

8.2.3.10. Выполнение измерений

8.2.3.10.1. Мерным цилиндром вместимостью 25 см³ отбирают две аликвоты по 25 см³ профильтрованной анализируемой воды, помещают их в сухие конические колбы вместимостью 50 см³, добавляют по 1,5 см³ раствора реактива Грисса и тщательно перемешивают. Через 40 мин измеряют оптическую плотность полученных растворов при длине волны 520 нм на фотометрах с непрерывной разверткой спектра или 540 нм на фотометрах, снабженных светофильтрами, относительно дистиллированной воды в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см или 5 см в зависимости от содержания нитритов. Окраска полученных растворов устойчива не более 2 ч.

Если измеренное значение оптической плотности пробы превышает таковое для последней точки градуировочной зависимости для кюветы с толщиной поглощающего слоя 5 см, то проводят измерение оптической плотности в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. Если же полученное значение оптической плотности превышает значение таковой для последней точки в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см, то проводят повторное измерение после разбавления пробы. Для разбавления отбирают аликвоту от 5,0 до 50,0 см³ исходной воды пипеткой с одной отметкой, помещают аликвоту в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Отбираемую для разбавления аликвоту следует выбирать таким образом, чтобы массовая концентрация нитритного азота в пробе после разбавления находилась в пределах от 0,100 до 0,250 мг/дм³.

Одновременно с пробами выполняют холостой опыт, используя дважды по 25 см³ дистиллированной воды.

8.2.3.10.2. Если анализируемая проба окрашена или слегка мутная, то отдельно проводят измерение ее собственной оптической плотности, добавив к 25 см³ пробы 1,5 см³ раствора сульфаниловой кислоты.

При значительной цветности анализируемой воды целесообразно устранение ее обработкой пробы суспензией гидроксида алюминия (приготовление суспензии описано в приложении Ж).

В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 100-120 см³ анализируемой воды, приливают 3-4 см³ суспензии гидроксида алюминия и встряхивают до обесцвечивания жидкости. Дают пробе отстояться несколько минут и фильтруют через бумажный фильтр "белая лента", промытый дистиллированной водой. Первую порцию фильтрата следует отбросить.

8.2.3.10.3. Определению мешают сильные восстановители, а также некоторые металлы: висмут (III), ртуть (II), сурьма (III), золото (III), серебро (I), хлорплатинаты, метаванадаты в высоких концентрациях, как правило, не встречающихся в природных или очищенных сточных водах.

Мешающее влияние может оказывать значительное количество железа (III), а также меди (II), вызывающей каталитическое разложение азокрасителя. Однако при соблюдении условий выполнения измерений, регламентированных методикой, их мешающим влиянием на практике можно пренебречь.

Наиболее существенное влияние оказывает активный хлор или хлорамин (более 0,05 мг/дм³). При высокой концентрации нитритов уменьшить влияние указанных веществ можно разбавлением.

8.2.3.11. Вычисление и оформление результатов измерений

8.2.3.11.1. Вычисляют значение оптической плотности A_x , соответствующее концентрации нитритного азота в пробе по формуле

$$A_x = A - A_1 - A_2, \quad (8.1)$$

где A – значение оптической плотности анализируемой пробы воды, полученное в ходе определения;

A_1 – значение собственной оптической плотности пробы, к которой добавлен только раствор сульфаниловой кислоты;

A_2 – среднее значение оптической плотности холостой пробы.

8.2.3.11.2. По соответствующей градуировочной зависимости находят массовую концентрацию нитритного азота в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, согласно полученному значению оптической плотности A_x .

Если измерение проводилось после разбавления исходной пробы, то концентрацию нитритного азота в исходной пробе воды рассчитывают по формуле

$$X = C \cdot \eta, \quad (8.2)$$

где C – массовая концентрация нитритного азота, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³;

η – степень разбавления исходной пробы воды.

Если для устранения цветности использовали суспензию гидроксида алюминия, то в полученный результат следует ввести поправку на разбавление – умножить результат на коэффициент 1,03.

8.2.3.11.3. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (8.3)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \cdot \sigma_r$), мг/дм³; при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 8.2.3.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристик погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации нитритного азота (таблица 8.1), мг/дм³.

8.2.3.11.4. См. 2.4.2.2.2.

8.2.3.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

8.2.3.12.1. Общие положения

8.2.3.12.1.1. 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 повторяемо-

сти, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

8.2.3.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

8.2.3.12.2. *Алгоритм оперативного контроля повторяемости*
См. 2.5.2.1.

8.2.3.12.3. *Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок*
См. 2.5.2.5.

8.2.3.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

8.2.4. РД 52.24.518. Массовая концентрация нитритов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлоридом

8.2.4.1. Область применения

8.2.4.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации (далее – методика) нитритов в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,005 до 0,300 мг/дм³ в пересчете на азот (далее – нитритного азота) фотометрическим методом. При анализе проб воды с массовой концентрацией нитритного азота, превышающей 0,300 мг/дм³, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

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

8.2.4.2. Приписанные характеристики погрешности измерений

8.2.4.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 8.2.

Таблица 8.2

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации нитритного азота 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) $\pm\Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
От 0,005 до 0,300 включ.	$0,0001+0,0019 \cdot X$	$0,0005+0,0081 \cdot X$	$0,0003+0,014 \cdot X$	$0,0010+0,021 \cdot X$

При выполнении измерений массовой концентрации нитритного азота свыше 0,300 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения массовой концентрации нитритного азота в исходной пробе $\pm\Delta$, мг/дм³, находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (8.4)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации нитритного азота в разбавленной пробе, рассчитанный по уравнению таблицы 8.2;

η – степень разбавления.

Предел обнаружения нитритного азота фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлоридом равен 0,001 мг/дм³.

8.2.4.2.2. См. 4.2.2.2.2.

8.2.4.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

8.2.4.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

8.2.4.3.1.1. Фотометр или спектрофотометр любого типа, обеспечивающий измерение оптической плотности в диапазоне длин волн от 500 до 600 нм, (КФК-2, КФК-2мп, КФК-3, СФ-46, СФ-56 и др.).

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

8.2.4.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 и 500 г.

8.2.4.3.1.4. Государственный стандартный образец состава водных растворов нитрит-ионов ГСО 7479-98 (далее – ГСО).

8.2.4.3.1.5. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 3 шт.; 100 см³ – 10 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 1 шт.

8.2.4.3.1.6. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 4 шт.; 2 см³ – 2 шт.; 5 см³ – 3 шт.; 10 см³ – 1 шт.

8.2.4.3.1.7. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 2 шт.; 20 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 1 шт.

8.2.4.3.1.8. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 2 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

8.2.4.3.1.9. Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 10-15 шт.; 250 см³ – 1 шт.

8.2.4.3.1.10. Стаканы тип В, исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 см³ – 1 шт.; 600 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

8.2.4.3.1.11. Пробирки градуированные, исполнения 1 (конические) по ГОСТ 1770-74 – 2 шт.

8.2.4.3.1.12. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

8.2.4.3.1.13. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм – 2 шт.

8.2.4.3.1.14. Экси́катор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

8.2.4.3.1.15. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

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

8.2.4.3.1.17. Шпатель пластмассовый.

8.2.4.3.1.18. Посуда стеклянная (в том числе темного стекла) для отбора проб и хранения растворов вместимостью 0,05; 0,1; 0,25; 0,5 дм³.

8.2.4.3.1.19. Холодильник бытовой.

8.2.4.3.1.20. Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 8.2.4.3.1.

8.2.4.3.2. Реактивы и материалы

8.2.4.3.2.1. Натрий азотистокислый (нитрит натрия) по ГОСТ 4197-74, х.ч. или ч.д.а. (при отсутствии ГСО).

8.2.4.3.2.2. N-(1-Нафтил)этилендиамин дигидрохлорид (N-(1-нафтил)этилен-диаммоний двухлористый) $C_{10}H_7NHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$ по ТУ 6-09-15-420-80, ч.

8.2.4.3.2.3. Сульфаниламид (стрептоцид), ч.

8.2.4.3.2.4. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

8.2.4.3.2.5. Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч.

8.2.4.3.2.6. Квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329-77, ч.д.а.

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

8.2.4.3.2.8. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

8.2.4.3.2.9. Универсальная индикаторная бумага (рН 1-10) по ТУ 6-09-1181-76.

8.2.4.3.2.10. Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-86.

8.2.4.3.2.11. Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 8.2.4.3.2.

8.2.4.4. Метод измерения

Выполнение измерений массовой концентрации нитритного азота фотометрическим методом основано на способности первичных ароматических аминов, в частности сульфаниламида, давать в присутствии азотистой кислоты диазосоединение, которое, вступая в реакцию азосочетания с N-(1-нафтил)этилендиамином, образует интенсивно окрашенный азокраситель. Максимум оптической плотности в спектре азокрасителя наблюдается при 543 нм.

8.2.4.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

8.2.4.5.1. См. 8.2.3.5.1.

8.2.4.5.2. См. 4.3.2.5.2.

8.2.4.5.3. См. 4.2.2.5.3.

8.2.4.5.4. См. 8.2.3.5.4.

8.2.4.5.5. См. 8.2.3.5.5.

8.2.4.6. Требования к квалификации операторов

См. 8.2.3.6.

8.2.4.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

8.2.4.8. Отбор и хранение проб

См. 8.2.3.8.

8.2.4.9. Подготовка к выполнению измерений

8.2.4.9.1. Приготовление растворов и реактивов

8.2.4.9.1.1. Раствор N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида

Взвешивают 0,5 г N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида и растворяют его в 0,5 дм³ дистиллированной воды. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев при хранении в темной склянке в холодильнике.

8.2.4.9.1.2. Раствор сульфаниламида

Взвешивают 5,0 г сульфаниламида, переносят его в мерную колбу вместимостью 500 см³, добавляют 300 см³ дистиллированной воды и 50 см³ концентрированной соляной кислоты. После растворения и охлаждения общий объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев при хранении в темной склянке в прохладном месте.

8.2.4.9.1.3. Раствор соляной кислоты, 1:1

К 50 см³ дистиллированной воды прибавляют 50 см³ концентрированной соляной кислоты и перемешивают.

8.2.4.9.2. Приготовление градуировочных растворов

8.2.4.9.2.1. См. 8.2.3.9.2.1.

8.2.4.9.2.2. Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают $10,0\text{ см}^3$ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация нитритного азота в градуировочном растворе № 2 составляет $5,00\text{ мг/дм}^3$. Раствор хранению не подлежит.

Для приготовления градуировочного раствора № 3 пипеткой с одной отметкой отбирают $10,0\text{ см}^3$ градуировочного раствора № 2, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация нитритного азота в градуировочном растворе № 3 составляет $1,00\text{ мг/дм}^3$. Раствор хранению не подлежит.

8.2.4.9.2.3. См. 8.2.3.9.2.2.

8.2.4.9.3. Установление градуировочных зависимостей

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 100 см^3 с помощью градуированных пипеток вместимостью 1, 2, 5 и 10 см^3 приливают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 градуировочного раствора № 3 с массовой концентрацией нитритного азота $1,00\text{ мг/дм}^3$ и 1,6; 2,0; 3,0; 4,0 и $6,0\text{ см}^3$ градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией нитритного азота $5,00\text{ мг/дм}^3$.

Объемы растворов доводят до меток на колбах дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитритного азота в полученных растворах составит, соответственно, 0; 0,005; 0,010; 0,020; 0,050; 0,080; 0,100; 0,150; 0,200; $0,300\text{ мг/дм}^3$.

Мерным цилиндром вместимостью 25 см^3 отбирают дважды по 25 см^3 каждого из приготовленных растворов, помещают их в сухие конические колбы вместимостью 50 см^3 , приливают 1 см^3 раствора сульфаниламида и тщательно перемешивают. Через 5 мин прибавляют 1 см^3 раствора N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида и тщательно перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность каждого из полученных растворов при длине волны 543 нм на спектрофотометре (фотометре) с непрерывной разверткой спектра или 540 нм на фотометре, снабженном светофильтрами.

Образцы с концентрацией нитритного азота от 0,005 до 0,080 мг/дм^3 измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см, образцы с концентрацией от 0,080 до $0,300\text{ мг/дм}^3$ – в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта измеряют в обеих кюветах. Среднее значение оптической плотности холостого опыта вычитают

из усредненной оптической плотности растворов, содержащих нитриты.

Градуировочные зависимости оптической плотности от массовой концентрации нитритного азота для каждого из диапазонов измерений рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочные зависимости устанавливают при использовании новой партии реактивов сульфаниламида и N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида и при замене измерительного прибора.

8.2.4.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

8.2.4.9.4.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед выполнением измерений массовой концентрации нитритного азота в серии проб.

8.2.4.9.4.2. См. 2.5.3.

8.2.4.10. Выполнение измерений

8.2.4.10.1. Мерным цилиндром вместимостью 25 см³ отбирают две аликвоты по 25 см³ профильтрованной анализируемой воды, помещают их в сухие конические колбы вместимостью 50 см³, добавляют 1 см³ раствора сульфаниламида и тщательно перемешивают. Через 5 мин прибавляют 1 см³ раствора N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида и тщательно перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность каждого из полученных растворов при длине волны 543 нм на спектрофотометре (фотометре) с непрерывной разверткой спектра или 540 нм на фотометре, снабженном светофильтрами, относительно дистиллированной воды в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см или 5 см в зависимости от содержания нитритов. Окраска полученных растворов устойчива не более 2 ч.

Если измеренное значение оптической плотности пробы превышает таковое для последней точки градуировочной зависимости для кюветы с толщиной поглощающего слоя 5 см, то проводят измерение оптической плотности в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. Если же полученное значение оптической плотности превышает значение таковой для последней точки в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см, то проводят повторное измерение после разбавления пробы. Для разбавления отбирают аликвоту от 5,0 до 50,0 см³ исходной воды пипеткой с одной отметкой, помещают аликвоту в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной

водой и перемешивают. Отбираемую для разбавления аликвоту следует выбирать таким образом, чтобы массовая концентрация нитритного азота в пробе после разбавления находилась в пределах от 0,100 до 0,300 мг/дм³.

Одновременно с пробами выполняют холостой опыт, используя дважды по 25 см³ дистиллированной воды.

8.2.4.10.2. Если анализируемая проба окрашена или слегка мутная, то отдельно проводят измерение ее собственной оптической плотности, добавив к 25 см³ пробы 1 см³ раствора сульфаниламида. Допускается измерять оптическую плотность пробы после добавления раствора сульфаниламида (до истечения 5 мин), а затем добавить раствор N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида, возвратив всю пробу обратно в коническую колбу.

При значительной цветности анализируемой воды целесообразно устранение ее обработкой пробы суспензией гидроксида алюминия (приготовление суспензии описано в приложении Ж). Для этого в коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 100-120 см³ анализируемой воды, приливают 3-4 см³ суспензии гидроксида алюминия и встряхивают до обесцвечивания жидкости. Дают пробе отстояться несколько минут и фильтруют через бумажный фильтр "белая лента", промытый дистиллированной водой. Первую порцию фильтрата следует отбросить.

8.2.4.10.3. Выполнению измерений могут мешать сильные восстановители, а также некоторые металлы: висмут (III), ртуть (II), сурьма (III), золото (III), серебро (I), хлорплатинаты, метаванадаты в высоких концентрациях, как правило, не встречающихся в природных или очищенных сточных водах.

Мешающее влияние может оказывать значительное количество железа (III), а также меди (II), вызывающей каталитическое разложение азокрасителя. Однако при соблюдении условий выполнения измерений, регламентированных методикой, их мешающим влиянием на практике можно пренебречь.

8.2.4.10.4. На выполнение измерений может оказать влияние высокая щелочность пробы воды (более 10 ммоль/дм³), перед анализом таких проб их следует нейтрализовать до pH 6-7 по универсальной индикаторной бумаге, добавляя по каплям раствор соляной кислоты 1:1.

8.2.4.10.5. Наиболее существенное влияние оказывает активный хлор или хлорамины (более 0,05 мг/дм³). При высокой концентрации

нитритов уменьшить влияние указанных веществ можно разбавлением пробы.

8.2.4.11. Вычисление и оформление результатов измерений

8.2.4.11.1. Вычисляют значение оптической плотности A_x , соответствующее концентрации нитритного азота в пробе, по формуле

$$A_x = A - A_1 - A_2, \quad (8.5)$$

где A – значение оптической плотности анализируемой пробы воды, полученное в ходе выполнения измерений;

A_1 – значение собственной оптической плотности пробы, к которой добавлен только раствор сульфаниламида;

A_2 – среднее значение оптической плотности холостой пробы.

8.2.4.11.2. По соответствующей градуировочной зависимости находят массовую концентрацию нитритного азота в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, согласно полученному значению оптической плотности A_x .

Если измерение проводилось после разбавления исходной пробы, то концентрацию нитритного азота в исходной пробе воды рассчитывают по формуле

$$X = C \cdot \eta, \quad (8.6)$$

где C – массовая концентрация нитритного азота, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³;

η – степень разбавления исходной пробы воды.

Если для устранения цветности использовали суспензию гидроксида алюминия, то в полученный результат следует ввести поправку на разбавление – умножить результат на коэффициент 1,03.

8.2.4.11.3. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (8.7)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \cdot \sigma_r$), мг/дм³; при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 8.2.4.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристик погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации нитритного азота (таблица 8.2), мг/дм³.

8.2.4.11.4. См. 2.4.2.2.2.

8.2.4.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

8.2.4.12.1. Общие положения

8.2.4.12.1.1. 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).

8.2.4.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

8.2.4.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости
См. 2.5.2.1.

8.2.4.12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок
См. 2.5.2.5.

8.2.4.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

8.2.5. РД 52.24.380. Массовая концентрация нитратов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с реактивом Грисса после восстановления в кадмиевом редуторе

8.2.5.1. Область применения

8.2.5.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентра-

ции нитратов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом в диапазоне от 0,010 до 0,300 мг/дм³ в пересчете на азот (далее – нитратного азота). При анализе проб воды с массовой концентрацией нитратного азота, превышающей 0,300 мг/дм³, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы водой, не содержащей нитратов.

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

8.2.5.2. Приписанные характеристики погрешности измерений

8.2.5.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 8.3.

Таблица 8.3

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации нитратного азота 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) $\pm\Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
От 0,010 до 0,080 включ.	$0,001+0,08 \cdot X$	$0,002+0,12 \cdot X$	$0,001+0,20 \cdot X$	$0,004+0,24 \cdot X$
Св. 0,080 до 0,30 включ.	$0,002+0,08 \cdot X$	$0,003+0,11 \cdot X$	$0,001+0,05 \cdot X$	$0,006+0,24 \cdot X$

При выполнении измерений нитратного азота в пробах с массовой концентрацией свыше 0,300 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения концентрации нитратного азота в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения нитратного азота фотометрическим методом с реактивом Грисса равен 0,005 мг/дм³.

8.2.5.2.2. См. 4.2.2.2.2.

8.2.5.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

8.2.5.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

8.2.5.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшими пределами взвешивания 200 г и 500 г.

8.2.5.3.1.4. Государственный стандартный образец состава водных растворов нитрат-ионов ГСО 7258-96 (далее – ГСО).

8.2.5.3.1.5. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 4 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

8.2.5.3.1.6. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 2 см³ – 3 шт.; 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.

8.2.5.3.1.7. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 20 или 25 см³ – 1 шт.

8.2.5.3.1.8. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 3 шт.; 100 см³ – 3 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

8.2.5.3.1.9. Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 10-15 шт.; 500 см³ – 1 шт.

8.2.5.3.1.10. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 150 см³ – 4 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 600 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

8.2.5.3.1.11. Редуктор (рисунок 8.5).

8.2.5.3.1.12. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

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

8.2.5.3.1.14. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

8.2.5.3.1.15. Ступка № 3 или № 4 по ГОСТ 9147-80.

8.2.5.3.1.16. Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

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

8.2.5.3.1.18. Шпатель пластмассовый.

8.2.5.3.1.19. Промывалка.

8.2.5.3.1.20. Посуда стеклянная (в том числе темного стекла) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 дм³.

8.2.5.3.1.21. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб вместимостью 0,25 дм³.

8.2.5.3.1.22. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

8.2.5.3.1.23. Холодильник бытовой.

8.2.5.3.1.24. Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 8.2.5.3.1.

8.2.5.3.2. Реактивы и материалы

8.2.5.3.2.1. Калий азотнокислый (нитрат калия) по ГОСТ 4217-77, х.ч.

8.2.5.3.2.2. Аммоний хлористый (хлорид аммония) по ГОСТ 3773-72, ч.д.а.

8.2.5.3.2.3. Реактив Грисса по ТУ 6-09-3569-74, ч.д.а., или кислота сульфаниловая по ГОСТ 5821-78, ч.д.а. и 1-нафтиламин, ч.д.а.

8.2.5.3.2.4. Натрий азотистокислый (нитрит натрия) по ГОСТ 4197-74, х.ч.

8.2.5.3.2.5. Кислота уксусная по ГОСТ 61-75, х.ч.

8.2.5.3.2.6. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

8.2.5.3.2.7. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, ч.д.а.

8.2.5.3.2.8. Квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329-77, ч.д.а.

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

8.2.5.3.2.10. Барий хлорид 2-водный по ГОСТ 4108-72, ч.д.а.

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

8.2.5.3.2.12. Кальций хлористый обезвоженный (гранулы) по ТУ 6-09-4711-81, ч.

8.2.5.3.2.13. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

8.2.5.3.2.14. Вода бидистиллированная или деионированная.

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

8.2.5.3.2.16. Фильтры мембранные "Владипор МФАС-ОС-2", 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

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

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 8.2.5.3.2.

8.2.5.3.3. *Дополнительное оборудование и реактивы для получения кадмия металлического омедненного*

8.2.5.3.3.1. Источник постоянного тока (выпрямитель) любого типа, позволяющий получить напряжение на ячейке 3 В при величине тока не менее 2 А.

8.2.5.3.3.2. Вольтметр постоянного тока по ГОСТ 8711-93, позволяющий измерить напряжение 3 В.

8.2.5.3.3.3. Амперметр постоянного тока по ГОСТ 8711-93, позволяющий измерить ток 1-2 А.

8.2.5.3.3.4. Печь муфельная по ТУ 79 РСФСР 337-72.

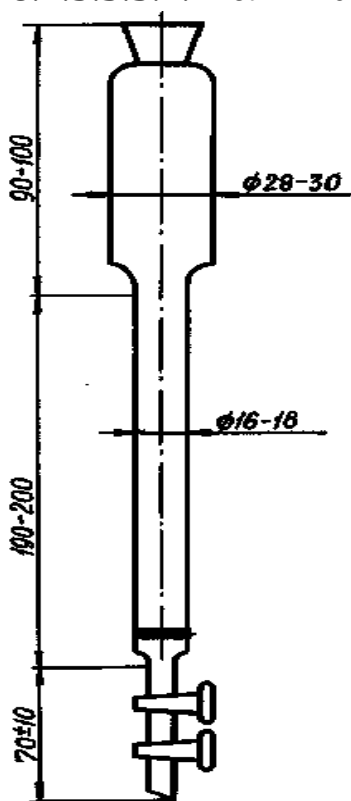
8.2.5.3.3.5. Сосуд типа СЦ или СП или стакан Н исполнения 1, 2 диаметром не менее 17 см вместимостью 4-6 дм³ по ГОСТ 25336-82.

8.2.5.3.3.6. Свинцовая или кадмиевая пластинка площадью 80-100 см².

8.2.5.3.3.7. Кадмий в палочках, ч. или ч.д.а.; или кадмий гранулированный, ч. или ч.д.а., сплавленный в виде палочки по ТУ 6-09-5434-88.

8.2.5.3.3.8. Кадмий сернокислый (сульфат кадмия) по ГОСТ 4456-75, ч.д.а.

8.2.5.3.3.9. Медь сернокислая, 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165-78, ч.д.а.



(размеры даны в миллиметрах)

Рис. 8.5. Редуктор

8.2.5.4. Метод измерения

Выполнение измерений массовой концентрации нитратов фотометрическим методом основано на восстановлении нитратов металлическим кадмием до нитритов с последующим определением образующихся нитритов по цветной реакции с реактивом Грисса. Максимум оптической плотности в спектре получающегося при этом азокрасителя наблюдается при 520 нм.

Эффективность кадмия как восстановителя значительно возрастает, если он предварительно обработан раствором соли меди. Восстановленная при этом медь оседает на поверхности кадмия, образуя с ним гальваническую пару. Степень восстановления нитратов зависит от pH раствора и максимальна она в слабощелочной среде.

8.2.5.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

8.2.5.5.2. См. 4.3.2.5.2.

8.2.5.5.3. См. 4.2.2.5.3.

8.2.5.5.4. Работу по получению и омеднению металлического кадмия следует проводить в резиновых перчатках.

8.2.5.5.5. См. 5.2.2.5.4.

8.2.5.5.6. См. 5.2.2.5.5.

8.2.5.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим и средним профессиональным образованием, освоившие методику.

8.2.5.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

8.2.5.8. Отбор и хранение проб

8.2.5.8.1. Отбор проб для определения нитратов производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для

отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробу фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный двукратным кипячением в дистиллированной воде. Чистые фильтры хранят в плотно закрытом бюксе. При отсутствии мембранных допустимо использовать бумажные фильтры "синяя лента", промытые дистиллированной водой. При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата следует отбросить. Пробы помещают в стеклянную или полиэтиленовую посуду с плотно закрывающейся пробкой. Объем отбираемой пробы не менее 250 см³.

8.2.5.8.2. Нитраты относятся к биохимически нестойким компонентам, поэтому анализ должен быть проведен в день отбора пробы. При охлаждении до 3-5 °С допускается хранение проб в течение 3 сут. При консервировании пробы серной кислотой из расчета 0,5 см³ кислоты на 250 см³ пробы допустимо хранение в течение 10 сут. при 3-5 °С и в течение 3 сут. при комнатной температуре. Перед выполнением измерений законсервированную кислотой пробу следует нейтрализовать 10 %-ным раствором гидроксида натрия. Более длительное хранение проб возможно при их замораживании.

8.2.5.9. Подготовка к выполнению измерений

8.2.5.9.1. Приготовление растворов и реактивов

8.2.5.9.1.1. Раствор хлорида аммония, 5 г/дм³

5 г хлорида аммония растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды. Раствор устойчив в течение 6 мес.

8.2.5.9.1.2. Раствор реактива Грисса

См. 8.2.3.9.1.1.

8.2.5.9.1.3. Раствор уксусной кислоты, 12 %-ный

См. 8.2.3.9.1.2.

8.2.5.9.1.4. Раствор соляной кислоты, 0,05 моль/дм³

4,4 см³ концентрированной соляной кислоты приливают к 1 дм³ дистиллированной воды и перемешивают.

8.2.5.9.1.5. Раствор серной кислоты, 1:1

50 см³ концентрированной серной кислоты осторожно при перемешивании приливают к 50 см³ дистиллированной воды, помещенной в термостойкий стакан.

8.2.5.9.1.6. Раствор гидроксида натрия, 10 %-ный

20 г гидроксида натрия растворяют в 180 см³ дистиллированной воды. При хранении в полиэтиленовой посуде раствор устойчив.

8.2.5.9.1.7. Кадмий металлический омедненный

Кадмий металлический омедненный получают в соответствии с приложением У.

8.2.5.9.2. Подготовка кадмиевого редуктора

8.2.5.9.2.1. Омедненный кадмий переносят в редуктор, заполненный дистиллированной водой, следя за тем, чтобы он равномерно распределялся по колонке, без пустот и воздушных пузырьков. После заполнения редуктора омедненным кадмием необходимо пропустить через редуктор 1,0-2,0 дм³ стабилизирующего раствора с концентрацией нитратного азота 0,20 мг/дм³. Для его приготовления в мерную колбу вместимостью 1000 см³ помещают 0,8 см³ раствора нитрата калия с концентрацией нитратного азота 250 мг/дм³ (методика приготовления приведена в приложении Д), добавляют 20 см³ раствора хлорида аммония, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

8.2.5.9.2.2. Для каждого вновь подготовленного редуктора следует установить оптимальную скорость пропускания пробы. Для этого берут по 100 см³ стабилизирующего раствора и пропускают его через редуктор с различной скоростью (в интервале от 8 до 14 см³/мин). Первые 60-65 см³ раствора, прошедшего через редуктор, отбрасывают, последующие 25 см³ отбирают в коническую колбу, добавляют 1,5 см³ реактива Грисса и через 40 мин измеряют оптическую плотность. Оптимальной является скорость, при которой оптическая плотность раствора максимальна.

8.2.5.9.2.3. Для определения степени восстановления редуктора следует сравнить оптическую плотность стабилизирующего раствора, полученного при пропускании его через редуктор с оптимальной скоростью, с оптической плотностью раствора с концентрацией нитритного азота 0,20 мг/дм³, к 25 см³ которого добавлено 0,5 см³ хлорида аммония и 1,5 см³ реактива Грисса. При необходимости следует провести определение холостой пробы и ввести поправку на содержание нитратного азота в дистиллированной воде.

Степень восстановления равна $A_{\text{NO}_3} / A_{\text{NO}_2} \cdot 100$, где A_{NO_3} и A_{NO_2} – оптические плотности растворов нитрата и нитрита, за вычетом оптической плотности холостой пробы. Удовлетворительным считается редуктор, для которого степень восстановления превышает 90 % (допустимо использовать редуктор со степенью восстановления не менее 80 %).

При падении степени восстановления редуктора следует кадмий из колонки перенести в стакан и промыть 300 см³ раствора соляной

кислоты с концентрацией $0,05 \text{ моль/дм}^3$, затем отмыть кадмий от мелких частиц дистиллированной водой. Промывание кадмия следует проводить до тех пор, пока вода над ним после взбалтывания не останется совершенно прозрачной.

Отмытый кадмий загружают в редуктор и вновь проверяют степень восстановления. Если указанная процедура не приведет к повышению степени восстановления, колонку следует заполнить свежей порцией омедненного кадмия.

Продолжительность работы кадмиевого редуктора зависит от состава анализируемой воды и может достигать 1-2 сотен проб.

8.2.5.9.3. Приготовление градуировочных растворов

8.2.5.9.3.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО с концентрацией нитрат-иона $1,00 \text{ мг/см}^3$ ($0,2259 \text{ мг/см}^3$ нитратного азота).

Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. С помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 см^3 отбирают $4,45 \text{ см}^3$ образца и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 . Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитратного азота в градуировочном растворе составляет $10,05 \text{ мг/дм}^3$ (если концентрация нитрат-ионов в ГСО не равна точно $1,00 \text{ мг/см}^3$, рассчитывают массовую концентрацию нитратного азота в градуировочном растворе № 1 соответственно концентрации конкретного образца, либо пересчитывают объем стандартного образца, который необходимо отобрать, чтобы получить раствор с концентрацией нитратного азота $10,0 \text{ мг/дм}^3$).

Градуировочный раствор № 1 следует хранить в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 5 сут.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают $25,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация нитратного азота в градуировочном растворе № 2 составляет $2,51 \text{ мг/дм}^3$.

Градуировочный раствор № 2 следует хранить в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 2 сут.

8.2.5.9.3.2. При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочных растворов использовать аттестованные растворы нитратов, приготовленные из нитрата калия (см. приложение Д).

8.2.5.9.4. Установление градуировочных зависимостей

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 100 см³ с помощью градуированных пипеток вместимостью 2 и 5 см³ приливают 0; 0,4; 0,8; 1,6; 2,4; 3,2 см³ градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией нитратного азота 2,51 мг/дм³ и 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 см³ градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией нитратного азота 10,05 мг/дм³. Объемы растворов доводят до меток на колбах дистиллированной водой. Массовая концентрация нитратного азота в полученных растворах составит соответственно 0; 0,010; 0,020; 0,040; 0,060; 0,080; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30 мг/дм³.

К каждому раствору в мерной колбе приливают по 2 см³ раствора хлорида аммония, перемешивают и выполняют измерения, как описано в разделе 8.2.5.10.

Оптическую плотность образцов с концентрацией нитратного азота от 0,010 до 0,080 мг/дм³ измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см, образцов с концентрацией от 0,080 до 0,30 мг/дм³ – в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта измеряют в обеих кюветах. Значение оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности градуировочных образцов.

Градуировочные зависимости оптической плотности от массовой концентрации нитратного азота для каждого из диапазонов измерений рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при использовании новой партии реактива Грисса и при замене измерительного прибора или редуктора, но не реже 1 раза в квартал.

8.2.5.9.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

См. 2.5.3.

8.2.5.10. Выполнение измерений

8.2.5.10.1. Мерным цилиндром вместимостью 100 см³ отбирают отфильтрованную анализируемую воду, помещают ее в сухой стакан вместимостью 150 см³, добавляют 2 см³ раствора хлорида аммония, перемешивают и пропускают через кадмиевый редуктор с оптимальной скоростью, добавляя пробу порциями объемом 20-30 см³. Первые 60-65 см³ пробы, прошедшие через редуктор, отбрасывают. Следую-

шую порцию раствора объемом 25 см^3 отбирают в мерный цилиндр вместимостью 25 см^3 . Цилиндр предварительно ополаскивают тем же раствором.

Из цилиндра пробу переносят в сухую коническую колбу вместимостью 50 см^3 , немедленно добавляют $1,5\text{ см}^3$ раствора реактива Грисса и тщательно перемешивают. Через 40 мин измеряют оптическую плотность пробы при длине волны 520 нм на спектрофотометрах или фотометрах с непрерывной разверткой спектра (на фотометрах, снабженных светофильтрами – при 540 нм) относительно дистиллированной воды в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см или 5 см в зависимости от концентрации нитратного азота. Окраска полученных растворов устойчива не более 2 ч.

Если измеренное значение оптической плотности пробы превышает таковое для последней точки градуировочной зависимости для кюветы с толщиной поглощающего слоя 5 см, то проводят измерение оптической плотности в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. Если же полученное значение оптической плотности превышает значение таковой для последней точки в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см, то проводят повторное измерение после разбавления пробы. Для разбавления отбирают аликвоту от $5,0\text{ см}^3$ до $50,0\text{ см}^3$ исходной пробы воды пипеткой с одной отметкой, помещают ее в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят до метки дистиллированной водой, добавляют 2 см^3 раствора хлорида аммония и перемешивают. Отбираемую для разбавления аликвоту следует выбирать таким образом, чтобы массовая концентрация нитратного азота в пробе после разбавления находилась в пределах от 0,100 до 0,300 мг/дм³.

8.2.5.10.2. Одновременно с пробами выполняют холостой опыт. Если в пробах нитриты отсутствуют, в качестве холостого опыта используют 25 см^3 дистиллированной воды (без пропускания через редуктор), к которой приливают $0,5\text{ см}^3$ раствора хлорида аммония и $1,5\text{ см}^3$ раствора реактива Грисса. В том случае, когда нитраты определяются в разбавленной пробе, холостой выполняют со 100 см^3 дистиллированной воды, к которой добавлено 2 см^3 раствора хлорида аммония. После пропускания через редуктор эту воду разбавляют дистиллированной водой в $1/\eta$ раз, где η – степень разбавления анализируемой пробы воды.

Если в пробе присутствуют нитриты, то в качестве холостого опыта используют 25 см^3 анализируемой пробы воды (без пропускания через редуктор), к которой приливают $0,5\text{ см}^3$ раствора хлорида аммония и $1,5\text{ см}^3$ раствора реактива Грисса. Если вода окрашена,

следует выполнить измерение собственной оптической плотности воды, к которой добавлено 0,5 см³ раствора хлорида аммония и 1,5 см³ раствора сульфаниловой кислоты. В том случае, когда выполнение измерений массовой концентрации нитратного азота проводилось после разбавления пробы, холостой опыт выполняют на воде, разбавленной в той же пропорции.

Измерение оптической плотности холостого опыта выполняют в кюветах с той же толщиной поглощающего слоя, что и пробы.

8.2.5.10.3. Выполнению измерений мешают значительные количества гумусовых веществ, т.к. они вступают во взаимодействие с медью и кадмием с образованием комплексных соединений, накапливающихся на поверхности металла и нарушающих нормальную работу редуктора. Поэтому при анализе окрашенных вод необходима предварительная обработка исследуемой пробы суспензией гидроксида алюминия, не содержащей нитратов (приготовление суспензии в соответствии с приложением Ж). Для этого 200-250 см³ анализируемой воды помещают в коническую колбу вместимостью 500 см³, приливают 6-8 см³ суспензии гидроксида алюминия и встряхивают до обесцвечивания жидкости. Дают пробе отстояться несколько минут и фильтруют через бумажный фильтр "белая лента", промытый дистиллированной водой. Первую порцию фильтрата следует отбросить, а из остальной порции отбирают необходимую для анализа аликвоту и проводят определение нитратов, как описано выше.

При достаточно высокой концентрации нитратного азота уменьшить влияние указанных веществ можно разбавлением пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы концентрация нитратного азота после разбавления составляла не менее 0,040 мг/дм³.

После пропускания пробы анализируемой воды с неизвестной массовой концентрацией нитратного азота, либо после пропускания пробы с высокой концентрацией, за которой должна пропускаться проба с низкой концентрацией нитратного азота, редуктор промывают не менее чем 100 см³ дистиллированной воды с добавлением хлорида аммония.

8.2.5.11. Вычисление и оформление результатов измерений

8.2.5.11.1. Рассчитывают оптическую плотность A_x , соответствующую массовой концентрации нитратного азота в анализируемой пробе воды

$$A_x = A - (A_1 - A_2), \quad (8.8)$$

где A – оптическая плотность анализируемой пробы воды;

A_1 – оптическая плотность холостого опыта;

A_2 – собственная оптическая плотность анализируемой воды; если холостой выполнен с использованием дистиллированной или неокрашенной пробы воды, $A_2 = 0$.

8.2.5.11.2. По соответствующей градуировочной зависимости находят массовую концентрацию нитратного азота в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, соответствующую полученному значению оптической плотности A_x .

Если проводилось разбавление исходной пробы воды, то полученный результат умножают на величину $\eta = 100/V$, где V – аликвота пробы, взятая для выполнения измерений, см³.

8.2.5.11.3. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (8.9)$$

где $\pm\Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации нитратного азота, мг/дм³ (таблица 8.3).

8.2.5.11.4. См. 2.4.2.2.2.

8.2.5.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

8.2.5.12.1. Общие положения

8.2.5.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

8.2.5.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

8.2.5.12.2. *Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб*

См. 2.5.2.4.

8.2.5.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

8.2.6. РД 52.24.523. Массовая концентрация нитратов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлоридом после восстановления в кадмиевом редукторе

8.2.6.1. Область применения

8.2.6.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации нитратов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом в диапазоне от 0,005 до 0,800 мг/дм³ в пересчете на азот (далее – нитратного азота). При анализе проб воды с массовой концентрацией нитратного азота, превышающей 0,800 мг/дм³, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы водой, не содержащей нитратов.

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

8.2.6.2. Приписанные характеристики погрешности измерений

8.2.6.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 8.4.

При выполнении измерений нитратного азота в пробах с массовой концентрацией свыше 0,800 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ –

погрешность измерения концентрации нитратного азота в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Таблица 8.4

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации нитратного азота 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) $\pm\Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
От 0,005 до 0,010 включ.	0,001	0,001	0,002	0,003
Св. 0,010 до 0,300 включ.	$0,001+0,0087 \cdot X$	$0,001+0,048 \cdot X$	$0,034 \cdot X$	$0,004+0,077 \cdot X$
Св. 0,300 до 0,800 включ.	$0,001+0,0087 \cdot X$	0,018	$0,034 \cdot X$	$0,004+0,077 \cdot X$

Предел обнаружения нитратного азота фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлоридом равен 0,003 мг/дм³.

8.2.6.2.2. См. 4.2.2.2.2.

8.2.6.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

8.2.6.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

8.2.6.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшими пределами взвешивания 200 г и 500 г.

8.2.6.3.1.4. Государственный стандартный образец состава водных растворов нитрат-ионов ГСО 7258-96 (далее – ГСО).

8.2.6.3.1.5. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 15 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

8.2.6.3.1.6. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 4 шт.; 2 см³ – 3 шт.; 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 1 шт.

8.2.6.3.1.7. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 20 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 1 шт.

8.2.6.3.1.8. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

8.2.6.3.1.9. Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 10-15 шт.; 500 см³ – 1 шт.

8.2.6.3.1.10. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 150 см³ – 5 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 600 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

8.2.6.3.1.11. Редуктор (рисунок 8.5).

8.2.6.3.1.12. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

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

8.2.6.3.1.14. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

8.2.6.3.1.15. Ступка № 3 или № 4 по ГОСТ 9147-80.

8.2.6.3.1.16. Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

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

8.2.6.3.1.18. Шпатель пластмассовый.

8.2.6.3.1.19. Промывалка.

8.2.6.3.1.20. Посуда стеклянная (в том числе темного стекла) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 дм³.

8.2.6.3.1.21. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб вместимостью 0,25 дм³.

8.2.6.3.1.22. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

8.2.6.3.1.23. Холодильник бытовой.

8.2.6.3.1.24. Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 8.2.6.3.1.

8.2.6.3.2. Реактивы и материалы

8.2.6.3.2.1. Калий азотнокислый (нитрат калия) по ГОСТ 4217-77, х.ч.

8.2.6.3.2.2. Аммоний хлористый (хлорид аммония) по ГОСТ 3773-72, ч.д.а.

8.2.6.3.2.3. N-(1-Нафтил)этилендиамина дигидрохлорид (N-(1-нафтил)-этилендиаммоний двухлористый) $C_{10}H_7NHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$ по ТУ 6-09-15-420-80, ч.

8.2.6.3.2.4. Сульфаниламид (п-аминобензолсульфамид), ч.

8.2.6.3.2.5. Натрий азотистокислый (нитрит натрия) по ГОСТ 4197-74, х.ч.

8.2.6.3.2.6. Кислота уксусная по ГОСТ 61-75, х.ч.

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

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

8.2.6.3.2.9. Квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329-77, ч.д.а.

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

8.2.6.3.2.11. Барий хлорид 2-водный по ГОСТ 4108-72, ч.д.а.

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

8.2.6.3.2.13. Кальций хлористый обезвоженный (гранулы) по ТУ 6-09-4711-81, ч.

8.2.6.3.2.14. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

8.2.6.3.2.15. Вода бидистиллированная или деионированная.

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

8.2.6.3.2.17. Фильтры мембранные "Владипор МФАС-ОС-2", 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

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

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 8.2.6.3.2.

8.2.6.3.3. Дополнительное оборудование и реактивы для получения кадмия металлического омедненного

См. 8.2.5.3.3.

8.2.6.4. Метод измерения

Выполнение измерений массовой концентрации нитратов фотометрическим методом основано на восстановлении нитратов металлическим кадмием с последующим определением образующихся нитритов. Первичные ароматические амины, в частности сульфаниламид, в присутствии азотистой кислоты переходит в диазосоединение, которое, вступая в реакцию азосочетания с N-(1-нафтил)этилендиамином, образует интенсивно окрашенный азокраситель. Максимум оптической плотности в спектре азокрасителя наблюдается при 543 нм.

Эффективность кадмия как восстановителя значительно возрастает, если он предварительно обработан раствором соли меди. Восстановленная при этом медь оседает на поверхности кадмия, образуя с ним гальваническую пару. Степень восстановления нитратов зависит от pH раствора и максимальна она в слабощелочной среде.

8.2.6.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

См. 8.2.5.5.

8.2.6.6. Требования к квалификации операторов

См. 8.2.5.6.

8.2.6.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

8.2.6.8. Отбор и хранение проб

См. 8.2.5.8.

8.2.6.9. Подготовка к выполнению измерений

8.2.6.9.1. Приготовление растворов и реактивов

8.2.6.9.1.1. Раствор хлорида аммония, 5 г/дм³

См. 8.2.5.9.1.1.

8.2.6.9.1.2. Раствор N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида

См. 8.2.4.9.1.1.

8.2.6.9.1.3. Раствор сульфаниламида

См. 8.2.4.9.1.2.

8.2.6.9.1.4. Раствор соляной кислоты, 1:1

См. 8.2.4.9.1.3.

8.2.6.9.1.5. Раствор соляной кислоты, 0,05 моль/дм³

См. 8.2.5.9.1.4.

8.2.6.9.1.6. Раствор серной кислоты, 1:1

См. 8.2.5.9.1.5.

8.2.6.9.1.7. Раствор гидроксида натрия, 10 %-ный

См. 8.2.5.9.1.6.

8.2.6.9.1.8. Кадмий металлический омедненный

Кадмий металлический омедненный получают в соответствии с приложением У.

8.2.6.9.2. Подготовка кадмиевого редутора

8.2.6.9.2.1. См. 8.2.5.9.2.1.

8.2.6.9.2.2. Для каждого вновь подготовленного редутора следует установить оптимальную скорость пропускания пробы. Для этого берут по 100 см³ стабилизирующего раствора и пропускают его через редутор с различной скоростью (в интервале от 8 до 14 см³/мин). Первые 60-65 см³ раствора, прошедшего через редутор, отбрасывают, последующие 25 см³ отбирают мерным цилиндром в коническую колбу, добавляют 1 см³ раствора сульфаниламида и тщательно перемешивают. Через 5 мин прибавляют 1 см³ раствора N-(1-нафтил)-этилендиамина дигидрохлорида и тщательно перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно дистиллированной воды при длине волны 543 нм на спектрофотометре (фотометре) с непрерывной разверткой спектра или 540 нм на фотометре, снабженном светофильтрами. Оптимальной является скорость, при которой оптическая плотность раствора максимальна.

8.2.6.9.2.3. См. 8.2.5.9.2.3.

8.2.6.9.3. Приготовление градуировочных растворов

8.2.6.9.3.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО с концентрацией нитрат-иона 1,00 мг/см³ (0,2259 мг/см³ нитратного азота).

Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. С помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 см³ отбирают 4,45 см³ образца и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Объем в колбе доводят до метки дистиллиро-

ванной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитратного азота в градуировочном растворе № 1 составляет 10,05 мг/дм³ (если концентрация нитрат-ионов в ГСО не равна точно 1,00 мг/см³, рассчитывают массовую концентрацию нитратного азота в градуировочном растворе № 1 соответственно концентрации конкретного образца, либо пересчитывают объем стандартного образца, который необходимо отобрать, чтобы получить раствор с концентрацией нитратного азота 10,0 мг/дм³).

Градуировочный раствор № 1 следует хранить в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 5 сут.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают 10,0 см³ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация нитратного азота в градуировочном растворе № 2 составляет 1,00 мг/дм³.

Градуировочный раствор № 2 хранению не подлежит.

8.2.6.9.3.2. См. 8.2.5.9.3.2.

8.2.6.9.4. Установление градуировочных зависимостей

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 100 см³ с помощью градуированных пипеток вместимостью 1, 2 и 5 см³ приливают 0; 0,5; 1,0; 2,0 и 5,0 см³ градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией нитратного азота 1,00 мг/дм³ и 0,8; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 5,0; 6,0 и 8,0 см³ градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией нитратного азота 10,0 мг/дм³. Объемы растворов доводят до меток на колбах дистиллированной водой. Массовая концентрация нитратного азота в полученных образцах составит соответственно 0; 0,005; 0,010; 0,020; 0,050; 0,080; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,50; 0,60 и 0,80 мг/дм³.

К каждому раствору в мерной колбе приливают по 2 см³ раствора хлорида аммония, перемешивают и выполняют измерения, как описано в разделе 8.2.6.10.

Оптическую плотность образцов с концентрацией нитратного азота от 0,005 до 0,080 мг/дм³ измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см, образцов с концентрацией от 0,080 до 0,30 мг/дм³ – в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см, образцы с концентрацией от 0,30 до 0,80 мг/дм³ – в кювете с толщиной поглощающего слоя 0,5 см относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта измеряют во всех кюветах. Значение оптиче-

ской плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности градуировочных образцов.

Градуировочные зависимости оптической плотности от массовой концентрации нитратного азота для каждого из диапазонов измерений рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочные зависимости устанавливают при использовании новых партий N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида, сульфаниламида, замене омедненного кадмия в редукторе или замене измерительного прибора.

8.2.6.9.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

См. 2.5.3.

8.2.6.10. Выполнение измерений

8.2.6.10.1. Мерным цилиндром вместимостью 100 см³ отбирают 100 см³ анализируемой воды, помещают ее в сухой стакан вместимостью 150 см³, добавляют 2 см³ раствора хлорида аммония, перемешивают и пропускают через кадмиевый редуктор с оптимальной скоростью, добавляя пробу порциями объемом 20-30 см³. Первые 60-65 см³ пробы, прошедшие через редуктор, отбрасывают. Следующую порцию раствора объемом 25 см³ отбирают в мерный цилиндр вместимостью 25 см³. Цилиндр предварительно ополаскивают тем же раствором.

Из цилиндра пробу переносят в сухую коническую колбу вместимостью 50 см³, немедленно добавляют 1 см³ раствора сульфаниламида и тщательно перемешивают. Через 5 мин прибавляют 1 см³ раствора N-(1-нафтил)-этилендиамина дигидрохлорида и тщательно перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность каждого из полученных растворов на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 543 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами – при 540 нм) относительно дистиллированной воды в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см, 1 см или 0,5 см в зависимости от концентрации нитратного азота. Окраска полученных растворов устойчива не более 2 ч.

Если полученное значение оптической плотности превышает значение таковой для последней точки в кювете с толщиной поглощающего слоя 0,5 см, то проводят повторное измерение после разбавления пробы. Для разбавления отбирают аликвоту от 5,0 см³ до

50,0 см³ исходной пробы воды пипеткой с одной отметкой, помещают ее в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой, добавляют 2 см³ раствора хлорида аммония и перемешивают. Отбираемую для разбавления аликвоту следует выбирать таким образом, чтобы массовая концентрация нитратного азота в пробе после разбавления находилась в пределах от 0,20 до 0,80 мг/дм³.

8.2.6.10.2. Одновременно с пробами выполняют холостой опыт. Если в пробах нитриты отсутствуют, в качестве холостого опыта используют 25 см³ дистиллированной воды (без пропускания через редуктор), к которой добавляют 1 см³ раствора сульфаниламида, перемешивают, через 5 мин прибавляют 1 см³ раствора N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида, тщательно перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность. В том случае, когда нитраты определяются в разбавленной пробе, холостой выполняют со 100 см³ дистиллированной воды, к которой добавлено 2 см³ раствора хлорида аммония. После пропускания через редуктор, эту воду разбавляют дистиллированной водой в 1/η раз, где η – степень разбавления анализируемой пробы воды.

8.2.6.10.3. Если в пробе присутствуют нитриты, то в качестве холостого опыта используют 25 см³ анализируемой пробы воды (без пропускания через редуктор), к которой приливают 0,5 см³ раствора хлорида аммония и 1 см³ раствора сульфаниламида и перемешивают. Через 5 мин прибавляют 1 см³ раствора N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида, тщательно перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность. Если вода окрашена, следует выполнить измерение собственной оптической плотности воды, к которой добавлено 0,5 см³ раствора хлорида аммония и 1 см³ раствора сульфаниламида. Допускается измерять оптическую плотность пробы после добавления раствора сульфаниламида (до истечения 5 мин), а затем добавить раствор N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида, возвратив всю пробу обратно в коническую колбу. В том случае, когда выполнение измерений массовой концентрации нитратного азота проводилось после разбавления пробы, холостой опыт выполняют на воде, разбавленной в той же пропорции.

Измерение оптической плотности холостого опыта выполняют в кюветах с той же толщиной поглощающего слоя, что и пробы.

8.2.6.10.4. См. 8.2.5.10.3.

8.2.6.11. Вычисление и оформление результатов измерений

8.2.6.11.1. Рассчитывают оптическую плотность A_x , соответствующую массовой концентрации нитратного азота в анализируемой пробе воды

$$A_x = A - (A_1 - A_2), \quad (8.10)$$

где A – оптическая плотность анализируемой пробы воды;

A_1 – оптическая плотность холостого опыта;

A_2 – собственная оптическая плотность анализируемой воды; если холостой выполнен с использованием дистиллированной или неокрашенной пробы воды, $A_2 = 0$.

8.2.6.11.2. По соответствующей градуировочной зависимости находят массовую концентрацию нитратного азота в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, соответствующую полученному значению оптической плотности A_x .

Если проводилось разбавление исходной пробы воды, то полученный результат умножают на величину $\eta = 100/V$, где V – аликвота пробы, взятая для выполнения измерений, см³.

8.2.6.11.3. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (8.11)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации нитратного азота, мг/дм³ (таблица 8.4).

8.2.6.11.4. См.2.4.2.2.2.

8.2.6.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

См. 8.2.5.12.

8.2.6.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

8.2.7. РД 52.24.383. Массовая концентрация аммиака и ионов аммония в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде индофенолового синего

8.2.7.1. Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации аммиака и ионов аммония в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод любой минерализации в диапазоне от 0,020 до 1,00 мг/дм³ в пересчете на азот фотометрическим методом. При анализе проб воды с массовой концентрацией аммонийного азота, превышающей 1,00 мг/дм³, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы водой, не содержащей аммонийного азота.

8.2.7.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

8.2.7.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерений с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 8.5.

Таблица 8.5

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации аммонийного азота 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), $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 0,020 до 0,050 включ.	0,002	0,005	0,004	0,010
Св. 0,050 до 0,50 включ.	$0,04 \cdot X$	$0,11 \cdot X$	$0,08 \cdot X$	$0,22 \cdot X$
Св. 0,50 до 1,00 включ.	0,02	0,06	0,04	0,11

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией аммонийного азота свыше $1,00 \text{ мг/дм}^3$ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерений концентрации аммонийного азота в разбавленной пробе; η – степень разбавления. Предел обнаружения азота аммонийного $0,005 \text{ мг/дм}^3$.

8.2.7.2.2. См. 4.2.2.2.2.

8.2.7.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

8.2.7.3.1. Средства измерений и вспомогательные устройства

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

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

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

8.2.7.3.1.4. рН-метр или иономер любого типа (рН-150, рН-155, Экотест-2000, Анион-410 и др.).

8.2.7.3.1.5. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов аммония ГСО 7259-96 (далее – ГСО).

8.2.7.3.1.6. Колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см^3 – 12 шт.; 100 см^3 – 2 шт.; 250 см^3 – 1 шт.; 500 см^3 – 1 шт.; 1000 см^3 – 1 шт.

8.2.7.3.1.7. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см^3 – 6 шт.; 2 см^3 – 3 шт.; 5 см^3 – 3 шт.

8.2.7.3.1.8. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см^3 – 2 шт.; 10 см^3 – 3 шт.; 20 см^3 – 1 шт.; 25 см^3 – 3 шт.

8.2.7.3.1.9. Бюретка 2-го класса точности по ГОСТ 29251-91 вместимостью 25 см^3 – 1 шт.

8.2.7.3.1.10. Цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см^3 – 2 шт.; 25 см^3 – 1 шт.; 100 см^3 – 3 шт.; 250 см^3 – 1 шт.; 1 дм^3 – 1 шт.

8.2.7.3.1.11. Колбы конические или плоскодонные по ГОСТ 25336-82 с притертыми пробками вместимостью: 50 см^3 – 30-40 шт.; 250 см^3 – 2 шт.

8.2.7.3.1.12. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм – 1 шт.

8.2.7.3.1.13. Стаканы химические термостойкие по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 3 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1 дм³ – 1 шт.; 2 дм³ – 1 шт.

8.2.7.3.1.14. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82 – 6 шт.

8.2.7.3.1.15. Колбы круглодонные КП с отводом (колбы Вюрца) по ГОСТ 25336-82 с взаимозаменяемыми конусами (исполнения 1) вместимостью 50 см³ – 1 шт.; без взаимозаменяемых конусов (исполнения 2) вместимостью 100 см³ – 1 шт.

8.2.7.3.1.16. Воронка капельная по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см³ – 1 шт.

8.2.7.3.1.17. Склянки для промывания газов по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50-100 см³ – 2 шт.; 200 см³ – 1 шт.

8.2.7.3.1.18. Колонка стеклянная с краном и пористой пластиной высотой 50-60 см, диаметром 2-4 см или бюретка с прямым краном вместимостью 50 см³ с прокладкой из стеклоткани или стекловаты по ГОСТ 29251-91 – 1 шт.

8.2.7.3.1.19. Пробирки по ГОСТ 25336-82 вместимостью 5-6 см³ – 10 шт.

8.2.7.3.1.20. Эксикатор по ГОСТ 25336-82.

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

8.2.7.3.1.22. Пробки резиновые.

8.2.7.3.1.23. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

8.2.7.3.1.24. Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

8.2.7.3.1.25. Штатив для пробирок.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 8.2.7.3.1.

8.2.7.3.2. Реактивы и материалы

8.2.7.3.2.1. Аммоний хлористый (хлорид аммония) по ГОСТ 3773-72, х.ч.

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

8.2.7.3.2.3. Калий иодистый (иодид калия) по ГОСТ 4232-74, ч.д.а.

8.2.7.3.2.4. Калий двуххромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч. или калий двуххромовокислый, стандарт-титр 0,100 моль/дм³ эквивалента по ТУ 6-09-2540-72.

8.2.7.3.2.5. Натрий пентацианонитрозилферрат (II) 2-водный (нитропруссид натрия, дигидрат) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по ТУ 6-09-4224-76, ч.д.а.

8.2.7.3.2.6. Натрий лимоннокислый 5,5-водный (цитрат натрия) по ГОСТ 22280-76, ч.д.а.

8.2.7.3.2.7. Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) 5-водный по ГОСТ 27068-86, ч.д.а. или натрий серноватистокислый стандарт-титр 0,1 моль/дм³ КВЭ по ТУ 6-09-2540-72.

8.2.7.3.2.8. Хлорид кальция безводный по ТУ 6-09-4711-81, ч. (для эксикатора).

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

8.2.7.3.2.10. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, х.ч.

8.2.7.3.2.11. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

8.2.7.3.2.12. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, ч.д.а.

8.2.7.3.2.13. Кислота борная по ГОСТ 9656-75, х.ч.

8.2.7.3.2.14. Кислота лимонная по ГОСТ 3652-69, х.ч.

8.2.7.3.2.15. Кислота уксусная по ГОСТ 61-75, ч.д.а.

8.2.7.3.2.16. Крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76, ч.д.а.

8.2.7.3.2.17. Фенол по ТУ 6-09-40-3245-90, ч.д.а.

8.2.7.3.2.18. Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

8.2.7.3.2.19. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-87.

8.2.7.3.2.20. Катионит сильнокислотный КУ-2-8 или КРС-5п-Т40 по ТУ 6-09-10-829-79 или другой, равноценный по характеристикам.

8.2.7.3.2.21. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

8.2.7.3.2.22. Фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

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

8.2.7.3.2.24. Универсальная индикаторная бумага рН 1-10 по ТУ 6-09-1181-76.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 8.2.7.3.2.

8.2.7.4. Метод измерения

Метод измерения основан на образовании индофенолового синего при взаимодействии аммиака в щелочной среде с гипохлоритом и фенолом и фотометрическом измерении оптической плотности ярко-голубого соединения с максимумом в спектре поглощения при 630 нм.

8.2.7.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

8.2.7.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации аммиака и ионов аммония в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

8.2.7.5.2. См. 4.3.2.5.2.

8.2.7.5.3. См. 4.2.2.5.3.

8.2.7.5.4. Работу с кристаллическим фенолом следует проводить в вытяжном шкафу с использованием средств индивидуальной защиты – очков, резиновых перчаток и фартука. При попадании фенола на кожу, его следует немедленно снять ватным тампоном, обильно смоченным этиловым спиртом, затем тщательно промыть водой с мылом.

8.2.7.5.5. Непригодный к использованию раствор фенола сливают в канализацию, разбавляя большим объемом воды.

8.2.7.5.6. См. 5.2.2.5.5.

8.2.7.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее 6 месяцев и освоившие методику.

8.2.7.7. Условия выполнения измерений

8.2.7.7.1. См. 4.2.2.7.

8.2.7.7.2. В помещении, где выполняют измерения массовой концентрации аммонийного азота, запрещается проводить работы, связанные с применением аммиака и щелочных растворов солей аммония.

8.2.7.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения аммиака и ионов аммония производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы помещают в стеклянную или полиэтиленовую (полипропиленовую) посуду с плотно закрывающейся пробкой.

Если анализ не может быть произведен в день отбора пробы, ее консервируют прибавлением 1 см³ раствора серной кислоты 1:1 на 1 дм³ воды и хранят в холодильнике 3-4 дня. Для более длительного хранения необходимо замораживание пробы.

Перед определением (консервацией) пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный двукратным кипячением в безаммиачной воде. Чистые фильтры хранят в плотно закрытом бьюксе. Фильтрацию проб следует проводить под давлением (продавливанием пробы через фильтр), поскольку при фильтрации под вакуумом возможны потери аммиака за счет улетучивания, особенно если рН пробы выше 7,5. При отсутствии мембранных фильтров или установок для фильтрации под давлением, допустимо использовать бумажные фильтры "синяя лента", промытые 1 % -ным раствором соляной кислоты, а затем безаммиачной водой. При фильтрации через любой фильтр первые порции фильтрата следует отбросить.

8.2.7.9. Подготовка к выполнению измерений

8.2.7.9.1. Приготовление растворов и реактивов

8.2.7.9.1.1. Раствор фенола

3,52 г фенола и 0,040 г нитропруссид натрия дигидрата (или 0,035 г безводного препарата) растворяют в 100 см³ безаммиачной воды. Если используют другую навеску фенола, соответственно пересчитывают навеску нитропруссид и объем безаммиачной воды.

Для приготовления раствора фенола можно использовать препарат бесцветный или с едва заметным розоватым оттенком. Если фенол заметно окрашен, его следует очищать перегонкой. Схема установки для перегонки фенола и описание процедуры приведены в приложении Ф.

Хранят раствор фенола в темной склянке в холодильнике до появления зеленоватой или коричневатой окраски раствора (как правило, не более 10 дней).

8.2.7.9.1.2. Буферный раствор, рН 10,6-10,8

33,35 г цитрата натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$), 17,0 г борной кислоты, 15,0 г гидроксида натрия и 9,7 г лимонной кислоты растворяют в безаммиачной воде в мерной колбе вместимостью 500 см³, доводят объем до метки и перемешивают. Корректируют рН буферного раствора по рН-метру, добавляя при необходимости гидроксид натрия или лимонную кислоту. При хранении в плотно закрытой склянке раствор устойчив. Если при хранении раствора выпадает кристаллический осадок, перед использованием следует растворить его, слегка подогрев раствор в теплой воде. Один раз в месяц следует проверять рН раствора и, при необходимости, корректировать его.

В тех случаях, когда буферный раствор получается недостаточно чистым (чистоту оценивают по величине холостого опыта), его следует перенести в стакан и нагревать на водяной бане в течение часа для удаления аммиака из раствора.

Примечание — Не рекомендуется использовать лимонную кислоту, хранящуюся в лаборатории более 3 лет, поскольку при хранении возможно загрязнение ее аммиаком.

8.2.7.9.1.3. Гипохлорит натрия, концентрированный раствор

Получение концентрированного раствора гипохлорита натрия приведено в приложении X.

8.2.7.9.1.4. Определение массовой доли активного хлора в концентрированном растворе гипохлорита

В коническую колбу вместимостью 250 см³ добавляют 80-90 см³ дистиллированной воды, приливают пипеткой 2,0 см³ раствора гипохлорита, 5 см³ раствора иодида калия и 10 см³ раствора уксусной кислоты. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски, затем добавляют 1 см³ раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора. Одновременно выполняют титрование холостой пробы.

Определение повторяют и при отсутствии расхождения в объемах титранта более 0,1 см³ за результат принимают среднее арифметическое. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, расхождение между которыми не превышает 0,1 см³. Массовую долю активного хлора в растворе вычисляют по формуле

$$C_{\text{ax}} = 1,77 \cdot C_{\text{T}}(V_{\text{T}} - V_{\text{o}}), \quad (8.12)$$

где C_{ax} — массовая доля активного хлора, %;

C_{T} — молярная концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³ КВЭ;

V_{T} — объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование гипохлорита натрия, см³;

V_o – объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование холостой пробы, см^3 .

8.2.7.9.1.5. Раствор гипохлорита натрия, 0,14 % активного хлора $1,4 \text{ см}^3$ концентрированного раствора гипохлорита смешивают с раствором гидроксида натрия, 0,45 моль/ дм^3 , объем которого равен $10 \cdot (C_{\text{ак}} - 0,14) \text{ см}^3$. При хранении в темной плотно закрытой склянке в холодильнике раствор устойчив не более 3 дней.

8.2.7.9.1.6. Раствор тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/ дм^3 КВЭ

25 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды, которую предварительно кипятят в течение 1-1,5 ч и охлаждают до комнатной температуры. Для консервации добавляют 2-3 см^3 хлороформа. Раствор используют не ранее, чем через 5 дней после приготовления. Хранят раствор в склянке из темного стекла. Точную концентрацию раствора тиосульфата натрия устанавливают в соответствии с 8.2.7.9.1.7 не реже одного раза в месяц.

8.2.7.9.1.7. Установление точной концентрации раствора тиосульфата натрия

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 приливают 70-80 см^3 дистиллированной воды, добавляют с помощью пипетки с одной отметкой 10,0 см^3 раствора дихромата калия, приливают мерным цилиндром 10 см^3 раствора иодида калия и 10 см^3 раствора соляной кислоты (2:1). Закрывают колбу пробкой и выдерживают в течение 5 мин в темном месте. Затем титруют пробу раствором тиосульфата натрия до слабо-желтой окраски, добавляют 1 см^3 раствора крахмала и вновь титруют до исчезновения окраски. Одновременно выполняют титрование холостой пробы.

Определение повторяют и при отсутствии расхождения в объемах титранта более 0,1 см^3 за результат принимают среднее арифметическое. Рассчитывают молярную концентрацию тиосульфата натрия в растворе по формуле

$$C_T = \frac{10 \cdot 0,1000}{V_T - V_o}, \quad (8.13)$$

где C_T – молярная концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/ дм^3 ;

V_T – объем раствора тиосульфата, пошедший на титрование раствора дихромата калия, см^3 ;

V_o – объем раствора тиосульфата, пошедший на титрование холостой пробы, см^3 .

8.2.7.9.1.8. Раствор дихромата калия с молярной концентрацией 0,1000 моль/дм³ КВЭ

При использовании стандарт-титра последний растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см³, доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Для приготовления раствора из навески 4,904 г дихромата калия (K₂Cr₂O₇), предварительно высушенного в сушильном шкафу при 105 °С в течение 1-2 ч, переносят количественно в мерную колбу вместимостью 1000 см³, растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора до метки и перемешивают.

Хранят раствор дихромата калия в склянке с притертой пробкой в темном месте не более 6 мес.

8.2.7.9.1.9. Раствор иодида калия, 10%-ный

10 г иодида калия растворяют в 90 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в темной склянке до появления желтоватой окраски.

8.2.7.9.1.10. Раствор уксусной кислоты, 2 моль/дм³

60 см³ уксусной кислоты растворяют в 440 см³ дистиллированной воды. Раствор устойчив.

8.2.7.9.1.11. Раствор соляной кислоты, 2:1

2 части (по объему) концентрированной соляной кислоты смешивают с 1 частью дистиллированной воды. Раствор устойчив.

8.2.7.9.1.12. Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм³

84 см³ концентрированной соляной кислоты растворяют в 920 см³ дистиллированной воды. Раствор устойчив.

8.2.7.9.1.13. Раствор гидроксида натрия, 0,45 моль/дм³

3,6 г гидроксида натрия растворяют в 200 см³ безаммиачной воды. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде.

8.2.7.9.1.14. Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм³

40 г гидроксида натрия растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде.

8.2.7.9.1.15. Раствор гидроксида натрия, 6 моль/дм³

48 г гидроксида натрия растворяют в 200 см³ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде.

8.2.7.9.1.16. Раствор крахмала, 0,5 %-ный

0,25 г растворимого (рисового, пшеничного) крахмала перемешивают с 50 см³ дистиллированной воды и нагревают до кипения. Раствор хранят до помутнения.

8.2.7.9.1.17. Подготовка колонки с катионитом в Н-форме

Подготовка и регенерация колонки с катионитом приведены в приложении П.

8.2.7.9.1.18. Получение безаммиачной воды

Дистиллированную воду пропускают через колонку, заполненную сильнокислым катионитом в Н-форме, со скоростью 1-2 капли в секунду. Первые 100-150 см³ воды, прошедшей через колонку, отбрасывают. Хранят безаммиачную воду в плотно закрытой стеклянной посуде не более 3 дней.

8.2.7.9.2. Подготовка посуды

Посуда, используемая при приготовлении растворов и выполнении измерений, должна перед использованием тщательно ополаскиваться безаммиачной водой или прогреваться в течение 1,5-2 ч в сушильном шкафу при 110 °С. Прогревание является более эффективным способом удаления следов аммиака с поверхности посуды. Мытье посуды осуществляют разбавленной соляной кислотой и водой. Для очень загрязненной посуды возможно использование концентрированной серной кислоты, либо хромовой смеси с последующим многократным промыванием водопроводной и дистиллированной водой.

8.2.7.9.3. Приготовление градуировочных растворов

8.2.7.9.3.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО с содержанием ионов аммония 1,00 мг/см³ (0, 777 мг/см³ аммонийного азота).

Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку. Отбирают 3,20 см³ образца с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³. Доводят объем в колбе до метки безаммиачной водой и перемешивают. Массовая концентрация аммонийного азота в градуировочном растворе № 1 составляет 9,94 мг/дм³ (если концентрация ионов аммония в ГСО не равна точно 1,00 мг/см³, рассчитывают массовую концентрацию аммонийного азота в градуировочном растворе № 1 соответственно концентрации конкретного образца). Раствор хранят не более 5 дней.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают 10,0 см³ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки безаммиачной водой. Массовая концентрация аммонийного азота в градуировочном растворе № 2 составляет 0,994 мг/дм³. Раствор хранению не подлежит.

8.2.7.9.3.2. При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочных растворов использовать аттестованные растворы аммоний-

ного азота, приготовленные из хлорида аммония. Методика приготовления аттестованных растворов приведена в приложении Д.

8.2.7.9.4. Установление градуировочных зависимостей

8.2.7.9.4.1. Установление градуировочной зависимости в диапазоне массовых концентраций аммонийного азота от 0 до 0,10 мг/дм³

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 50 см³ приливают градуированной пипеткой 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ градуировочного раствора № 2, доводят растворы до метки безаммиачной водой и перемешивают. Массовая концентрация аммонийного азота в полученных образцах составит соответственно 0; 0,020; 0,040; 0,060; 0,080; 0,099 мг/дм³. Отбирают пипеткой по 25 см³ каждого из полученных образцов, помещают их в конические или плоскодонные колбы вместимостью 50 см³ с притертой стеклянной или пластиковой пробкой и проводят определение аммонийного азота в соответствии с разделом 8.2.7.10. Оптическую плотность измеряют в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно дистиллированной воды.

8.2.7.9.4.2. Установление градуировочной зависимости в диапазоне массовых концентраций аммонийного азота 0,10-1,00 мг/дм³

В мерные колбы вместимостью 50 см³ приливают градуированной пипеткой 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ градуировочного раствора № 1, доводят растворы до метки безаммиачной водой и перемешивают. Массовая концентрация аммонийного азота в полученных образцах составит соответственно 0; 0,099; 0,199; 0,398; 0,596; 0,795; 0,994 мг/дм³. Отбирают пипеткой 25 см³ каждого из полученных образцов, помещают их в конические или плоскодонные колбы вместимостью 50 см³ с притертой стеклянной или пластиковой пробкой и проводят определение аммонийного азота в соответствии с разделом 8.2.7.10. Оптическую плотность измеряют в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно дистиллированной воды.

8.2.7.9.4.3. Выполняют по два параллельных измерения для каждого образца. Среднее значение оптической плотности холостого опыта вычитают из усредненной оптической плотности растворов, содержащих добавки аммонийного азота.

Градуировочные характеристики рассчитывают в виде линейной зависимости методом наименьших квадратов. Градуировочные зависимости устанавливают заново при приготовлении нового буферного раствора, а также при замене измерительного прибора.

8.2.7.9.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

8.2.7.9.5.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при приготовлении нового раствора фенола или 0,14 %-ного раствора гипохлорита.

8.2.7.9.5.2. См. 2.5.3.

8.2.7.10. Выполнение измерений

8.2.7.10.1. Дважды отбирают пипеткой по 25 см³ отфильтрованной анализируемой воды и помещают ее в колбы с притертой стеклянной или пластиковой пробкой вместимостью 50 см³. В вытяжном шкафу к каждой аликвоте последовательно прибавляют 1,5 см³ буферного раствора, 0,7 см³ раствора фенола и 0,7 см³ раствора гипохлорита с массовой долей активного хлора 0,14 %. Прибавление растворов следует производить быстро, закрывая колбу пробкой после добавления очередного раствора. После прибавления растворов фенола и гипохлорита пробу следует перемешивать круговыми движениями. Закрытую пробкой колбу оставляют в темноте на 10-12 ч (как правило, до следующего дня). В зависимости от интенсивности окраски оптическую плотность раствора измеряют в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 или 5 см на фотометре (спектрофотометре) при длине волны 630 нм. Если используется прибор, снабженный светофильтрами, но не имеющий светофильтра с максимумом пропускания 630 нм, следует использовать ближайший светофильтр со стороны более коротких волн, например, светофильтр с максимумом пропускания при 590 нм. Оптическая плотность раствора (относительно одновременно приготовленного холостого опыта) устойчива по меньшей мере в течение недели.

Если проба была законсервирована серной кислотой, перед анализом ее следует нейтрализовать по универсальной индикаторной бумаге, добавляя по каплям раствор гидроксида натрия 6 моль/дм³.

8.2.7.10.2. Одновременно с серией проб воды выполняют анализ холостой пробы, в качестве которой берут дважды по 25 см³ свежей безаммиачной воды. Оптическая плотность холостой пробы в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см при длине волны 630 нм не должна превышать 0,1 (при использовании чистых реактивов и безаммиачной воды хорошего качества значение холостого опыта обычно находится в пределах 0,03-0,05). Большее значение указывает на загрязнение безаммиачной воды или буферного раствора ионами ам-

мония. Если получить достаточно чистую безаммиачную воду не удастся, допускается выполнять холостой опыт с использованием 5 см³ безаммиачной воды без изменения объема добавляемых реактивов, но перед измерением оптической плотности в колбу следует добавить еще 20 см³ безаммиачной воды и перемешать.

8.2.7.10.3. Если исследуемая вода заметно окрашена или слегка опалесцирует, то дополнительно проводят измерение собственной оптической плотности пробы. Для этого к 25 см³ анализируемой воды добавляют 1,5 см³ буферного раствора и 0,7 см³ раствора гипохлорита, хорошо перемешивают и измеряют оптическую плотность полученного раствора.

8.2.7.10.4. В том случае, когда интенсивная голубая окраска появляется в течение 40-60 мин, проводят повторное определение, разбавляя анализируемую пробу безаммиачной водой в 5-10 раз (или более, в зависимости от интенсивности окраски).

Примечание – При необходимости получить результат анализа пробы в тот же день, допускается проводить измерение оптической плотности через 3-5 ч в зависимости от температуры окружающей среды (чем выше температура, тем быстрее развивается окраска), однако в этом случае одновременно с пробами следует в тех же условиях устанавливать градуировочную зависимость.

8.2.7.11. Вычисление и оформление результатов измерений

8.2.7.11.1. Вычисляют значение оптической плотности A_x , соответствующее концентрации аммонийного азота в пробе воды, по формуле

$$A_x = A - A_1 - A_2, \quad (8.14)$$

где A – значение оптической плотности анализируемой пробы, в которую добавлены все реактивы;

A_1 – значение собственной оптической плотности пробы;

A_2 – среднее арифметическое значение оптической плотности холостой пробы.

8.2.7.11.2. По соответствующей градуировочной зависимости находят массовую концентрацию аммонийного азота в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, согласно полученному значению оптической плотности A_x . Если измерение проводилось после разбавления, массовую концентрацию аммонийного азота в исходной пробе воды рассчитывают по формуле

$$X = X' \cdot \eta, \quad (8.15)$$

где X – массовая концентрация аммонийного азота в пробе анализируемой воды, мг/дм³;

X' – массовая концентрация аммонийного азота, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³;

η – степень разбавления исходной пробы воды.

8.2.7.11.3. При содержании в анализируемой воде нитритного азота более 0,2 мг/дм³ в результат измерения вводят поправку. В этом случае концентрацию аммонийного азота находят по формуле

$$X = (X' + 0,57 \cdot X' \cdot X_n^2) \cdot \eta, \quad (8.16)$$

где X_n – массовая концентрация нитритного азота, мг/дм³ (в том случае, если проба воды была разбавлена, за величину X_n принимают концентрацию нитритного азота в разбавленной пробе);

X , X' , η – значения символов те же, что и в формуле (8.15).

8.2.7.11.4. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (8.17)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \cdot \sigma_r$); при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 8.2.7.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации аммонийного азота (таблица 8.5).

8.2.7.11.5. См. 2.4.2.2.2.

8.2.7.11.6. Массовую концентрацию свободного аммиака (в пересчете на азот) рассчитывают, исходя из суммарного содержания аммонийного азота, температуры и pH воды с помощью таблицы 8.6. Для промежуточных значений pH и температуры мольную долю азота аммиака D находят методом линейной интерполяции. Приведенные в таблице 8.6 значения используют для расчета концентрации азота аммиака в диапазоне минерализации от 0 до 1,0 г/дм³. Если минерализация анализируемой пробы воды превышает 1 г/дм³, полученное значение массовой концентрации азота аммиака следует умножить на коэффициент 0,9.

8.2.7.11.7. Массовую концентрацию азота аммиака X_{NH_3} , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X_{\text{NH}_3} = \bar{X} \cdot D, \quad (8.18)$$

где $\bar{X}$ – массовая концентрация аммонийного азота, мг/дм³;

Д – мольная доля азота аммиака в общем содержании аммонийного азота.

Таблица 8.6

Мольная доля азота аммиака в общем содержании аммонийного азота в воде в зависимости от рН и температуры при минерализации 0,5 г/дм³

рН	Мольная доля азота аммиака при температуре, °С						
	0	5	10	15	20	25	30
6,0	0,0001	0,0002	0,0002	0,0003	0,0004	0,0005	0,0006
6,5	0,0004	0,0006	0,0008	0,0010	0,0013	0,0016	0,0020
7,0	0,0013	0,0018	0,0024	0,0031	0,0040	0,0051	0,0064
7,5	0,0041	0,0056	0,0075	0,0098	0,0126	0,0160	0,0200
8,0	0,0130	0,0176	0,0233	0,0303	0,0388	0,0488	0,0605
8,2	0,0204	0,0275	0,0364	0,0472	0,0600	0,0751	0,0926
8,4	0,0320	0,0430	0,0565	0,0728	0,0920	0,114	0,139
8,6	0,0498	0,0665	0,0868	0,111	0,138	0,170	0,204
8,8	0,0768	0,102	0,131	0,165	0,203	0,245	0,289
9,0	0,116	0,152	0,193	0,238	0,287	0,339	0,392
9,2	0,172	0,221	0,274	0,331	0,390	0,448	0,505
9,4	0,248	0,310	0,375	0,440	0,503	0,563	0,618
9,6	0,344	0,416	0,487	0,544	0,616	0,671	0,719
9,8	0,454	0,531	0,602	0,664	0,718	0,764	0,803
10,0	0,568	0,641	0,705	0,758	0,801	0,837	0,866
10,5	0,806	0,850	0,883	0,908	0,927	0,942	0,953
11,0	0,929	0,947	0,960	0,969	0,976	0,981	0,985

8.2.7.11.8. Результат расчета массовой концентрации свободного аммиака в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X_{\text{NH}_3} \pm \Delta_{\text{NH}_3}, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (8.19)$$

где X_{NH_3} – значение массовой концентрации азота аммиака, рассчитанное по формуле (8.18), мг/дм³;

$\pm \Delta_{\text{NH}_3}$ – границы характеристики погрешности расчета массовой концентрации азота аммиака, мг/дм³.

8.2.7.11.9. Погрешность расчета массовой концентрации азота аммиака Δ_{NH_3} , мг/дм³, находят по формуле

$$\Delta_{\text{NH}_3} = X_{\text{NH}_3} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta}{\bar{X}}\right)^2 + \delta_{\text{pH}}^2}, \quad (8.20)$$

где X_{NH_3} – рассчитанное значение массовой концентрации свободного аммиака, мг/дм³;

$\bar{X}$, Δ – значения символов те же, что и в формуле (8.17);

δ_{pH} – погрешность расчета массовой концентрации свободного аммиака, обусловленная погрешностью измерения pH; δ_{pH} принимает значения:

- 0,21 при pH от 6 до 8,2 включительно;
- $(1,1 - 0,11 \cdot \text{pH})$ при pH от 8,3 до 10,0 включительно;
- 0,03 при pH свыше 10,0.

8.2.7.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

8.2.7.12.1. Общие положения

8.2.7.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

8.2.7.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

8.2.7.12.2. *Алгоритм оперативного контроля повторяемости*
См. 2.5.2.1.

8.2.7.12.3. *Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок*
См. 2.5.2.5.

8.2.7.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

8.2.8. РД 52.24.486. Массовая концентрация аммиака и ионов аммония в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с реактивом Несслера

8.2.8.1. Область применения

8.2.8.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации аммиака и ионов аммония в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,050 до 4,00 мг/дм³ в пересчете на азот (далее – аммонийного азота) фотометрическим методом с предварительной отгонкой аммиака из воды.

8.2.8.1.2. Допускается выполнение измерений массовой концентрации аммонийного азота в диапазоне от 0,30 до 4,00 мг/дм³ без предварительной отгонки в пробах очищенных сточных вод, а также в пробах поверхностных вод суши в случае аварийных ситуаций, сопровождающихся поступлением аммиака и ионов аммония в водные объекты.

8.2.8.1.3. При анализе проб воды с массовой концентрацией аммонийного азота, превышающей 4,00 мг/дм³, допускается выполнение измерений после разбавления пробы безаммиачной водой таким образом, чтобы массовая концентрация аммонийного азота в разбавленной пробе находилась в пределах указанного выше диапазона измеряемых концентраций.

8.2.8.1.4. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ поверхностных вод суши и очищенных сточных вод.

8.2.8.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

8.2.8.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблицах 8.7 и 8.8.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией аммонийного азота свыше 4,00 мг/дм³ после соответствующего разбавления границы погрешности измерения массовой концентрации аммонийного азота в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (8.21)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации аммонийного азота в разбавленной пробе, найденный в соответствии с таблицами 8.7 и 8.8;

η – степень разбавления исходной пробы.

Таблица 8.7

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$ (при выполнении измерений с предварительной отгонкой)

Диапазон измерений массовой концентрации аммонийного азота 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) $\pm\Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
От 0,050 до 0,30 включ.	0,005	0,007	0,007	0,018
Св. 0,30 до 2,00 включ.	$0,02+0,01 \cdot X$	$0,03+0,01 \cdot X$	0,02	$0,06+0,02 \cdot X$
Св. 2,00 до 4,00 включ.	$0,02+0,01 \cdot X$	$0,03+0,01 \cdot X$	0,08	$0,08+0,02 \cdot X$

Таблица 8.8

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$ (при выполнении измерений без отгонки)

Диапазон измерений массовой концентрации аммонийного азота 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) $\pm\Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
От 0,30 до 2,00 включ.	0,01	0,02	0,02	0,05
Св. 2,00 до 4,00 включ.	0,02	0,04	0,08	0,11

Предел обнаружения аммонийного азота фотометрическим методом с реактивом Несслера с предварительной отгонкой из пробы объемом 150 см³ составляет 0,03 мг/дм³.

8.2.8.2.2. См. 4.2.2.2.2.

8.2.8.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

8.2.8.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

8.2.8.3.1.1. Фотометр или спектрофотометр любого типа, обеспечивающий измерение оптической плотности в диапазоне длин волн от 400 до 500 нм (КФК-3, КФК-2, СФ-46, СФ-56 и др.).

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

8.2.8.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

8.2.8.3.1.4. рН-метр или иономер любого типа (рН-150, рН-155, Экотест-2000, Анион-410 и др.) с комплектом электродов для измерения рН.

8.2.8.3.1.5. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов аммония ГСО 7259-96 (далее – ГСО).

8.2.8.3.1.6. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 7 шт.; 100 см³ – 3 шт.; 500 см³ – 1 шт.

8.2.8.3.1.7. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 5 шт.; 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.

8.2.8.3.1.8. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 2 шт.; 20 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 1 шт.

8.2.8.3.1.9. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 3 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

8.2.8.3.1.10. Колбы конические или плоскодонные Кн или П, исполнения 1 или 2, ХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 7 шт.; 500 см³ – 1 шт.

8.2.8.3.1.11. Воронки лабораторные тип В, диаметр 56 мм, по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

8.2.8.3.1.12. Установка для отгонки аммиака (колбы круглодонные термостойкие вместимостью 250 см³, каплеуловители с отводом, холодильники с прямой трубкой, колбы плоскодонные вместимостью 100 см³, аллонжи) по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

8.2.8.3.1.13. Стаканы тип В, исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 3 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

8.2.8.3.1.14. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10, СВ-34/12 по ГОСТ 25336-82 – 3 шт.

8.2.8.3.1.15. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СН-60/14 по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

8.2.8.3.1.16. Колонка стеклянная с краном и пористой пластиной высотой 50-60 см, диаметром 2-4 см или бюретка с прямым краном вместимостью 50 см³ по ГОСТ 29251-91 с прокладкой из стеклоткани или стекловаты – 1 шт.

8.2.8.3.1.17. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм, по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

8.2.8.3.1.18. Посуда стеклянная (в том числе темного стекла) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 дм³.

8.2.8.3.1.19. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 дм³.

8.2.8.3.1.20. Палочка стеклянная.

8.2.8.3.1.21. Шпатель.

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

8.2.8.3.1.23. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

8.2.8.3.1.24. Плитки электрические с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83 или колбонагреватели.

8.2.8.3.1.25. Холодильник бытовой.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды, оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 8.2.8.3.1.

8.2.8.3.2. Реактивы и материалы

8.2.8.3.2.1. Аммоний хлористый (хлорид аммония) NH₄Cl по ГОСТ 3773-72, х.ч. (при отсутствии ГСО).

8.2.8.3.2.2. Реактив Несслера (тетраиодомеркурат калия в щелочном растворе) K₂[HgI₄]·KOH (NaOH) по ТУ 6-09-2089-77, ч.д.а., или калий иодистый (KI) по ГОСТ 4232-74, ч.д.а., и иодид ртути (II) HgI₂ по ТУ 6-09-02-374-85, ч.

8.2.8.3.2.3. Калий-натрий виннокислый 4-водный KNaC₄H₄O₆·4H₂O (сегнетова соль, тартрат калия-натрия) по ГОСТ 5845-79, ч.д.а.

8.2.8.3.2.4. Калий фосфорнокислый однозамещенный (дигидрофосфат калия) KH₂PO₄ по ГОСТ 4198-75, ч.д.а., или натрий фосфорнокислый однозамещенный 2-водный (дигидрофосфат натрия) NaH₂PO₄·2H₂O по ГОСТ 245-76, ч.д.а.

8.2.8.3.2.5. Калий фосфорнокислый двузамещенный 3-водный (гидрофосфат калия) $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ по ГОСТ 2493-75, ч.д.а., или натрий фосфорнокислый двузамещенный (гидрофосфат натрия) Na_2HPO_4 по ГОСТ 11773-76, ч.д.а.

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

8.2.8.3.2.7. Кислота серная H_2SO_4 по ГОСТ 4204-77, ч.д.а.

8.2.8.3.2.8. Кислота соляная HCl по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

8.2.8.3.2.9. Натрий серноватистокислый 5-водный (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068-86, ч.д.а.

8.2.8.3.2.10. Цинк сернокислый 7-водный (сульфат цинка) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ по ГОСТ 4174-77, ч.д.а., или цинк хлористый (хлорид цинка) $ZnCl_2$ по ГОСТ 4529-78, ч.д.а.

8.2.8.3.2.11. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, ч.д.а.

8.2.8.3.2.12. Катионит сильнокислотный КУ-2-8-ЧС по ГОСТ 20298-74 или другой, равноценный по характеристикам.

8.2.8.3.2.13. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

8.2.8.3.2.14. Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-86.

8.2.8.3.2.15. Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

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

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 8.2.8.3.2.

8.2.8.4. Метод измерения

Выполнение измерений массовой концентрации аммонийного азота основано на взаимодействии аммиака в щелочном растворе с раствором тетраиодмеркурата калия. В результате образуется иодид меркураммония $NH_2Hg_2I_3$, окрашивающий раствор в цвет от желтого до красно-бурого в зависимости от концентрации аммонийного азота. Спектр поглощения полученного соединения не имеет выраженного максимума, поэтому измерение оптической плотности можно прово-

дить в диапазоне длин волн от 400 до 440 нм в зависимости от используемого варианта методики.

8.2.8.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

8.2.8.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации аммонийного азота в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

8.2.8.5.2. См. 7.4.5.2.

8.2.8.5.3. См. 4.2.2.5.3.

8.2.8.5.4. См. 8.2.3.5.4.

8.2.8.5.5. Оператор, выполняющий измерения, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности при работе с солями ртути.

8.2.8.5.6. См. 5.2.2.5.5.

8.2.8.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, освоившие методику, имеющие стаж работы в лаборатории не менее 6 месяцев.

8.2.8.7. Условия выполнения измерений

8.2.8.7.1. См. 4.2.2.7.

8.2.8.7.2. См. 8.2.7.7.2.

8.2.8.8. Отбор и хранение проб

См. 8.2.7.8.

8.2.8.9. Подготовка к выполнению измерений

8.2.8.9.1. Приготовление растворов и реактивов

8.2.8.9.1.1. Реактив Несслера (щелочной раствор тетраиодмеркурата калия)

Раствор готовят в том случае, когда отсутствует готовый реактив. Для этого 40 г KI и 57,5 г HgI_2 растворяют в 250 см^3 дистиллированной воды, перемешивают, приливают 250 см^3 раствора NaOH, 6 моль/ дм^3 , и отстаивают в течение нескольких дней в темноте. Затем декантируют прозрачный раствор в темную склянку. Реактив устойчив длительное время, выпадение осадка не портит реактива.

8.2.8.9.1.2. Раствор сегнетовой соли (тартрата калия-натрия)

Растворяют 50 г сегнетовой соли в 50 см^3 дистиллированной воды при нагревании, фильтруют через бумажный фильтр «белая лента», добавляют 50 см^3 10 %-ного раствора NaOH и кипятят 30 мин для удаления следов аммиака; объем раствора доводят до 100 см^3 . Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде.

8.2.8.9.1.3. Раствор гидроксида натрия, 10 %-ный

Растворяют 10 г NaOH в 90 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

8.2.8.9.1.4. Раствор гидроксида натрия, 6 моль/ дм^3

Растворяют 60 г NaOH в 250 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

8.2.8.9.1.5. Раствор гидроксида натрия, 1 моль/ дм^3

Растворяют 40 г NaOH в 1 дм^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

8.2.8.9.1.6. Фосфатный буферный раствор, pH 7,4-7,6

В стакане вместимостью 1000 см^3 растворяют 10 г KH_2PO_4 и 98 г $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 900 см^3 безаммиачной воды. Доводят pH до 7,4-7,6 по pH-метру, добавляя KH_2PO_4 (при pH выше 7,6) или $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (при pH ниже 7,4), а затем кипятят раствор в течение 30 мин. После охлаждения буферный раствор разбавляют безаммиачной водой до 1,0 дм^3 (после кипячения pH не корректируют). Хранят в холодильнике не более двух месяцев. При отсутствии калийных солей допустима замена их на эквивалентное количество натриевых солей.

8.2.8.9.1.7. Раствор тиосульфата натрия, 0,1 моль/ дм^3

Растворяют 2,5 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 100 см^3 безаммиачной воды. Раствор хранят не более месяца.

8.2.8.9.1.8. Раствор соли цинка

Растворяют 21 г $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или 10 г ZnCl_2 в 90 см^3 безаммиачной воды. Раствор устойчив при хранении в герметично закрытой посуде.

8.2.8.9.1.9. Раствор серной кислоты, 0,1 моль/ дм^3

Приливают $1,4 \text{ см}^3$ концентрированной серной кислоты к 250 см^3 безаммиачной воды и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в герметично закрытой посуде.

8.2.8.9.1.10. Раствор серной кислоты, 1:1

В стакан вместимостью 250 см^3 помещают 50 см^3 безаммиачной воды и при непрерывном перемешивании приливают к ней 50 см^3 концентрированной серной кислоты. Хранят в плотно закрытой склянке.

8.2.8.9.1.11. Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм³

Растворяют 84 см^3 концентрированной соляной кислоты в 916 см^3 дистиллированной воды. Раствор устойчив.

8.2.8.9.1.12. Раствор соляной кислоты, 1 %-ный

Смешивают 5 см^3 соляной кислоты с 200 см^3 безаммиачной воды. Используют для очистки фильтров.

8.2.8.9.1.13. Подготовка колонки с катионитом в Н-форме

Подготовка и регенерация колонки с катионитом приведены в приложении П.

8.2.8.9.1.14. Получение безаммиачной воды

См. 8.2.7.9.1.18.

8.2.8.9.2. Подготовка установки для отгонки аммиака

Перед началом работы установку для отгонки аммиака (перегонную колбу, каплеуловитель, холодильник и аллонж, удлиненный стеклянной, полипропиленовой или тефлоновой трубкой) промывают дистиллированной, а затем безаммиачной водой. В перегонную колбу наливают 100 см^3 безаммиачной воды, добавляют 20 см^3 буферного раствора и кипяtilьные камешки или кипелки (в качестве кипяtilьных камешков наиболее удобно использовать кусочки пористого стеклянного фильтра). Нагревают перегонную колбу на электроплитке или в колбонагревателе и отгоняют в колбу-приемник примерно 90 см^3 дистиллята для промывания (пропаривания) установки. После промывания установка готова к выполнению холостого опыта.

При сборке установки все шлифы должны тщательно смачиваться безаммиачной водой и плотно прилегать друг к другу.

В течение рабочего дня после каждой отгонки установку промывают безаммиачной водой.

8.2.8.9.3. Приготовление градуировочных растворов

8.2.8.9.3.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО с содержанием ионов аммония $1,00 \text{ мг/см}^3$ ($0,777 \text{ мг/см}^3$ аммонийного азота).

Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку. Отбирают $3,20 \text{ см}^3$ образца с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 см^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 . Доводят объем в колбе до метки безаммиачной водой и перемешивают. Массовая концентрация аммонийного азота в градуировочном растворе № 1 составляет $24,9 \text{ мг/дм}^3$ (если концентрация ионов аммония в ГСО не равна точно $1,00 \text{ мг/см}^3$, рассчитывают массовую концентрацию аммонийного азота в градуировочном растворе № 1 соответственно концентрации конкретного образца). Раствор хранят в герметично закрытой склянке в холодильнике не более двух недель.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают $20,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки безаммиачной водой. Массовая концентрация аммонийного азота в градуировочном растворе № 2 составляет $4,98 \text{ мг/дм}^3$. Раствор хранят в герметично закрытой склянке в холодильнике не более трех дней.

8.2.8.9.3.2. См. 8.2.7.9.3.2.

8.2.8.9.4. Установление градуировочных зависимостей

8.2.8.9.4.1. Установление градуировочной зависимости в диапазоне массовых концентраций аммонийного азота от $0,050$ до $0,30 \text{ мг/дм}^3$

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 50 см^3 с помощью градуированных пипеток вместимостью 1 и 5 см^3 приливают $0; 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора № 2 и доводят безаммиачной водой до метки. Массовая концентрация аммонийного азота в полученных образцах составит соответственно $0; 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30 \text{ мг/дм}^3$. Растворы полностью переносят в сухие конические колбы вместимостью 100 см^3 . Во все растворы (в том числе и в холостые) приливают еще по $1,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора № 2 и тщательно перемешивают.

Далее выполняют измерения в соответствии с 8.2.8.10.1.2. Среднюю оптическую плотность двух холостых опытов (образцы с нулевой концентрацией аммонийного азота) вычитают из оптической плотности проб.

Градуировочную зависимость оптической плотности от массовой концентрации аммонийного азота в растворе рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при использовании нового реактива Несслера, а также при замене измерительного прибора.

8.2.8.9.4.2. Установление градуировочной зависимости в диапазоне массовых концентраций аммонийного азота от 0,30 до 4,00 мг/дм³

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 50 см³ с помощью градуированных пипеток вместимостью 1, 5 и 10 см³ приливают 0; 0,6; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 см³ градуировочного раствора № 1 и доводят безаммиачной водой до метки. Массовая концентрация аммонийного азота в полученных образцах составит соответственно 0; 0,3; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 мг/дм³. Растворы полностью переносят в сухие конические колбы вместимостью 100 см³. Далее выполняют измерения в соответствии с 8.2.8.10.2.1. Оптическую плотность холостого опыта (образец с нулевой концентрацией аммонийного азота) вычитают из оптической плотности проб.

Градуировочную зависимость оптической плотности от массовой концентрации аммонийного азота в растворе рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при использовании нового реактива Несслера, а также при замене измерительного прибора.

8.2.8.9.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

8.2.8.9.5.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже, чем один раз в неделю. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 8.2.8.9.4 (не менее трех для каждой градуировочной зависимости).

8.2.8.9.5.2. См. 2.5.3.

8.2.8.10. Выполнение измерений

8.2.8.10.1. Выполнение измерений в диапазоне концентраций аммонийного азота от 0,050 до 0,30 мг/дм³

8.2.8.10.1.1. Помещают 150 см³ анализируемой воды в перегонную колбу, добавляют 30 см³ фосфатного буферного раствора и кипяtilьные камешки. Соединяют элементы установки и отгоняют пробу

в плоскодонную колбу-приемник вместимостью 100 см^3 , содержащую 5 см^3 раствора серной кислоты, $0,1\text{ моль/дм}^3$, до объема примерно 90 см^3 (на колбе должна быть сделана соответствующая метка). Если проба была законсервирована серной кислотой, ее следует предварительно нейтрализовать до pH 7-8 по универсальной индикаторной бумаге с помощью раствора NaOH, 6 моль/дм^3 .

При отгонке выходной отрезок аллонжа (или холодильника при использовании вертикальной установки с каплеуловителем КО-14/23-100) должен быть погружен в раствор серной кислоты. При необходимости его можно удлинить с помощью стеклянной трубки, пристыкованной к аллонжу или холодильнику коротким отрезком резиновой трубки, или с помощью полипропиленовой (тефлоновой) трубки. По мере увеличения объема отгона колбу-приемник следует опускать, так, чтобы отрезок аллонжа бы погружен в жидкость на 1-1,5 см.

8.2.8.10.1.2. После отгонки пробу из колбы-приемника переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , промывают трубку холодильника и колбу-приемник небольшим количеством безаммиачной воды и присоединяют промывную воду к пробе. Доводят раствор в колбе до метки безаммиачной водой и перемешивают. Далее отбирают 50 см^3 отгона в сухую коническую колбу вместимостью 100 см^3 , добавляют $1,0\text{ см}^3$ градуировочного раствора № 2, перемешивают, приливают 1 см^3 раствора сегнетовой соли, перемешивают, затем добавляют 1 см^3 реактива Несслера и опять хорошо перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 400-405 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно дистиллированной воды.

8.2.8.10.1.3. Перед анализом проб аналогичным образом выполняют измерения двух холостых проб, в качестве которых используют 150 см^3 безаммиачной воды. Среднее значение оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

8.2.8.10.2. Выполнение измерений в диапазоне концентраций аммонийного азота от 0,30 до 4,00 мг/дм³ без отгонки

8.2.8.10.2.1. Отмеряют цилиндром 50 см^3 отфильтрованной анализируемой воды, помещают ее в сухую коническую колбу вместимостью 100 см^3 , приливают 1 см^3 раствора сегнетовой соли, перемешивают, затем добавляют 1 см^3 реактива Несслера и опять хорошо перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 440 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см относительно дистиллированной воды.

8.2.8.10.2.2. Если анализируемая вода была законсервирована серной кислотой, после добавления раствора сегнетовой соли следует добавить 2 капли раствора NaOH, 6 моль/дм³.

8.2.8.10.2.3. Одновременно с серией проб анализируемой воды проводят измерение оптической плотности холостой пробы, в качестве которой берут 50 см³ безаммиачной воды. Оптическую плотность холостой пробы вычитают из оптической плотности анализируемых проб.

8.2.8.10.2.4. Если массовая концентрация аммонийного азота в анализируемой воде превышает 4,00 мг/дм³, повторяют измерение, предварительно разбавив исходную пробу. Для этого отбирают пипеткой от 5,0 до 25,0 см³ анализируемой воды, помещают ее в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят до метки безаммиачной водой и перемешивают. Концентрация аммонийного азота в разбавленной пробе должна находиться в пределах от 1,00 до 4,00 мг/дм³.

8.2.8.10.3. Выполнение измерений в диапазоне концентраций аммонийного азота от 0,30 до 4,00 мг/дм³ с отгонкой

8.2.8.10.3.1. Помещают 100 см³ анализируемой воды в перегонную колбу, добавляют 20 см³ фосфатного буферного раствора и кипяtilьные камешки. Соединяют элементы установки и отгоняют пробу в плоскодонную колбу-приемник вместимостью 100 см³, содержащую 5 см³ раствора серной кислоты, 0,1 моль/дм³, до объема примерно 90 см³ (на колбе должна быть сделана соответствующая метка). Если проба была законсервирована серной кислотой, ее следует предварительно нейтрализовать до pH 7-8 по универсальной индикаторной бумаге с помощью раствора NaOH, 6 моль/дм³.

При отгонке выходной отросток аллонжа (или холодильника при использовании вертикальной установки с каплеуловителем КО-14/23-100) должен быть погружен в раствор серной кислоты. При необходимости его можно удлинить с помощью стеклянной трубки, пристыкованной к аллонжу или холодильнику коротким отрезком резиновой трубки, или с помощью полипропиленовой (тефлоновой) трубки. По мере увеличения объема отгона колбу-приемник следует опускать, так, чтобы отросток аллонжа бы погружен в жидкость на 1-1,5 см.

8.2.8.10.3.2. После отгонки пробу из колбы-приемника переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, промывают трубку холодильника и колбу-приемник небольшим количеством безаммиачной воды и присоединяют промывную воду к пробе. Доводят раствор в колбе до метки безаммиачной водой и перемешивают. Далее отбирают 50

см³ отгона в сухую коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают 1 см³ раствора сегнетовой соли, перемешивают, затем добавляют 1 см³ реактива Несслера и опять хорошо перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 440 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см относительно дистиллированной воды.

8.2.8.10.3.3. Холостой опыт выполняют аналогично, используя 100 см³ безаммиачной воды.

8.2.8.10.4. Устранение мешающих влияний

8.2.8.10.4.1. Выполнению измерений мешают компоненты, обуславливающие жесткость воды, железо, сульфиды, активный хлор, мутность и цветность воды, амины, хлорамины, альдегиды, спирты и некоторые другие органические соединения, реагирующие с реактивом Несслера.

8.2.8.10.4.2. Мешающее влияние активного хлора устраняется добавлением эквивалентного количества раствора тиосульфата натрия. Влияние кальция и магния (жесткости) в значительной степени устраняется добавлением раствора сегнетовой соли, однако при высокой жесткости использование комплексообразователя не является достаточно эффективным. Мутность удаляют фильтрованием.

8.2.8.10.4.3. Для устранения влияния сульфидов и железа при выполнении измерений без отгонки к 100 см³ нейтральной или слабощелочной пробы приливают 1 см³ раствора соли цинка, перемешивают, а затем фильтруют через бумажный фильтр, промытый 1 %-ной соляной кислотой, а затем безаммиачной водой. Первую порцию фильтрата отбрасывают. Холостой опыт в таких случаях выполняют также с добавлением соли цинка и фильтрованием для учета возможного загрязнения реактивов аммиаком.

8.2.8.10.4.4. При выполнении измерений массовой концентрации аммонийного азота в окрашенных водах без отгонки вводят поправку на цветность. Для этого к другой порции анализируемой воды добавляют все реактивы кроме реактива Несслера, вместо которого приливают 1 см³ 10 %-ного раствора NaOH. Оптическую плотность полученного раствора вычитают из оптической плотности пробы.

8.2.8.10.4.5. Наиболее надежным способом устранения мешающих влияний неорганических компонентов, цветности, мутности и нелетучих органических веществ является отгонка аммиака из слабощелочного раствора, однако при этом не удастся устранить влияние аминов, хлораминов, альдегидов и других, отгоняющихся с паром,

соединений. В случае присутствия перечисленных веществ, следует использовать другую методику определения аммонийного азота. Для устранения влияния сульфидов перед отгонкой к пробе приливают 1 см³ раствора соли цинка. Холостой опыт также выполняют с добавлением раствора соли цинка.

8.2.8.11. Вычисление и оформление результатов измерений

8.2.8.11.1. Вычисляют значение оптической плотности A_x , соответствующее концентрации аммонийного азота в анализируемой пробе по формуле

$$A_x = A - A_1 - A_2, \quad (8.22)$$

где A – значение оптической плотности анализируемой пробы воды, полученное в ходе выполнения измерений;

A_1 – значение собственной оптической плотности пробы (при выполнении измерений без отгонки);

A_2 – значение оптической плотности холостой пробы.

8.2.8.11.2. По соответствующей градуировочной зависимости находят массовую концентрацию аммонийного азота X_r , мг/дм³, отвечающую полученному значению оптической плотности A_x .

8.2.8.11.3. При выполнении измерений в диапазоне от 0,050 до 0,30 мг/дм³ включительно массовую концентрацию аммонийного азота в исходной пробе воды X , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{X_r \cdot 100}{150}. \quad (8.23)$$

8.2.8.11.4. При выполнении измерений в диапазоне концентраций свыше 4,00 мг/дм³ после разбавления пробы массовую концентрацию аммонийного азота в исходной пробе воды X , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = X_r \cdot \eta. \quad (8.24)$$

8.2.8.11.5. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (8.25)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации аммонийного азота, мг/дм³ (см. таблицу 8.7).

8.2.8.11.6. См. 2.4.2.2.2.

8.2.8.11.7. См. 8.2.7.11.6.

8.2.8.11.8. См. 8.2.7.11.7.
8.2.8.11.9. См. 8.2.7.11.8.
8.2.8.11.10. См. 8.2.7.11.9.

8.2.8.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

8.2.8.12.1. Общие положения

8.2.8.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

8.2.8.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

8.2.8.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

8.2.8.12.2.1. Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если массовая концентрация аммонийного азота в рабочей пробе составляет 0,6 мг/дм³ и более. В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно 8.2.8.12.3. Для введения добавок используют ГСО или аттестованный раствор аммонийного азота (приложение Д).

8.2.8.12.2.2. См. 2.5.2.4.

8.2.8.12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5.

8.2.8.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

8.2.9. РД 52.24.364. Массовая концентрация общего азота в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия

8.2.9.1. Область применения

8.2.9.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации общего азота в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом в диапазоне от 0,05 до 10,0 мг/дм³. При анализе проб воды с массовой концентрацией общего азота, превышающей 10,0 мг/дм³, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы водой, не содержащей соединений азота.

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

8.2.9.2. Приписанные характеристики погрешности измерений

8.2.9.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 8.9.

При выполнении измерений общего азота в пробах с массовой концентрацией свыше 10,0 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения концентрации общего азота в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения общего азота фотометрическим методом после окисления персульфатом калия равен 0,04 мг/дм³.

8.2.9.2.2. См. 4.2.2.2.2.

8.2.9.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

8.2.9.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

Таблица 8.9

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации общего азота 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) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 0,05 до 10,0 включ.	$0,01 + 0,030 \cdot X$	$0,01 + 0,040 \cdot X$	$0,01 + 0,027 \cdot X$	$0,03 + 0,080 \cdot X$

8.2.9.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

8.2.9.3.1.4. pH-метр или иономер любого типа с комплектом электродов для измерения pH (pH-150, pH-155, Экотест-2000, Анион-410 и др.).

8.2.9.3.1.5. Термометр по ГОСТ 29224-91 с диапазоном измерения температур от 0 °С до 150 °С и ценой деления не более 1 °С.

8.2.9.3.1.6. Государственный стандартный образец состава водных растворов общего азота ГСО 7193-95/7194-95 (далее – ГСО).

8.2.9.3.1.7. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 10 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

8.2.9.3.1.8. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 2 шт.; 2 см³ – 4 шт.; 5 см³ – 3 шт.; 10 см³ – 2 шт.

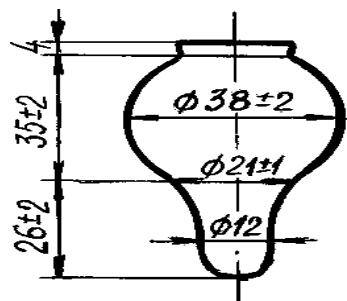
8.2.9.3.1.9. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 3 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 20 или 25 см³ – 1 шт.

8.2.9.3.1.10. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 2 шт.; 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

8.2.9.3.1.11. Пробирка градуированная исполнения 1 (коническая) по ГОСТ 1770-74.

8.2.9.3.1.12. Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см³ – 10-15 шт.

8.2.9.3.1.13. Пробирки диаметром 21 мм, высотой 200 мм типа П1-21-200 ТС или П2-21-200 ТС по ГОСТ 25336-82 – 8 шт.



(размеры даны в миллиметрах)

Рис. 8.6. Пробка-холодильник

8.2.9.3.1.14. Пробки-холодильники (рисунок 8.6) – 8 шт.

8.2.9.3.1.15. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 3 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 400 см³ – 1 шт.; 600 см³ – 2 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

8.2.9.3.1.16. Редуктор (рисунок 8.5).

8.2.9.3.1.17. Ступка №2 или 3 с пестиком по ГОСТ 9147-80 – 1 шт.

8.2.9.3.1.18. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-19/9 – 2 шт.; СВ-24/10 – 1 шт.; СВ-34/12 – 1 шт.

8.2.9.3.1.19. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм – 8 шт.; 75 мм – 1 шт.

8.2.9.3.1.20. Колонка стеклянная с краном и пористой пластиной высотой 50-60 см, диаметром 2-4 см или бюретка с прямым краном вместимостью 50 см³ по ГОСТ 29251-91 с прокладкой из стеклоткани или стекловаты – 2 шт.

8.2.9.3.1.21. Слянка с тубусом исполнения 1, 2 или 3 вместимостью 2 или 3 дм³ по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

8.2.9.3.1.22. Колба с тубусом (колба Бунзена) исполнения 1 или 2 вместимостью 500 см³ по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

8.2.9.3.1.23. Воронка фильтрующая с пористой пластиной ВФ-1-40-ПОР 160, ТХС по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

8.2.9.3.1.24. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

8.2.9.3.1.25. Чашка биологическая (Петри) ЧБН-2 по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

8.2.9.3.1.26. Шпатель пластмассовый – 2 шт.

8.2.9.3.1.27. Палочка стеклянная.

8.2.9.3.1.28. Промывалка.

8.2.9.3.1.29. Посуда стеклянная (в том числе темного стекла) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 дм³.

8.2.9.3.1.30. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 0,25 дм³ и 1,0 дм³.

8.2.9.3.1.31. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

8.2.9.3.1.32. Баня водно-глицериновая.

8.2.9.3.1.33. Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

8.2.9.3.1.34. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

8.2.9.3.1.35. Холодильник бытовой.

8.2.9.3.1.36. Насос вакуумный любого типа.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 8.2.9.3.1.

8.2.9.3.2. Реактивы и материалы

8.2.9.3.2.1. Карбамид (мочевина) по ГОСТ 6691-77, ч.д.а., и D,L-лейцин по ТУ 6-09-1170-77, ч. (при отсутствии ГСО).

8.2.9.3.2.2. Калий надсернокислый (персульфат калия) по ГОСТ 4146-74, ч.д.а., перекристаллизованный.

8.2.9.3.2.3. Калий азотнокислый (нитрат калия) по ГОСТ 4217-77, х.ч.

8.2.9.3.2.4. Аммоний хлористый (хлорид аммония) по ГОСТ 3773-72, ч.д.а.

8.2.9.3.2.5. Реактив Грисса по ТУ 6-09-3569-74, ч.д.а. или кислота сульфаниловая по ГОСТ 5821-78, ч.д.а., и 1-нафтиламин, ч.д.а.

8.2.9.3.2.6. Натрий азотистокислый (нитрит натрия) по ГОСТ 4197-74, х.ч.

8.2.9.3.2.7. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, ч.д.а.

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

8.2.9.3.2.9. Кислота уксусная по ГОСТ 61-75, х.ч.

8.2.9.3.2.10. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

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

8.2.9.3.2.12. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

8.2.9.3.2.13. Глицерин по ГОСТ 6259-75, ч.

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

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

8.2.9.3.2.16. Катионит сильноокислотный КУ-2-8-чС по ГОСТ 20298-74 или другой, равноценный по характеристикам.

8.2.9.3.2.17. Анионит сильноосновной АВ-17-8-чС по ГОСТ 20301-74 или другой, равноценный по характеристикам.

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

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 8.2.9.3.2.

8.2.9.3.3. Дополнительное оборудование и реактивы для получения кадмия металлического омедненного

См. 8.2.5.3.3.

8.2.9.4. Метод измерения

Выполнение измерений массовой концентрации общего азота основано на окислении азотсодержащих соединений персульфатом калия при нагревании в щелочной среде. Азот, содержащийся в органических и неорганических соединениях, в результате реакции превращается в нитраты, которые далее восстанавливают омедненным металлическим кадмием до нитритов с последующим определением последних по цветной реакции с реактивом Грисса. Максимум оптической плотности в спектре получающегося при этом азокрасителя наблюдается при длине волны 520 нм.

Органический азот определяется по разности между общим содержанием азота и содержанием неорганических форм (нитратов, нитритов, ионов аммония).

Степень превращения органического азота в нитраты в основном составляет от 90 % до 100 %, за исключением соединений, содержащих азогруппы ($-N=N-$) или гидразогруппы ($-N=NH$). Степень окисления их до нитратов не превышает 40 %, а оставшая часть превращается в свободный азот.

Мешающих влияний при выполнении измерений массовой концентрации общего азота фотометрическим методом после окисления персульфатом не обнаружено.

8.2.9.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

8.2.9.5.2. См. 4.3.2.5.2.

8.2.9.5.3. См. 4.2.2.5.3.

8.2.9.5.4. См. 8.2.5.5.4.

8.2.9.5.5. См. 8.2.5.5.5.

8.2.9.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее года и освоившие методику.

8.2.9.7. Условия выполнения измерений

8.2.9.7.1. См. 4.2.2.7.

8.2.9.7.2. В помещении, где выполняют измерения массовой концентрации общего азота, запрещается проводить работы, связанные с применением аммиака, щелочных растворов солей аммония и других летучих соединений азота.

8.2.9.8. Отбор и хранение проб

8.2.9.8.1. Отбор проб для определения общего азота производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы отбирают в склянки вместимостью 0,25 дм³, предварительно ополоснув их 2-3 раза отбираемой водой. Если требуется определять общий азот растворенный, пробу сразу после отбора фильтруют через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм. Мембранные фильтры перед употреблением очищают двух-трехкратным кипячением в течение 15-20 мин в 100 см³ деионированной воды. Чистые фильтры хранят в плотно закрытом бьюксе. Первую порцию фильтрата отбрасывают. При необходимости определения валового содержания общего азота отбирают нефильтрованную пробу.

8.2.9.8.2. В связи с тем, что соединения азота биохимически неустойчивы, пробу следует анализировать в течение суток. Длительное хранение возможно при замораживании пробы. Пробы, законсерви-

рованные серной кислотой из расчета 1 см³ раствора H₂SO₄ (1:1) на 0,25 дм³ воды, можно хранить до 5 дней в холодильнике.

8.2.9.9. Подготовка к выполнению измерений

8.2.9.9.1. Приготовление растворов и реактивов

8.2.9.9.1.1. Раствор персульфата калия

В 100 см³ теплой (t = 40-45 °С) деионированной воды растворяют 4 г перекристаллизованного персульфата калия. Раствор хранят не более 5 дней в темной склянке.

Очистка персульфата калия перекристаллизацией приведена в приложении Л.

8.2.9.9.1.2. Раствор гидроксида натрия, 1,5 моль/дм³

Растворяют 15 г гидроксида натрия в 250 см³ деионированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде.

8.2.9.9.1.3. Деионированная вода

Деионированную воду получают в соответствии с приложением П.

8.2.9.9.1.4. Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм³

Растворяют 40 г гидроксида натрия в 1 дм³ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде.

8.2.9.9.1.5. Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм³

Растворяют 84 см³ концентрированной соляной кислоты в 916 см³ дистиллированной воды.

8.2.9.9.1.6. Раствор соляной кислоты, 0,05 моль/дм³

См. 8.2.5.9.1.4.

8.2.9.9.1.7. Раствор хлорида аммония, 5 г/дм³

См. 8.2.5.9.1.1.

8.2.9.9.1.8. Раствор реактива Грисса

См. 8.2.3.9.1.1.

8.2.9.9.1.9. Раствор уксусной кислоты, 12 %-ный

См. 8.2.3.9.1.2.

8.2.9.9.1.10. Раствор серной кислоты, 0,05 моль/дм³

В 1 дм³ дистиллированной воды растворяют 2,8 см³ концентрированной серной кислоты.

8.2.9.9.1.11. Раствор серной кислоты, 0,025 моль/дм³

К 250 см³ раствора серной кислоты 0,05 моль/дм³ добавляют 250 см³ дистиллированной воды.

8.2.9.9.1.12. Раствор серной кислоты, 1:1

См. 8.2.5.9.1.5.

8.2.9.9.1.13. Раствор гидроксида натрия, 10 %-ный

См. 8.2.5.9.1.6.

8.2.9.9.1.14. Кадмий металлический омедненный

Кадмий металлический омедненный получают в соответствии с приложением У.

8.2.9.9.1.15. Раствор нитрата калия с массовой концентрацией нитратного азота 250 мг/дм³

См. приложение Д.

8.2.9.9.1.16. Раствор нитрита натрия с массовой концентрацией нитритного азота 250 мг/дм³

См. приложение Д.

8.2.9.9.1.17. Водно-глицериновая смесь

Смешивают 1 объемную часть глицерина с 2 объемными частями дистиллированной воды.

8.2.9.9.2. Подготовка водно-глицериновой бани

В качестве бани может использоваться любой металлический сосуд высотой около 20 см с плотно закрывающейся крышкой. В крышке вырезают отверстия для установки пробирок и термометра. Диаметр отверстий должен как можно более точно соответствовать диаметру пробирок для предотвращения значительного испарения воды из бани. Пробирки, установленные в бане, должны выступать над крышкой не более, чем на 2 см.

Количество отверстий зависит от диаметра бани, но их должно быть не менее 8. На дно бани следует положить металлическую сетку или подставку с отверстиями произвольного размера. Если стенки сосуда тонкие, для уменьшения теплообмена снаружи его следует покрыть слоем асбеста. Баня заполняется водно-глицериновой смесью на высоту 14-16 см и устанавливается на электроплитку мощностью 0,8-1 кВт.

Температура бани после закипания должна быть 103 °С - 104 °С. Если температура ниже требуемой величины, в смесь следует добавить глицерин, в противном случае – разбавить водой. В процессе кипения за счет небольшого испарения воды температура бани может повышаться на 1-2 °С. Перед выполнением анализа следующей серии в баню следует добавить дистиллированную воду до первоначального уровня и проверить температуру кипения.

Примечание – Для нагревания пробирок вместо водно-глицериновой бани может использоваться термостат (термоблок), позволяющий установить необходимую температуру и обеспечить равномерное нагревание жидкости в пробирках.

8.2.9.9.3. Подготовка кадмиевого редуктора

См. 8.2.5.9.2.

8.2.9.9.4. Приготовление градуировочных растворов

8.2.9.9.4.1. Градуировочный раствор готовят из ГСО с концентрацией общего азота $0,500 \text{ г/дм}^3$ ($0,500 \text{ мг/см}^3$).

Для приготовления градуировочного раствора вскрывают ампулу и переносят ее содержимое в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают $2,00 \text{ см}^3$ образца с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 2 см^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 . Объем в колбе доводят до метки деионированной водой и перемешивают. Массовая концентрация общего азота в градуировочном растворе составит $10,0 \text{ мг/дм}^3$ (если концентрация общего азота в ГСО не равна точно $0,500 \text{ мг/см}^3$, рассчитывают массовую концентрацию общего азота в градуировочном растворе соответственно концентрации конкретного образца, либо пересчитывают объем ГСО, который необходимо отобрать, чтобы получить раствор с концентрацией общего азота $10,0 \text{ мг/дм}^3$). Градуировочный раствор используется в день приготовления и хранению не подлежит.

8.2.9.9.4.2. При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочного раствора использовать аттестованную смесь, приготовленную из мочевины и D,L-лейцина. Методика приготовления аттестованной смеси приведена в приложении Д.

8.2.9.9.5. Установление градуировочной зависимости

Для приготовления градуировочных образцов в пробирки, дважды промытые деионированной водой, с помощью градуированных пипеток вместимостью 2 и 5 см^3 помещают 0; 0; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50; $3,00 \text{ см}^3$ градуировочного раствора и доводят объем пробы в каждой пробирке до 10 см^3 деионированной водой.

Содержание общего азота в градуировочных образцах составит соответственно 0; 0; 0,0050; 0,0100; 0,0150; 0,0200; 0,0250 и 0,0300 мг. Далее выполняют все операции, описанные в разделе 8.2.9.10. Среднее значение холостого опыта вычитают из оптических плотностей образцов, содержащих азот.

Градуировочную зависимость оптической плотности от содержания азота в образцах рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при приготовлении нового редуктора, либо замене измерительного прибора, но не реже одного раза в год.

8.2.9.9.6. Контроль стабильности градуировочной характеристики

8.2.9.9.6.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед анализом серии проб. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 8.2.9.9.5 (не менее 3).

8.2.9.9.6.2. См. 2.5.3 и таблицу 8.10.

Таблица 8.10

Допустимые расхождения между измеренными и приписанными значениями содержания общего азота в образце при контроле стабильности градуировочной зависимости

Приписанное значение содержания общего азота в образце, мг	Допустимое расхождение d, мг	Приписанное значение содержания общего азота в образце, мг	Допустимое расхождение d, мг
0,0050	0,0003	0,0200	0,0009
0,0100	0,0005	0,0250	0,0011
0,0150	0,0007	0,0300	0,0013

8.2.9.10. Выполнение измерений

8.2.9.10.1. Пробирки и пробки-холодильники дважды промывают деионизированной водой и помещают в пробирки с помощью пипетки аликвоту (2,0-25,0 см³) пробы воды, содержащую не более 0,030 мг азота. Рекомендуемый объем аликвоты при различной концентрации общего азота приведен в таблице 8.11.

При отборе аликвоты для определения массовой концентрации валового азота (суммы растворенных и взвешенных форм общего азота) пробу следует тщательно перемешивать встряхиванием в течение 3 мин, после чего немедленно отобрать аликвоту для анализа.

Таблица 8.11

Рекомендуемый объем пробы воды при выполнении измерений массовой концентрации общего азота фотометрическим методом

Массовая концентрация общего азота, мг/дм ³	Объем пробы, см ³	Массовая концентрация общего азота, мг/дм ³	Объем пробы, см ³ .
От 0,05 до 0,3 включ.	25	Св. 2,5 до 5,0 включ	5
Св.0,3 до 0,5 включ.	20	Св.5,0 до 10,0 включ.	2
Св.0,5 до 2,5 включ.	10		

Добавляют к пробе 3 см³ раствора персульфата калия и 1,5 см³ раствора гидроксида натрия с концентрацией 1,5 моль/дм³. Закрывают пробирки пробками-холодильниками, заполненными дистиллирован-

ной водой, и немедленно помещают в кипящую водно-глицериновую баню. Одновременно с каждой серией проб проводят анализ холостой пробы. Для этого в пробирку помещают 3 см³ раствора персульфата калия и 1,5 см³ раствора гидроксида натрия, 1,5 моль/дм³, (без добавления деионированной воды) и также ставят в баню. Уровень жидкости в бане должен быть выше уровня жидкости в пробирках не менее чем на 2 см. Температура бани, измеренная через 15 мин после установки в нее пробирок, должна быть (104±1) °С (при объеме пробы воды 20-25 см³ температуру бани следует поддерживать (103±1) °С).

8.2.9.10.2. Через 40-45 мин (не более!) пробирки вынимают из бани и охлаждают. Содержимое каждой пробирки количественно переносят в стакан вместимостью 100 см³, предварительно сполоснув пробки-холодильники небольшим количеством дистиллированной воды, доводят рН пробы до величины 7-8 раствором серной кислоты с концентрацией 0,05 моль/дм³ при помощи рН-метра. При отсутствии рН-метра допустимо использование универсальной индикаторной бумаги. При анализе сильно минерализованных проб образуются обильные осадки гидроксидов металлов, не растворяющихся при доведении рН до величины 7-8. В таком случае необходимо подкислить пробу до рН 2-3 тем же раствором серной кислоты, а затем нейтрализовать, добавляя по каплям раствор гидроксида натрия с концентрацией 1,5 моль/дм³.

8.2.9.10.3. После нейтрализации пробу количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, ополаскивая стакан небольшими порциями дистиллированной воды. Добавляют 2 см³ раствора хлорида аммония, доводят раствор в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Далее пробу пропускают через редуктор с омедненным кадмием. Первые 60-65 см³ пробы, прошедшие через редуктор, отбрасывают, следующую порцию раствора объемом 25 см³ отбирают в мерный цилиндр вместимостью 25 см³. Предварительно цилиндр ополаскивают тем же раствором.

Из цилиндра пробу переносят в сухую коническую колбу вместимостью 50 см³, немедленно добавляют 1,5 см³ раствора реактива Грисса и тщательно перемешивают. Через 40 мин измеряют оптическую плотность пробы при длине волны 520 нм на спектрофотометрах или фотометрах с непрерывной разверткой спектра (на фотометрах, снабженных светофильтрами – при длине волны 540 нм) относительно дистиллированной воды в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см.

После пропускания каждой серии проб (не более 10) колонку следует промыть 20 см³ раствора серной кислоты 0,025 моль/дм³, затем дистиллированной водой (80-100 см³).

При анализе сильнозагрязненных вод (величина химического потребления кислорода более 50 мг/дм³) в пробу для окисления следует добавить 5 см³ раствора персульфата калия и 2 см³ раствора щелочи. Аналогично выполняют и анализ холостой пробы.

8.2.9.11. Вычисление результатов измерений

8.2.9.11.1. Массовую концентрацию общего азота в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{q \cdot 1000}{V}, \quad (8.26)$$

где q – содержание общего азота в пробе, найденное по градуировочной зависимости, мг;

V – объем аликвоты пробы, взятый для анализа, см³.

8.2.9.11.2. Массовую концентрацию органического азота X_{AO} , мг/дм³, в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X_{AO} = X - X_{AM}, \quad (8.27)$$

где X – массовая концентрация общего азота, мг/дм³;

X_{AM} – массовая концентрация минерального азота, мг/дм³.

Массовая концентрация минерального азота X_{AM} , мг/дм³, рассчитывается по формуле

$$X_{AM} = X_{N-NO_2} + X_{N-NO_3} + X_{N-NH_4}, \quad (8.28)$$

где X_{N-NO_2} – массовая концентрация нитритного азота, найденная фотометрическим методом (например, в соответствии с РД 52.24.381, РД 52.24.518), мг/дм³;

X_{N-NO_3} – массовая концентрация нитратного азота, найденная фотометрическим методом после восстановления нитратов до нитритов (например, в соответствии с РД 52.24.380, РД 52.24.523), мг/дм³;

X_{N-NH_4} – массовая концентрация аммонийного азота, найденная фотометрическим методом в виде индофенолового синего по РД 52.24.383, мг/дм³.

8.2.9.11.3. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (8.29)$$

где $\pm\Delta$ – границы характеристик погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации общего азота (таблица 8.9), мг/дм³.

Погрешность расчета массовой концентрации органического азота Δ_{AO} , мг/дм³, вычисляют по формуле

$$\Delta_{AO} = X_{AO} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta}{X}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{N-NO_2}}{X_{N-NO_2}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{N-NO_3}}{X_{N-NO_3}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{N-NH_4}}{X_{N-NH_4}}\right)^2}, \quad (8.30)$$

где X_{AO} – массовая концентрация азота органического, мг/дм³;

Δ – значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации общего азота X , мг/дм³;

X – массовая концентрация общего азота, мг/дм³;

Δ_{N-NO_2} – значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации нитритного азота X_{N-NO_2} , мг/дм³;

Δ_{N-NO_3} – значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации нитратного азота X_{N-NO_3} , мг/дм³;

Δ_{N-NH_4} – значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации аммонийного азота X_{N-NH_4} , мг/дм³.

8.2.9.11.4. См. 2.4.2.2.2.

8.2.9.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

8.2.9.12.1. Общие положения

8.2.9.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

8.2.9.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

8.2.9.12.2. *Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок*

См. 2.5.2.5.

8.2.9.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

8.2.10. РД 52.24.481. Массовая концентрация общего азота в водах. Методика выполнения измерений УФ-спектрофотометрическим методом после окисления персульфатом калия

8.2.10.1. Область применения

8.2.10.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации общего азота в пробах природных и очищенных сточных вод УФ-спектрофотометрическим методом в диапазоне от 0,40 до 6,00 мг/дм³. При анализе проб воды с массовой концентрацией общего азота, превышающей 6,00 мг/дм³, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы водой, не содержащей соединений азота.

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

8.2.10.2. Приписанные характеристики погрешности измерений

8.2.10.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 8.12.

При выполнении измерений общего азота в пробах с массовой концентрацией свыше 6,00 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения концентрации общего азота в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения общего азота УФ-спектрофотометрическим методом после окисления персульфатом калия равен 0,2 мг/дм³.

8.2.10.2.2. См. 4.2.2.2.2.

Таблица 8.12

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации общего азота 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) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 0,40 до 6,00 включ.	$0,02 + 0,020 \cdot X$	$0,02 + 0,035 \cdot X$	$0,039 \cdot X$	$0,04 + 0,077 \cdot X$

8.2.10.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

8.2.10.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

8.2.10.3.1.1. Спектрофотометр любого типа (СФ-46, СФ-56 и др.), позволяющий проводить измерения в УФ-области спектра, с кварцевыми кюветами.

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

8.2.10.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

8.2.10.3.1.4. рН-метр или иономер любого типа с комплектом электродов для измерения рН (рН-150, рН-155, Экотест-2000, Анион-410 и др.).

8.2.10.3.1.5. Термометр по ГОСТ 29224-91 с диапазоном от 0 °С до 150 °С и ценой деления не более 1 °С.

8.2.10.3.1.6. Государственный стандартный образец состава водных растворов общего азота ГСО 7193-95/7194-95 (далее – ГСО).

8.2.10.3.1.7. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 8 шт.; 100 см³ – 4 шт.

8.2.10.3.1.8. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 2 шт.; 2 см³ – 3 шт.; 5 см³ – 3 шт.; 10 см³ – 1 шт.

8.2.10.3.1.9. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 3 шт.; 20 см³ – 1 шт.

8.2.10.3.1.10. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 3 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

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

8.2.10.3.1.12. Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 25 – 50 см³ – 10 шт.

8.2.10.3.1.13. Пробирки диаметром 21 мм, высотой 200 мм типа П1-21-200 ТС или П2-21-200 ТС по ГОСТ 25336-82 – 8 шт.

8.2.10.3.1.14. Пробки-холодильники (рисунок 8.6) – 8 шт.

8.2.10.3.1.15. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 3 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 600 см³ – 2 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

8.2.10.3.1.16. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-19/9 – 2 шт.; СВ-24/10 – 1 шт.; СВ-34/12 – 1 шт.

8.2.10.3.1.17. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм – 8 шт.; 75 мм – 1 шт.

8.2.10.3.1.18. Колонка стеклянная с краном и пористой пластиной высотой 50-60 см, диаметром 2-4 см или бюретка с прямым краном вместимостью 50 см³ по ГОСТ 29251-91 с прокладкой из стеклоткани или стекловаты – 2 шт.

8.2.10.3.1.19. Склянка с тубусом исполнения 1, 2 или 3 вместимостью 2-3 дм³ по ГОСТ 25336-82.

8.2.10.3.1.20. Колба с тубусом (колба Бунзена) исполнения 1 или 2 вместимостью 500 см³ по ГОСТ 25336-82.

8.2.10.3.1.21. Воронка фильтрующая с пористой пластиной ВФ-1-40-ПОР 160, ТХС по ГОСТ 25336-82.

8.2.10.3.1.22. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

8.2.10.3.1.23. Баня водно-глицериновая.

8.2.10.3.1.24. Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

8.2.10.3.1.25. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

8.2.10.3.1.26. Чашка биологическая (Петри) ЧБН-2 по ГОСТ 25336-82.

8.2.10.3.1.27. Шпатели пластмассовые – 2 шт.

8.2.10.3.1.28. Палочка стеклянная.

8.2.10.3.1.29. Промывалка.

8.2.10.3.1.30. Трубки соединительные из силиконовой резины и стеклянные диаметром 5-6 мм.

8.2.10.3.1.31. Пробки резиновые.

8.2.10.3.1.32. Посуда стеклянная (в том числе темного стекла) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 дм³.

8.2.10.3.1.33. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 0,25 дм³ и 1,0 дм³.

8.2.10.3.1.34. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

8.2.10.3.1.35. Холодильник бытовой.

8.2.10.3.1.36. Насос вакуумный любого типа.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 8.2.10.3.1.

8.2.10.3.2. Реактивы и материалы

8.2.10.3.2.1. Карбамид (мочевина) по ГОСТ 6691-77, ч.д.а., и D,L-лейцин по ТУ 6-09-1170-77, ч. (при отсутствии ГСО).

8.2.10.3.2.2. Калий надсерноокислый (персульфат калия) по ГОСТ 4146-74, ч.д.а.

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

8.2.10.3.2.4. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, ч.д.а.

8.2.10.3.2.5. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

8.2.10.3.2.6. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, ч.д.а.

8.2.10.3.2.7. Гидроксиламин гидрохлорид по ГОСТ 5456-79, ч.д.а.

8.2.10.3.2.8. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

8.2.10.3.2.9. Глицерин по ГОСТ 6259-75, ч.

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

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

8.2.10.3.2.12. Катионит сильноокислотный КУ-2-8-чС по ГОСТ 20298-74 или другой, равноценный по характеристикам.

8.2.10.3.2.13. Анионит сильноосновной АВ-17-8-чС по ГОСТ 20301-74 или другой, равноценный по характеристикам.

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

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 8.2.10.3.2.

8.2.10.4. Метод измерения

Выполнение измерений массовой концентрации общего азота основано на окислении азотсодержащих соединений персульфатом калия при нагревании в щелочной среде. Азот, содержащийся в органических и неорганических соединениях, в результате реакции превращается в нитраты. Содержание нитратов в пробе после окисления измеряют по поглощению в УФ-области спектра ($\lambda = 210 \text{ нм}$).

Органический азот определяется по разности между общим содержанием азота и содержанием неорганических форм (нитратов, нитритов, ионов аммония).

Определению мешают значительные количества тяжелых металлов (более 10 мг/дм^3), а также 1 мг/дм^3 хрома и 1 мг/дм^3 железа. Мешающее влияние хрома (VI) и железа (III) до концентрации 10 мг/дм^3 устраняется добавлением гидроксилamina. При высоком содержании азота устранить влияние металлов при концентрации более 10 мг/дм^3 можно за счет разбавления.

8.2.10.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

8.2.10.5.1. См. 8.2.9.5.1.

8.2.10.5.2. См. 4.3.2.5.2.

8.2.10.5.3. См. 4.2.2.5.3.

8.2.10.5.4. См. 5.2.2.5.5.

8.2.10.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее 6 месяцев и освоившие методику.

8.2.10.7. Условия выполнения измерений

8.2.10.7.1. См. 4.2.2.7.

8.2.10.7.2. См. 8.2.9.7.2.

8.2.10.8. Отбор и хранение проб

См. 8.2.9.8.

8.2.10.9. Подготовка к выполнению измерений

8.2.10.9.1. Приготовление растворов и реактивов

8.2.10.9.1.1. Раствор персульфата калия

См. 8.2.9.9.1.1.

8.2.10.9.1.2. Раствор гидроксида натрия, 1,5 моль/дм³

См. 8.2.9.9.1.2.

8.2.10.9.1.3. Деионированная вода

Деионированную воду получают в соответствии с приложением

П.

8.2.10.9.1.4. Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм³

См. 8.2.9.9.1.4.

8.2.10.9.1.5. Раствор соляной кислоты, 2 моль/дм³

Растворяют 168 см³ концентрированной соляной кислоты в 832 см³ дистиллированной воды.

8.2.10.9.1.6. Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм³

См. 8.2.9.9.1.5.

8.2.10.9.1.7. Раствор гидроксиламина, 0,2 %-ный

Растворяют 0,2 г гидроксиламина гидрохлорида в 100 см³ раствора соляной кислоты 2 моль/дм³. Хранят в темной склянке в холодильнике.

8.2.10.9.1.8. Водно-глицериновая смесь

См. 8.2.9.9.1.17.

8.2.10.9.2. Подготовка водно-глицериновой бани

См. 8.2.9.9.2.

8.2.10.9.3. Приготовление градуировочных растворов

8.2.10.9.3.1. Градуировочный раствор готовят из ГСО с концентрацией общего азота 0,500 г/дм³ (0,500 мг/см³).

Для приготовления градуировочного раствора вскрывают ампулу и переносят ее содержимое в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают 2 см³ образца с помощью чистой сухой градуированной

пипетки вместимостью 2 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Объем в колбе доводят до метки деионированной водой и перемешивают. Массовая концентрация общего азота в градуировочном растворе составляет 20,0 мг/дм³ (если концентрация общего азота в ГСО не равна точно 0,500 мг/см³, тогда рассчитывают массовую концентрацию общего азота в градуировочном растворе соответственно концентрации конкретного образца, либо пересчитывают объем стандартного образца, который необходимо отобрать, чтобы получить раствор с концентрацией общего азота 20,0 мг/дм³).

Градуировочный раствор используется в день приготовления и хранению не подлежит.

8.2.10.9.3.2. При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочного раствора использовать аттестованную смесь, приготовленную из мочевины и D,L-лейцина. Методика приготовления аттестованной смеси приведена в приложении Д.

8.2.10.9.4. Установление градуировочной зависимости

Для приготовления градуировочных образцов в пробирки, дважды промытые деионированной водой, помещают 0; 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 см³ градуировочного раствора и доводят объем пробы в каждой пробирке до 10 см³ деионированной водой.

Содержание общего азота в пробах составит соответственно 0; 0; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040; 0,050 и 0,060 мг. Далее выполняют все операции, описанные в разделе 8.2.10.10.

Градуировочную зависимость оптической плотности от содержания азота в пробе рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают не реже 1 раза в квартал и, в обязательном порядке, при использовании новой партии персульфата калия, либо замене измерительного прибора.

8.2.10.9.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

8.2.10.9.5.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед анализом серии проб.

8.2.10.9.5.2. См. 2.5.3 и таблицу 8.13.

**Допустимые расхождения между измеренными и приписанными значениями
содержания общего азота в образце при контроле стабильности
градуировочной характеристики**

Приписанное значение содержания общего азота в образце, мг	0,010	0,020	0,030	0,040	0,050	0,060
Допустимое расхождение d, мг	0,001	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003

8.2.10.10. Выполнение измерений

8.2.10.10.1. Пробирки и пробки-холодильники дважды промывают деионизированной водой. Помещают в две пробирки с помощью пипетки аликвоты пробы воды (от 1 до 10 см³), содержащие не более 0,06 мг азота. Если объем аликвоты меньше 10 см³, то доводят его деионизированной водой до 10 см³. Добавляют 3 см³ раствора персульфата калия и 1,5 см³ раствора гидроксида натрия с концентрацией 1,5 моль/дм³. Закрывают пробирки пробками-холодильниками, заполненными дистиллированной водой, и немедленно помещают в кипящую водно-глицериновую баню. При отборе аликвоты для определения массовой концентрации валового азота (суммы растворенных и взвешенных форм общего азота), пробу следует тщательно перемешивать встряхиванием в течение 3 мин., после чего немедленно отобрать аликвоту для анализа.

Одновременно с каждой серией проб проводят анализ холостой пробы. Для этого в две пробирки помещают 10 см³ деионизированной воды, 3 см³ раствора персульфата калия и 1,5 см³ раствора гидроксида натрия с концентрацией 1,5 моль/дм³ и также ставят в баню. Уровень жидкости в бане должен быть выше уровня жидкости в пробирках не менее чем на 2 см. Температура бани, измеренная через 15 мин после установки в нее пробирок, должна быть (104±1) °С.

8.2.10.10.2. Через 40-45 мин (не более) пробирки вынимают из бани и добавляют сразу в горячий раствор 2 см³ раствора гидроксиламина. Не ранее, чем через 30 мин, содержимое каждой пробирки количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50 см³, предварительно сполоснув пробки-холодильники небольшим количеством дистиллированной воды. Доводят содержимое колб дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученные растворы фильтруют через фильтр "белая лента" в конические колбы вместимостью 25-50 см³, отбрасывая первые порции фильтрата. Затем измеряют оптическую плотность фильтратов на спектрофотометре в ультрафиолетовой области спектра при длине волны 210 нм в кварцевых

кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см против дистиллированной воды. Усредненную оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

При анализе сильнозагрязненных вод (величина химического потребления кислорода более 50 мг/дм³) следует добавить в пробу 5 см³ раствора персульфата калия и 2 см³ раствора щелочи. Аналогично выполняют и анализ холостой пробы.

8.2.10.11. Вычисление результатов измерений

8.2.10.11.1. Массовую концентрацию общего азота в анализируемой пробе воды X, мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{q \cdot 1000}{V}, \quad (8.31)$$

где q – содержание общего азота в пробе, найденное по градуировочной зависимости, мг;

V – объем аликвоты пробы, взятый для анализа, см³.

8.2.10.11.2. См. 8.2.9.11.2.

8.2.10.11.3. См. 8.2.9.11.3.

8.2.10.11.4. См. 2.4.2.2.2.

8.2.10.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

8.2.10.12.1. Общие положения

8.2.10.12.1.1. 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).

8.2.10.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

8.2.10.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости

См. 2.5.2.1.

8.2.10.12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок
См. 2.5.2.5.

8.2.10.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

8.3. Соединения фосфора

8.3.1. Общая характеристика

Фосфор относится к числу биогенных элементов, имеющих особое значение для развития жизни в водных объектах. Соединения фосфора встречаются во всех живых организмах, они регулируют энергетические процессы клеточного обмена. В отличие от азота, который крайне редко становится лимитирующим фактором для роста растений, концентрация фосфора в поверхностных водах намного ниже и нередко находится ниже предела обнаружения методик, обычно используемых для его определения. При отсутствии соединений фосфора в воде рост и развитие водной растительности прекращается, однако избыток их также приводит к негативным последствиям, вызывая процессы эвтрофирования водного объекта и ухудшение качества воды.

Соединения фосфора попадают в природные воды в результате процессов жизнедеятельности и посмертного распада водных организмов, выветривания и растворения пород, содержащих фосфаты, обмена с донными осадками, поступления с поверхности водосбора, а также с бытовыми и промышленными сточными водами. Загрязнению природных вод фосфором способствуют широкое применение фосфорных удобрений, полифосфатов, содержащихся в моющих средствах, флотореагентов и др.

В природных водах фосфор может находиться в составе как неорганических, так и органических соединений. Неорганические соединения фосфора в природных водах представлены в основном ортофосфатами и полифосфатами (к последним причисляются также пирофосфаты), причем преобладающей формой обычно являются ор-

тофосфаты – соли ортофосфорной кислоты. Сумму неорганических соединений фосфора часто обозначают термином «фосфор минеральный»; данный термин принят и в настоящем руководстве. Иногда термин «фосфор минеральный» применяют по отношению к ортофосфатам, однако, несмотря на то, что ортофосфаты являются обычно преобладающей формой, такое использование термина некорректно. Если используется термин «фосфаты», обычно имеют в виду ортофосфаты, в противном случае приводят уточнение, например, полифосфаты, пирофосфаты и т.п.

Фосфаты в воде могут присутствовать в виде различных ионов в зависимости от величины pH (таблица 8.14).

Таблица 8.14

Мольные доли, %, производных фосфорной кислоты в зависимости от pH воды

pH	5	6	7	8	8,5	9	10	11
H_3PO_4	0,10	0,01	-	-	-	-	-	-
H_2PO_4^-	97,98	83,68	33,90	4,88	1,60	0,51	0,05	-
HPO_4^{2-}	1,91	16,32	66,10	95,12	98,39	99,45	99,59	96,53
PO_4^{3-}	-	-	-	-	0,01	0,04	0,36	3,47

В водах соединения фосфора, как минеральные, так и органические могут присутствовать в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии. В таблице 8.15 представлена классификация соединений фосфора, присутствующих в природных водах, а также термины, используемые для их идентификации на русском и английском языках.

Переход соединений фосфора из одной формы или физического состояния в другие осуществляется довольно легко, что создает сложности при определении тех или иных его форм. Обычно идентификация их осуществляется по процедуре, с помощью которой проводят определение. В том случае, когда анализируют фильтрованную пробу, говорят о растворенных формах, в противном случае – о суммарном содержании. Содержание взвешенных соединений фосфора находят по разности. Определение растворенных ортофосфатов осуществляется по реакции с молибдатом аммония и аскорбиновой кислотой с образованием молибденовой сини в исходной водной пробе, в то время как для определения полифосфатов и органического фосфора требуется предварительно перевести их в ортофосфаты путем кислого гидролиза или окисления, соответственно. Следует, однако, отметить, что разграничение приведенных форм не является строгим.

При определении ортофосфатов из-за кислой реакции среды может гидролизироваться некоторая часть полифосфатов или лабильных органических соединений фосфора, но доля таких соединений невелика и на практике этим пренебрегают. При определении растворенных форм также может возникать неопределенность из-за возможности быстрого перехода разных форм фосфора друг в друга или прохождения через фильтр коллоидных веществ с размером частиц меньше, чем размер пор фильтра, поэтому иногда используют термин не «растворенные» формы, а «фильтруемые».

Таблица 8.15

Классификация соединений фосфора, присутствующих в природных водах

Химическая форма		Физическое состояние		
		Общее содержание	Растворенные или фильтруемые формы	Взвешенные формы
Все соединения фосфора (total phosphorus)		Валовый фосфор (total dissolved and suspended phosphorus)	Общий растворенный или фильтруемый фосфор (total dissolved or filtrable phosphorus)	Общий взвешенный фосфор (total particulate phosphorus)
Фосфор минеральный или фосфор неорганический (inorganic phosphorus)	Ортофосфаты (orthophosphates)	Общие ортофосфаты (total dissolved and suspended orthophosphates)	Растворенные или фильтруемые ортофосфаты (dissolved or filtrable orthophosphates)	Взвешенные ортофосфаты (particulate orthophosphates)
	Полифосфаты или фосфаты, гидролизующиеся кислотой (acid-hydrolyzable phosphates)	Общие полифосфаты (total dissolved and suspended acid-hydrolyzable phosphates)	Растворенные или фильтруемые полифосфаты (dissolved or filtrable acid-hydrolyzable phosphates)	Взвешенные полифосфаты (particulate acid-hydrolyzable phosphates)
Фосфор органический (organic phosphorus)		Общий органический фосфор (total dissolved and suspended organic phosphorus)	Растворенный органический фосфор (dissolved or filtrable organic phosphorus)	Взвешенный органический фосфор (particulate organic phosphorus)

По причинам, приведенным выше, для получения сравнимых результатов определения соединений фосфора и однозначной их интер-

претации важно строгое соблюдение условий предварительной обработки проб и процедуры анализа, в частности при определении растворенных форм проба должна быть отфильтрована как можно быстрее после отбора через фильтр с размером пор 0,45 мкм.

Концентрация фосфатов в незагрязненных природных водах может составлять тысячные, редко сотые доли мг/дм³. Повышение их содержания свидетельствует о загрязнении водного объекта. Концентрация фосфатов в воде подвержена сезонным колебаниям, поскольку она зависит от интенсивности процессов фотосинтеза и биохимического разложения органических веществ. Минимальные концентрации соединений фосфора наблюдаются весной и летом, максимальные – осенью и зимой.

Уменьшение содержания фосфатов в воде связано с потреблением его водными организмами, а также переходом в донные отложения при образовании нерастворимых фосфатов.

ПДК фосфатов (в пересчете на фосфор) в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет [28]:

- для олиготрофных водных объектов 0,05 мг/дм³;
- для мезотрофных – 0,15 мг/дм³;
- для эвтрофных – 0,20 мг/дм³.

ПДК фосфатов для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения не установлена, в них нормируется только содержание полифосфатов. ПДК полифосфатов составляет 3,5 мг/дм³ в пересчете на фосфат-ион и 1,1 мг/дм³ в пересчете на фосфор [10].

Содержание общего фосфора в слабо загрязненных природных водах может составлять тысячные или сотые, очень редко десятые доли мг/дм³. Повышение содержания фосфора свидетельствует о загрязнении водного объекта.

Содержание общего фосфора в природных водах не нормируется.

8.3.2. Методы определения

Основным методом, используемым для определения фосфатов, является фотометрический метод, основанный на образовании интенсивно окрашенной молибденовой сини. Простота и экспрессность метода, хорошие метрологические характеристики, высокая чувствительность привели к тому, что этот метод практически не имеет адекватной альтернативы и, по-видимому, будет использоваться еще дол-

го. На рис.8.7 приведены градуировочные зависимости для определения фосфатов при разных длинах волн.

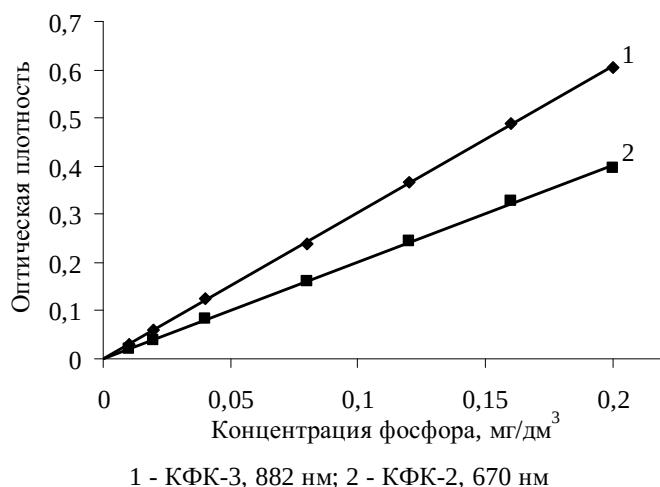


Рис. 8.7. Градуировочные зависимости для определения ортофосфатов (в пересчете на фосфор)

тометрического метода экстракцией окрашенного соединения [23, 25], однако в обычной работе эта процедура практически не используется.

При определении общего фосфора все фосфорсодержащие соединения предварительно переводят в фосфаты. Различие заключается в способе минерализации органических веществ [3, 23, 25]. Для этой цели используют смесь азотной и хлорной, либо азотной и серной кислот, персульфат калия в сильноокислой среде, ультрафиолетовое излучение. Последний вариант пригоден для анализа сравнительно чистых природных вод с невысоким содержанием органического вещества. Кроме того, в пробе не должно быть пиро- и полифосфатов, которые не превращаются в ортофосфаты при действии ультрафиолетового излучения. Для определения низких концентраций фосфора, характерных для поверхностных вод, оптимальным методом является окисление персульфатом в сильноокислой среде при нагревании. В настоящем руководстве приводятся методики фотометрического определения неорганических форм фосфора и общего фосфора после окисления персульфатом органических фосфорсодержащих соединений. Окисление действием смеси кислот проигрывает персульфатному методу, как по безопасности процедуры, так и по воспроизводимости. Кроме того, вероятность загрязнения проб фосфором при такой обработке гораздо выше, чем при персульфатном окислении.

Более современные методы, такие как ионная хроматография и капиллярный электрофорез, по чувствительности значительно проигрывают фотометрическому методу, поэтому для основной части водных объектов их использование не представляется целесообразным. При необходимости (например, при проведении специальных исследований) можно повысить чувствительность фотометрического метода

8.3.3. РД 52.24.382. Массовая концентрация фосфатов и полифосфатов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом

8.3.3.1. Область применения

8.3.3.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации неорганических соединений фосфора – фосфатов и полифосфатов – в сумме (фосфор минеральный) и отдельно в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,010 до 0,200 мг/дм³ в пересчете на фосфор фотометрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией фосфора, превышающей 0,200 мг/дм³, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

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

8.3.3.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

8.3.3.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 8.16.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией фосфора свыше 0,200 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения концентрации фосфора в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения фосфатов 0,002 мг/дм³, полифосфатов 0,005 мг/дм³ (в пересчете на фосфор), фосфора минерального – 0,004 мг/дм³.

8.3.3.2.2. См. 4.2.2.2.2.

Таблица 8.16

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации фосфора 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) $\pm\Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
Фосфаты				
От 0,010 до 0,200 включ.	0,001	$0,001+0,046 \cdot X$	$0,026 \cdot X$	$0,002+0,092 \cdot X$
Фосфор минеральный				
От 0,010 до 0,125 включ.	$0,058 \cdot X$	$0,001+0,089 \cdot X$	$0,068 \cdot X$	$0,002+0,19 \cdot X$
Св. 0,125 до 0,200 включ.	0,008	0,014	0,011	0,030

8.3.3.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

8.3.3.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

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

8.3.3.3.1.4. Государственный стандартный образец состава раствора фосфат-ионов ГСО 7260-96 (далее – ГСО).

8.3.3.3.1.5. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 8 шт.; 100 см³ – 4 шт.; 200 см³ – 6 шт.; 500 см³ – 1 шт.

8.3.3.3.1.6. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 3 шт.; 2 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 3 шт.; 10 см³ – 4 шт.

8.3.3.3.1.7. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 2 шт.; 20 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 1 шт.

8.3.3.3.1.8. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 3 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

8.3.3.3.1.9. Колбы конические Кн или плоскодонные П исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 10 шт.; 250 см³ – 4 шт.; 500 см³ – 1 шт.

8.3.3.3.1.10. Часовые стекла – 4 шт.

8.3.3.3.1.11. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром: 56 мм – 4 шт.; 75 мм – 1 шт.

8.3.3.3.1.12. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 600 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 2 шт.

8.3.3.3.1.13. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

8.3.3.3.1.14. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

8.3.3.3.1.15. Капельница исполнения 2 вместимостью 50 см³ по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

8.3.3.3.1.16. Палочка стеклянная.

8.3.3.3.1.17. Склянки для хранения проб и растворов из светлого и темного стекла с завинчивающимися или притертыми пробками вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³.

8.3.3.3.1.18. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³.

8.3.3.3.1.19. Холодильник бытовой.

8.3.3.3.1.20. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

8.3.3.3.1.21. Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83 или баня песчаная.

8.3.3.3.1.22. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 8.3.3.3.1.

8.3.3.3.2. Реактивы и материалы

8.3.3.3.2.1. Калий фосфорнокислый однозамещенный (дигидрофосфат калия) KH_2PO_4 по ГОСТ 4198-75, х.ч. (при отсутствии ГСО).

8.3.3.3.2.2. Аммоний молибденовокислый (молибдат аммония) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ по ГОСТ 3765-78, ч.д.а.

8.3.3.3.2.3. Аскорбиновая кислота фармакопейная.

8.3.3.3.2.4. Калий сурьмяно-виннокислый (антимонилтартрат калия) $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$ по ТУ 6-09-803-76, ч.д.а. (допускается ч.).

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

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

8.3.3.3.2.7. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

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

8.3.3.3.2.9. Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) 5-водный по ГОСТ 27068-86, ч.д.а.

8.3.3.3.2.10. Сульфаминовая кислота по ТУ 6-09-2437-79, ч.

8.3.3.3.2.11. Фенолфталеин, индикатор, по ТУ 6-09-629-77, ч.д.а.

8.3.3.3.2.12. Кальций хлористый, безводный (хлорид кальция) по ГОСТ 450-77, ч.

8.3.3.3.2.13. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-87.

8.3.3.3.2.14. Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

8.3.3.3.2.15. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

8.3.3.3.2.16. Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-86.

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

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 8.3.3.3.2.

8.3.3.4. Метод измерений

Определение ортофосфатов фотометрическим методом основано на взаимодействии их с молибдатом аммония в кислой среде с образованием молибдофосфорной гетерополикислоты $H_7[P(MoO_4)_6] \cdot nH_2O$, которая затем восстанавливается аскорбиновой кислотой в присутствии антимоилтартрата калия до интенсивно окрашенной молибденовой сини. Максимум оптической плотности образовавшегося соединения наблюдается при 882 нм.

Для определения полифосфатов их предварительно переводят в ортофосфаты кипячением с серной кислотой. В полученном растворе находят сумму орто- и полифосфатов (фосфор минеральный). Полифосфаты определяют по разности между содержанием ортофосфатов в исходной пробе и в пробе после кипячения.

8.3.3.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

8.3.3.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации орто- и полифосфатов в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

8.3.3.5.2. См. 4.3.2.5.2.

8.3.3.5.3. См. 4.2.2.5.3.

8.3.3.5.4. См. 5.2.2.5.4.

8.3.3.5.5. См. 5.2.2.5.5.

8.3.3.6. 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 года, освоившие методику.

8.3.3.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

8.3.3.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения фосфатов и полифосфатов производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы помещают в стеклянную посуду, полиэтиленовая посуда допускается только при консервации пробы замораживанием.

Вследствие биохимической неустойчивости соединения фосфора следует определять как можно быстрее после отбора пробы. Если анализ не может быть выполнен в течение 4 ч после отбора, пробу консервируют, добавляя 2-4 см³ хлороформа на 1 дм³ воды, и хранят при температуре от 3 °С до 5 °С не более 3 дней. Более длительное хранение возможно при замораживании пробы. Следует иметь в виду, что использование консервации не дает гарантии полной сохранности проб.

При определении растворенных форм фосфора фильтрование проб осуществляют немедленно после отбора пробы.

8.3.3.9. Подготовка к выполнению измерений

8.3.3.9.1. Приготовление растворов и реактивов

8.3.3.9.1.1. Раствор серной кислоты, 34 %-ный (по объему)

К 370 см³ дистиллированной воды осторожно при непрерывном перемешивании приливают 170 см³ концентрированной серной кислоты. После охлаждения раствор переносят в толстостенную склянку.

8.3.3.9.1.2. Раствор серной кислоты, 2,5 моль/дм³

70 см³ серной кислоты осторожно приливают к 440 см³ дистиллированной воды, непрерывно перемешивая смесь. Раствор применяют после охлаждения.

8.3.3.9.1.3. Раствор молибдата аммония

20 г молибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 500 см³ теплой дистиллированной воды. Если соль не растворяется, оставляют раствор до следующего дня. Если раствор остается мутным, его фильтруют через бумажный обеззоленный фильтр "белая лента". Хранят раствор в темной склянке не более месяца.

8.3.3.9.1.4. Раствор аскорбиновой кислоты

1,76 г аскорбиновой кислоты растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Используют раствор в день приготовления, либо хранят в холодильнике не более 5 дней.

8.3.3.9.1.5. Раствор антимонилтартрата калия

0,274 г антимонилтартрата калия $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в темной склянке до появления белого хлопьевидного осадка.

8.3.3.9.1.6. Смешанный реактив

125 см³ раствора серной кислоты, 2,5 моль/дм³, смешивают с 37,5 см³ раствора молибдата аммония, добавляют 75 см³ раствора аскорбиновой кислоты и затем приливают 12,5 см³ раствора антимонилтартрата калия. Полученную смесь тщательно перемешивают. Реактив можно хранить не более 24 ч.

8.3.3.9.1.7. Раствор для компенсации собственной оптической плотности воды, обусловленной цветностью или мутностью

Смешивают 42 см³ раствора серной кислоты, 2,5 моль/дм³, 17 см³ дистиллированной воды и 25 см³ раствора аскорбиновой кислоты.

Полученную смесь тщательно перемешивают. Раствор хранят не более 24 ч.

8.3.3.9.1.8. Раствор тиосульфата натрия, 12 г/дм³

1,2 г тиосульфата натрия растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Хранят раствор в темной склянке не более 3 мес.

8.3.3.9.1.9. Раствор гидроксида натрия, 10 %-ный

25 г гидроксида натрия растворяют в 225 см³ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде с плотно закрывающейся пробкой.

8.3.3.9.1.10. Раствор фенолфталеина, 1 %-ный

0,4 г фенолфталеина растворяют в 50 см³ этилового спирта. Хранят в темной плотно закрытой склянке.

8.3.3.9.1.11. Раствор соляной кислоты, 5 %-ный

К 360 см³ дистиллированной воды приливают 50 см³ концентрированной соляной кислоты и перемешивают.

8.3.3.9.2. *Приготовление градуировочных растворов*

8.3.3.9.2.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией ортофосфатов 0,500 мг/см³, что в пересчете на фосфор составляет 0,1631 мг/см³.

Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку. Для приготовления градуировочного раствора № 1 отбирают 4,9 см³ образца с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Доводят объем в колбе до метки свежеперегнанной дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация фосфора в градуировочном растворе № 1 составит 7,99 мг/дм³ (если концентрация фосфат-ионов в ГСО не равна точно 0,500 мг/см³, рассчитывают массовую концентрацию фосфора в градуировочном растворе № 1 в соответствии с концентрацией конкретного образца). Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 2-х недель.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают 25,0 см³ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 200 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация фосфора в градуировочном растворе № 2 составит 1,00 мг/дм³. Раствор хранению не подлежит.

8.3.3.9.2.2. При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор, приготовленный из дигидрофосфата калия. Мето-

дика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении Д.

8.3.3.9.3. Установление градуировочной зависимости

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 50 см³ градуированными пипетками вместимостью 1, 5 и 10 см³ вносят 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см³ градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией фосфора фосфатов 1,00 мг/дм³, доводят объём растворов до меток дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Массовые концентрации фосфора в полученных образцах равны соответственно 0; 0,010; 0,020; 0,040; 0,060; 0,080; 0,12; 0,16; 0,20 мг/дм³. Содержимое каждой колбы полностью переносят в сухие конические или плоскодонные колбы вместимостью 100 см³ и далее выполняют определение в соответствии с 8.3.3.10.1. Значение оптической плотности холостого опыта (раствора, не содержащего фосфатов) вычитают из оптической плотности растворов, содержащих фосфаты.

Градуировочную зависимость оптической плотности от массовой концентрации фосфора фосфатов рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают один раз в год, а также при замене измерительного прибора.

8.3.3.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

8.3.3.9.4.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при приготовлении нового раствора молибдата аммония. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 8.3.3.9.3 (не менее 3 образцов).

8.3.3.9.4.2. См. 2.5.3.

8.3.3.9.5. Подготовка посуды для определения соединений фосфора

Посуду, используемую для определения соединений фосфора, периодически обрабатывают горячим 5 %-ным раствором соляной кислоты, после чего посуду тщательно промывают дистиллированной водой. Новую посуду или посуду после анализа сильно загрязненных проб заливают на несколько часов концентрированной серной кисло-

той, затем промывают водой. Синий налет на стенках колб можно устранить промыванием 10 %-ным раствором щелочи.

Использовать посуду для других определений не рекомендуется.

8.3.3.10. Выполнение измерений

8.3.3.10.1. Выполнение измерений массовой концентрации фосфатов при отсутствии мешающих влияний

Отмеривают мерным цилиндром вместимостью 50 см³ две аликвоты отфильтрованной анализируемой воды объемом 50 см³ и помещают в две сухие конические или плоскодонные колбы вместимостью 100 см³, добавляют в каждую 10 см³ смешанного реактива и содержимое колб хорошо перемешивают. Через 10-15 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 882 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами – при 670-750 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно дистиллированной воды.

Одновременно выполняют два параллельных измерения оптической плотности холостых проб, в качестве которых используют 50 см³ дистиллированной воды.

Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, повторяют измерение, предварительно разбавив исходную пробу воды дистиллированной водой. Для этого отбирают пипеткой такой объем анализируемой воды, чтобы при разбавлении в мерной колбе вместимостью 50 см³ полученная концентрация фосфора находилась в пределах от 0,1 до 0,2 мг/дм³.

8.3.3.10.2. Устранение мешающих влияний

8.3.3.10.2.1. Если проба воды интенсивно окрашена или слегка мутная, следует отдельно измерить оптическую плотность пробы, к которой вместо смешанного реактива добавлено 10 см³ раствора для компенсации собственной оптической плотности воды (см. 8.3.3.9.1.7). В том случае, когда пробу перед выполнением измерений массовой концентрации фосфатов разбавляли, собственную оптическую плотность следует учитывать также для воды, разбавленной в той же пропорции.

8.3.3.10.2.2. Для устранения влияния сероводорода и сульфидов при содержании их более 3 мг/дм³ в пробу (объемом примерно 200 см³) добавляют несколько миллиграммов кристаллического перманганата калия и перемешивают 1-2 мин. Раствор при этом должен

остаться слабо-розовым, если же он обесцветился, следует добавить ещё немного перманганата. После этого избыток перманганата восстанавливают, добавляя по каплям до обесцвечивания раствор для компенсации собственной оптической плотности воды (см. 8.3.3.9.1.7). Если при этом выпадает осадок, раствор фильтруют через бумажный обеззоленный фильтр "белая лента", предварительно промытый горячей дистиллированной водой. Первую порцию фильтрата отбрасывают, из оставшейся отбирают 50 см³ пробы в колбу и добавляют смешанный реактив.

8.3.3.10.2.3. Для устранения мешающего влияния мышьяка (V) при концентрации последнего более 50 мкг/дм³ его восстанавливают, добавляя к 50 см³ пробы 1 см³ раствора тиосульфата натрия, выдерживают 10 мин, затем добавляют смешанный реактив. Измерение оптической плотности следует в этом случае проводить через 10-11 мин после добавления смешанного реактива (не позже!!!).

8.3.3.10.2.4. Влияние повышенной концентрации нитритов устраняют добавлением к пробе нескольких кристалликов сульфаминовой кислоты.

8.3.3.10.2.5. Влияние хрома (VI) при концентрации более 2 мг/дм³ устраняют, добавляя 10 капель раствора для компенсации собственной оптической плотности воды на 50 см³ пробы и выдерживая 5 мин, после чего добавляют смешанный реактив. Если к пробе добавляли тиосульфат натрия, то проводить дополнительно устранение влияния хрома (VI) не следует.

8.3.3.10.2.6. Мешающее влияние на измерение фосфатов оказывает кремний при концентрации более 200 мг/дм³, маловероятной для поверхностных или очищенных сточных вод.

8.3.3.10.2.7. При достаточно высоком содержании фосфатов мешающее влияние перечисленных веществ можно также устранить разбавлением пробы в такой пропорции, при которой концентрации мешающих веществ станут ниже указанных в 8.3.3.10.2.2-8.3.3.10.2.6.

8.3.3.10.3. Выполнение измерений массовой концентрации фосфора минерального (суммы фосфатов и полифосфатов)

Для определения растворенного фосфора минерального в термостойкую коническую или плоскодонную колбу вместимостью 250 см³ помещают 100 см³ отфильтрованной анализируемой воды, содержащей не более 0,020 мг фосфора (или меньший объем, доведенный до 100 см³ дистиллированной водой), прибавляют 2 см³ 34 %-ного раствора серной кислоты. Колбу накрывают часовым стеклом или лабо-

раторной воронкой диаметром 56 мм и кипятят пробу на слабо нагретой электроплитке или песчаной бане 30 мин.

После охлаждения в пробу добавляют 1-2 капли раствора фенолфталеина и нейтрализуют 10 %-ным раствором гидроксида натрия до появления бледно-розовой окраски индикатора. Следует избегать избытка щелочи. Переносят пробу в мерную колбу вместимостью 100 см³, при необходимости доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Если в пробе появился осадок, ее фильтруют через фильтр «белая лента», предварительно промытый горячей дистиллированной водой. Первую порцию фильтрата отбрасывают, из остальной отбирают 50 см³ пробы в коническую колбу вместимостью 100 см³ и выполняют измерение массовой концентрации фосфатов, как описано в 8.3.3.10.1. Для каждой пробы выполняют два параллельных определения. Холостой опыт выполняют аналогично, используя 100 см³ дистиллированной воды.

При выполнении измерений массовой концентрации фосфора минерального следует учитывать только возможное мешающее влияние цветности и мышьяка (V). Устранение мешающего влияния производится, как описано в 8.3.3.10.2.

При необходимости выполнения измерений общего содержания растворенных и взвешенных форм минерального фосфора для кипячения отбирают аликвоту тщательно перемешанной нефилтрованной пробы. В этом случае стадия фильтрования после нейтрализации пробы является обязательной.

8.3.3.11. Вычисление и оформление результатов измерений

8.3.3.11.1. Вычисление результатов измерения массовой концентрации фосфатов (в пересчете на фосфор)

8.3.3.11.1.1. Вычисляют значение оптической плотности A_x , соответствующее концентрации фосфора фосфатов в пробе воды по формуле

$$A_x = A - A_1 - A_2, \quad (8.32)$$

где A – значение оптической плотности анализируемой пробы, в которую добавлен смешанный реактив;

A_1 – значение собственной оптической плотности анализируемой воды (если ее измерение не проводилось, $A_1 = 0$);

A_2 – среднее арифметическое значение оптической плотности холостой пробы.

8.3.3.11.1.2. По градуировочной зависимости находят массовую концентрацию фосфора, соответствующую рассчитанному значению оптической плотности.

Массовую концентрацию фосфатов (ортофосфатов) в пересчете на фосфор $X_{o.ф}$, мг/дм³, в исходной пробе воды рассчитывают по формуле

$$X_{o.ф} = \frac{X \cdot 50}{V}, \quad (8.33)$$

где X – массовая концентрация фосфора, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³;

V – объем аликвоты исходной пробы воды, отобранный для выполнения измерений, см³.

Если необходимо произвести пересчет фосфора в другие формы, следует пользоваться таблицей 8.17.

8.3.3.11.2. Вычисление результатов измерения массовой концентрации фосфора минерального

Массовую концентрацию фосфора минерального (суммы орто- и полифосфатов в пересчете на фосфор) $X_{ф.м}$, мг/дм³, в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X_{ф.м} = \frac{X_1 \cdot 100}{V}, \quad (8.34)$$

где X_1 – массовая концентрация фосфора в пробе после кипячения, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³;

V – объем аликвоты исходной пробы воды, отобранный для выполнения измерений, см³.

Таблица 8.17

Коэффициенты пересчета для различных соединений фосфора

1,00 мг	P	PO ₄ ³⁻	HPO ₄ ²⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄
P	1,000	3,066	3,099	3,131	3,164
PO ₄ ³⁻	0,326	1,000	1,011	1,021	1,032
HPO ₄ ²⁻	0,323	0,989	1,000	1,011	1,021
H ₂ PO ₄ ⁻	0,319	0,979	0,990	1,000	1,010
H ₃ PO ₄	0,316	0,969	0,979	0,990	1,000

8.3.3.11.3. Расчет массовой концентрации фосфора полифосфатов

Массовую концентрацию полифосфатов в пересчете на фосфор $X_{п.ф.}$, мг/дм³, в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X_{п.ф.} = X_{ф.м.} - X_{о.ф.} \quad (8.35)$$

8.3.3.11.4. Результат измерений массовой концентрации фосфора минерального, фосфора фосфатов (ортофосфатов) и полифосфатов в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (8.36)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости $t(2,77 \cdot \sigma_r)$; при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 8.3.3.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности измерений данной массовой концентрации фосфора фосфатов и фосфора минерального, мг/дм³ (таблица 8.16).

Погрешность расчета массовой концентрации фосфора полифосфатов $\Delta_{п.ф.}$, мг/дм³, вычисляют по формуле

$$\Delta_{п.ф.} = X_{п.ф.} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{о.ф.}}{X_{о.ф.}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{ф.м.}}{X_{ф.м.}}\right)^2}, \quad (8.37)$$

где $\Delta_{о.ф.}$ – значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации фосфора фосфатов $X_{о.ф.}$, мг/дм³;

$\Delta_{ф.м.}$ – значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации фосфора минерального $X_{ф.м.}$, мг/дм³.

8.3.3.11.5. См. 2.4.2.2.2.

8.3.3.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

8.3.3.12.1. Общие положения

8.3.3.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

8.3.3.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

8.3.3.12.2. *Алгоритм оперативного контроля повторяемости*
См. 2.5.2.1.

8.3.3.12.3. *Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок*
См. 2.5.2.5.

8.3.3.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

8.3.4. РД 52.24.387. Массовая концентрация фосфора общего в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия

8.3.4.1. Область применения

8.3.4.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации фосфора общего (суммы минеральных и органических соединений фосфора) в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,020 до 0,400 мг/дм³ фотометрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией фосфора превышающей 0,400 мг/дм³, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

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

8.3.4.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

8.3.4.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата

измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 8.18.

Таблица 8.18

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации фосфора 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) $\pm\Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
От 0,020 до 0,160 включ.	0,002	$0,002+0,031 \cdot X$	$0,001+0,023 \cdot X$	$0,004+0,063 \cdot X$
Св. 0,160 до 0,400 включ.	0,005	$0,002+0,031 \cdot X$	$0,001+0,023 \cdot X$	$0,004+0,063 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией фосфора свыше 0,400 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения концентрации фосфора в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения фосфора общего фотометрическим методом 0,005 мг/дм³.

8.3.4.2.2. См. 4.2.2.2.2.

8.3.4.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

8.3.4.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

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

8.3.4.3.1.4. Государственный стандартный образец состава раствора фосфат-ионов ГСО 7260-96 (далее – ГСО).

8.3.4.3.1.5. Государственный стандартный образец состава раствора фосфора общего ГСО 7241-96 (далее – ГСО).

8.3.4.3.1.6. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 10 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 200 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

8.3.4.3.1.7. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 5 шт.; 2 см³ – 2 шт.; 5 см³ – 3 шт.; 10 см³ – 2 шт.

8.3.4.3.1.8. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 2 шт.; 20 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 2 шт.

8.3.4.3.1.9. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 2 шт.; 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

8.3.4.3.1.10. Колбы Кн или П исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 10 шт.; 500 см³ – 1 шт.

8.3.4.3.1.11. Пробирки П1, П2, ТХС диаметром 21 мм, высотой 200 мм или колбы Кн исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 см³ – 10 шт.

8.3.4.3.1.12. Пробки-холодильники или часовые стекла – 10 шт.

8.3.4.3.1.13. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм – 4 шт.; 56 мм – 1 шт.; 75 мм – 1 шт.

8.3.4.3.1.14. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 см³ – 2 шт.; 600 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 2 шт.

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

8.3.4.3.1.16. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

8.3.4.3.1.17. Капельница исполнения 2 вместимостью 50 см³ по ГОСТ 25336-82.

8.3.4.3.1.18. Палочка стеклянная.

8.3.4.3.1.19. Промывалка.

8.3.4.3.1.20. Склянки для хранения проб и растворов из светлого и темного стекла с завинчивающимися или притертыми пробками вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³.

8.3.4.3.1.21. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³.

8.3.4.3.1.22. Холодильник бытовой.

8.3.4.3.1.23. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

8.3.4.3.1.24. Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

8.3.4.3.1.25. Баня водяная.

8.3.4.3.1.26. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 8.3.4.3.1.

8.3.4.3.2. Реактивы и материалы

8.3.4.3.2.1. Калий фосфорнокислый однозамещенный (дигидрофосфат калия) KH_2PO_4 по ГОСТ 4198-75, х.ч. (при отсутствии ГСО).

8.3.4.3.2.2. Аммоний молибденовокислый (молибдат аммония) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ по ГОСТ 3765-78, ч.д.а.

8.3.4.3.2.3. Аскорбиновая кислота фармакопейная.

8.3.4.3.2.4. Калий сурьмяно-виннокислый (антимонилтартрат калия) $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ по ТУ 6-09-803-76, ч.д.а. (допускается ч.).

8.3.4.3.2.5. Калий надсернокислый (персульфат калия) по ГОСТ 4146-74, ч.д.а.

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

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

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

8.3.4.3.2.9. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

8.3.4.3.2.10. 2,4-динитрофенол по ТУ 6-09-1883-77, ч.д.а.

8.3.4.3.2.11. Натрий серноватистоокислый 5-водный (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068-86, ч.д.а.

8.3.4.3.2.12. Кальций хлористый (хлорид кальция), безводный по ГОСТ 450-77, ч.

8.3.4.3.2.13. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-87.

8.3.4.3.2.14. Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

8.3.4.3.2.15. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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

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

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 8.3.4.3.2.

8.3.4.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации общего фосфора основано на переводе всех фосфорсодержащих соединений в ортофосфаты путем окисления персульфатом калия в кислой среде при нагревании. Ортофосфаты затем определяют фотометрическим методом по реакции образования молибдофосфорной гетерополикислоты $H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot nH_2O$, которая восстанавливается аскорбиновой кислотой до интенсивно окрашенной молибденовой сини. Максимум оптической плотности образовавшегося соединения наблюдается при 882 нм.

При анализе пробы, отфильтрованной через мембранный фильтр, определяют содержание растворенного общего фосфора. Валовое содержание определяют, анализируя тщательно перемешанную нефильтрованную пробу.

8.3.4.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

8.3.4.5.2. См. 4.3.2.5.2.

8.3.4.5.3. См. 4.2.2.5.3.

8.3.4.5.4. См. 5.2.2.5.4.

8.3.4.5.5. См. 5.2.2.5.5.

8.3.4.6. Требования к квалификации операторов

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

8.3.4.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

8.3.4.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения общего фосфора производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы помещают в стеклянную посуду, полиэтиленовая посуда допускается только при консервации пробы замораживанием.

Вследствие биохимической неустойчивости соединения фосфора следует определять как можно быстрее после отбора пробы. Если анализ не может быть выполнен в день отбора, пробу консервируют, добавляя 2-4 см³ хлороформа на 1 дм³ воды, и хранят при температуре от 3 °С до 5 °С не более 10 дней. Более длительное хранение возможно при замораживании пробы. Следует иметь в виду, что использование консервации не дает гарантии полной сохранности проб.

При определении растворенных форм фосфора фильтрование проб осуществляют немедленно после отбора пробы.

8.3.4.9. Подготовка к выполнению измерений

8.3.4.9.1. Приготовление растворов и реактивов

8.3.4.9.1.1. Раствор серной кислоты, 34 %-ный (по объему)

См. 8.3.3.9.1.1.

8.3.4.9.1.2. Раствор серной кислоты, 2,5 моль/дм³

См. 8.3.3.9.1.2.

8.3.4.9.1.3. Раствор молибдата аммония

См. 8.3.3.9.1.3.

8.3.4.9.1.4. Раствор аскорбиновой кислоты

См. 8.3.3.9.1.4.

8.3.4.9.1.5. Раствор антимолибдатрарта калия

См. 8.3.3.9.1.5.

8.3.4.9.1.6. Смешанный реактив

См. 8.3.3.9.1.6.

8.3.4.9.1.7. Раствор 2,4-динитрофенола

В 20 см³ этилового спирта растворяют 0,1 г 2,4-динитрофенола и добавляют 80 см³ дистиллированной воды. Хранят раствор в холодильнике не более 3 мес. (до помутнения).

8.3.4.9.1.8. Раствор аммиака, 1:1

К 250 см³ дистиллированной воды приливают 250 см³ концентрированного раствора аммиака и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой склянке.

8.3.4.9.1.9. Раствор тиосульфата натрия, 12 г/дм³

См. 8.3.3.9.1.8.

8.3.4.9.1.10. Раствор гидроксида натрия, 10 %-ный

См. 8.3.3.9.1.9.

8.3.4.9.1.11. Раствор соляной кислоты, 5 %-ный

См. 8.3.3.9.1.11.

8.3.4.9.2. Приготовление градуировочных растворов

См. 8.3.3.9.2.

8.3.4.9.3. Установление градуировочной зависимости

См. 8.3.3.9.3.

8.3.4.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

См. 2.5.3.

8.3.4.9.5. Подготовка посуды для определения фосфора

См. 8.3.3.9.5.

8.3.4.10. Выполнение измерений

Отмеривают пипеткой вместимостью 25 см^3 две аликвоты отфильтрованной (при определении массовой концентрации растворенного фосфора) или тщательно перемешанной нефильтрованной (при определении валового содержания фосфора) анализируемой воды и помещают их в термостойкие пробирки или колбы (см. 8.3.4.3.1.11). При анализе нефильтрованных проб, содержащих значительное количество взвешенных веществ, допускается отмеривать пробу мерным цилиндром вместимостью 25 см^3 . Добавляют к каждой аликвоте $(0,6 \pm 0,1)$ г персульфата калия и $0,5\text{ см}^3$ 34 %-ного раствора серной кислоты, закрывают пробкой-холодильником или часовым стеклом и помещают в кипящую водяную баню на 1 ч. Одновременно проводят холостой опыт, для чего в две пробирки (колбы) помещают по 25 см^3 дистиллированной воды и прибавляют те же реактивы, что и к пробе. В течение рабочего дня достаточно выполнить холостой опыт один раз, если используются одни и те же растворы реактивов.

Если анализируется отфильтрованная проба, после кипячения содержимое пробирок (колб) переносят в мерные колбы вместимостью 50 см^3 через воронки диаметром 25-36 мм. Пробирки (колбы) дважды ополаскивают небольшим количеством дистиллированной воды, помещая промывную воду в те же мерные колбы. Добавляют в мерные

колбы по $0,5 \text{ см}^3$ раствора 2,4-динитрофенола и по каплям раствор аммиака (1:1) до появления желтой окраски (следует избегать избытка аммиака!!!). Затем раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

При анализе нефильтрованной пробы нейтрализацию проб проводят в тех же пробирках (колбах), в которых пробы кипятились, предварительно охладив их. После этого пробы фильтруют через фильтр «белая лента», промытый горячей дистиллированной водой, в мерные колбы вместимостью 50 см^3 , ополаскивают пробирки и фильтр небольшим количеством дистиллированной воды, собирая промывные воды в те же колбы. Доводят раствор в мерной колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Переносят растворы из мерных колб полностью в сухие конические или плоскодонные колбы вместимостью 100 см^3 , добавляют 10 см^3 смешанного реактива и перемешивают. Через 10-15 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 882 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами – при 670-750 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно дистиллированной воды. Среднее значение оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

В том случае, когда имеется предположение, что содержание общего фосфора может превысить $0,4 \text{ мг/дм}^3$, следует отобрать из мерной колбы пипеткой 25 см^3 раствора, перенести в сухую коническую колбу и добавить 5 см^3 смешанного реактива. Если полученная при этом оптическая плотность превышает оптическую плотность, соответствующую последней точке градуировочной зависимости, необходимо повторить измерение оптической плотности пробы, предварительно разбавив ее. Для этого из оставшейся части пробы отбирают пипеткой $10\text{-}20 \text{ см}^3$, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3 , доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и определяют ортофосфаты, как обычно. Если и в этом случае оптическая плотность пробы выйдет за пределы градуировочной зависимости, повторяют определение, используя для окисления аликвоту анализируемой воды объемом $1,0\text{-}5,0 \text{ см}^3$, разбавленную до 25 см^3 дистиллированной водой.

Для устранения мешающего влияния мышьяка при концентрации последнего более 100 мкг/дм^3 его восстанавливают, добавляя к 50 см^3 пробы 1 см^3 раствора тиосульфата натрия, выдерживают 10 мин, затем добавляют смешанный реактив. Измерение оптической плотности

следует в этом случае проводить через 10-11 мин после добавления реактива (не позже).

Влияние хрома при концентрации его более 4 мг/дм³ устраняют, добавляя 5 капель раствора аскорбиновой кислоты на 50 см³ пробы и выдерживая 5 мин, после чего добавляют смешанный реактив. Если к пробе добавляли тиосульфат натрия, то проводить дополнительно устранение влияния хрома не следует.

8.3.4.11. Вычисление и оформление результатов измерений

8.3.4.11.1. Массовую концентрацию общего фосфора в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C \cdot 50 \cdot \eta}{V}, \quad (8.38)$$

где C – концентрация фосфора, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³;

V – объем аликвоты исходной пробы воды, взятый для анализа, см³;

η – степень разбавления пробы после минерализации.

8.3.4.11.2. Массовую концентрацию фосфора органического $X_{ф.о.}$, мг/дм³, в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X_{ф.о.} = X - X_{ф.м.}, \quad (8.39)$$

где X – массовая концентрация фосфора общего, мг/дм³;

$X_{ф.м.}$ – массовая концентрация фосфора минерального, мг/дм³.

8.3.4.11.3. Результат измерений массовой концентрации фосфора общего в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (8.40)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости $t(2,77 \cdot \sigma_r)$; при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 8.3.4.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности измерений данной массовой концентрации фосфора общего, мг/дм³ (таблица 8.18).

Погрешность расчета массовой концентрации фосфора органического $\Delta_{ф.о.}$, мг/дм³, вычисляют по формуле

$$\Delta_{\text{ф.о.}} = X_{\text{ф.о.}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta}{X}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\text{ф.м.}}}{X_{\text{ф.м.}}}\right)^2}, \quad (8.41)$$

где Δ – значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации фосфора общего X , мг/дм³;

$\Delta_{\text{ф.м.}}$ – значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации фосфора минерального $X_{\text{ф.м.}}$, мг/дм³.

8.3.4.11.4. См. 2.4.2.2.2.

8.3.4.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

8.3.4.12.1. Общие положения

8.3.4.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

8.3.4.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

8.3.4.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости См. 2.5.2.1.

8.3.4.12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5.

8.3.4.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

8.4. Соединения кремния

8.4.1. Общая характеристика и методы определения

Кремний является одним из самых распространенных элементов земной коры и входит в состав большого числа природных минералов, вследствие чего он постоянно присутствует в природных водах.

Кремний относится к биогенным элементам, он участвует в формировании тел живых организмов (главным образом, в построении скелета).

Основным источником соединений кремния в поверхностных водах являются процессы химического выветривания и растворения минералов, содержащих кремний. Существенное количество кремния поступает в воду в результате отмирания водных растений (главным образом, диатомовых водорослей), а также с атмосферными осадками. Немаловажным источником кремния в поверхностных водах являются сточные воды предприятий, производящих керамические, цементные и стеклянные изделия, силикатные краски, вяжущие материалы, а также кремнийорганические соединения.

В речных и озёрных водах содержание кремния колеблется обычно от 1 до 20 мг/дм³, в морских от 0,5 до 3,0 мг/дм³, в подземных водах его содержание может превышать 1000 мг/дм³. Содержание кремния в слабо загрязнённых поверхностных водах подвержено заметным сезонным колебаниям. Важнейшими факторами, определяющими его режим, являются меняющиеся соотношения между поверхностным и подземным стоком, интенсивность процессов биологического потребления кремния водными организмами, либо отмирания последних.

По мере накопления растворённых форм кремния они могут частично коагулировать и выпадать в осадок. Понижение содержания кремния может быть также связано с потреблением их водными организмами, особенно в период интенсивного развития диатомовых водорослей.

В поверхностных водах соединения кремния находятся в растворённом, взвешенном и коллоидном состояниях, соотношения между которыми определяются составом вод, температурой, рН раствора и другими факторами.

Растворённые формы кремния представлены, главным образом, кремниевой кислотой, продуктами её диссоциации и ассоциации, а также кремнийорганическими соединениями. Соотношение форм

кремниевой кислоты существенно зависит от рН. В таблице 8.19 приведены величины мольных долей недиссоциированной кислоты и силикат-ионов в зависимости от рН при температуре 25 °С, рассчитанные исходя из первой константы диссоциации кремниевой кислоты $K_1 = 1,3 \cdot 10^{-10}$. Вторая и последующая ступень диссоциации на формы существования кремниевой кислоты в природных водах практически влияния не оказывают из-за очень низких значений соответствующих констант.

Величина K_1 зависит от температуры в соответствии с уравнением

$$pK_1 = 3405,9/T - 6,368 + 0,016346 \cdot T, \quad (8.42)$$

где pK_1 – отрицательный логарифм константы первой ступени диссоциации кремниевой кислоты;

T – абсолютная температура, К.

Таблица 8.19

Мольные доли (%) кремниевой кислоты и гидросиликат-иона в воде в зависимости от величины рН (без учета коэффициентов активности гидросиликат-иона)

Форма	рН					
	7,0	8,0	8,5	9,0	9,5	10
H_4SiO_4	99,9	98,7	96,0	88,5	70,9	43,5
$H_3SiO_4^-$ (H_2SiO_3)	0,1	1,3	4,0	11,5	29,1	56,5

При температуре 25 °С растворимость мономерно-димерной формы кремниевой кислоты в воде составляет примерно 6-8 мг/дм³.

Поликремниевые кислоты имеют переменный состав, описываемый общей формулой $mSiO_2 \cdot nH_2O$. Увеличению степени полимеризации способствует увеличение концентрации, понижение рН и температуры.

В зависимости от цели исследования в воде определяют растворенные мономерно-димерные формы кремния или сумму мономерно-димерных и поликремниевых кислот, а также растворенные органические соединения кремния, либо взвешенный и валовый кремний, используя различные способы пробоподготовки. Обычно концентрация кремния не лимитирует развитие водных организмов, однако изменения ее представляют интерес при проведении различных гидробиологических, а также гидро- и геохимических исследований. Концентрация кремния ограничивается в воде, используемой рядом производств. Весьма жесткие требования предъявляются к водам, питающим паросиловые установки, поскольку кремний образует очень

прочную накипь. ПДК его в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения составляет 10 мг/дм³.

Для определения неорганических соединений кремния обычно используются простые, и в то же время достаточно точные, фотометрические методики, основанные на образовании молибдокремниевых кислот при взаимодействии мономерно-димерных форм кремния с молибдатом аммония в кислой среде. В зависимости от диапазона определяемых концентраций используют собственно поглощение желтой молибдокремниевой кислоты, либо поглощение ее восстановленной (синей) формы. Последний вариант более чувствителен и предпочтителен для анализа вод с низким содержанием кремния, особенно окрашенных. Типичные градуировочные зависимости для определения кремния в разных вариантах приведены на рис. 8.8-8.9.

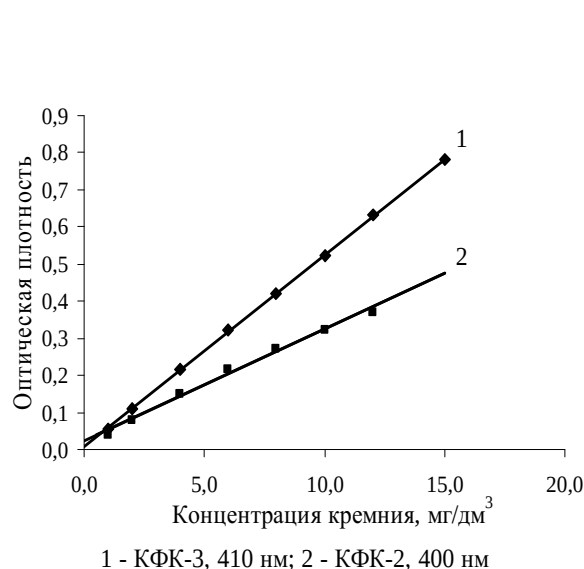


Рис. 8.8. Градуировочные зависимости для определения кремния в виде желтой формы молибдокремниевой кислоты в кюветах 1 см

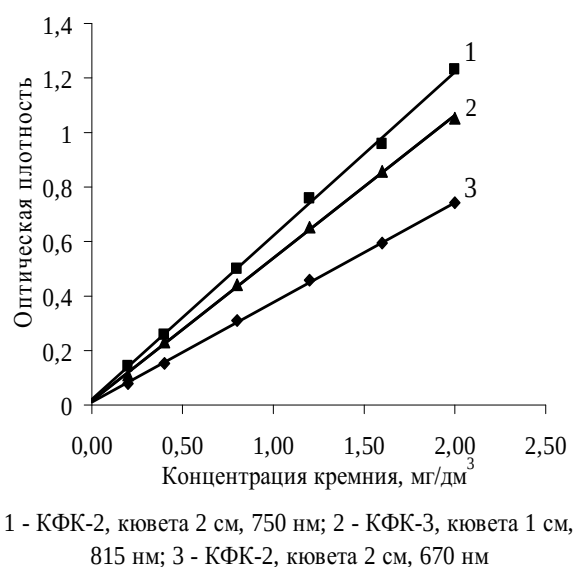


Рис. 8.9. Градуировочные зависимости для определения кремния в виде синей формы молибдокремниевой кислоты

Другие методы определения кремния (например, гравиметрический, пламенная атомная абсорбция) [23] в настоящее время практически не используются, поскольку не обладая лучшими метрологическими характеристиками, уступают фотометрическому методу по простоте, производительности и доступности.

8.4.2. РД 52.24.433. Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде желтой формы молибдокремниевой кислоты

8.4.2.1. Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации силикатов и всех форм кремниевой кислоты в пробах неокрашенных или слабоокрашенных поверхностных вод суши в диапазоне от 0,50 до 15,0 мг/дм³ в пересчете на кремний фотометрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией кремния, превышающей 15,0 мг/дм³, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

В зависимости от цели исследований выполняют измерение массовой концентрации растворенного или валового кремния. В последнем случае проводят анализ нефильтрированной пробы.

8.4.2.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

8.4.2.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 8.20.

Таблица 8.20

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации кремния 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) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 0,50 до 15,0 включ.	$0,04+0,020 \cdot X$	$0,05+0,040 \cdot X$	$0,034 \cdot X$	$0,08+0,085 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией кремния свыше $15,0 \text{ мг/дм}^3$ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения концентрации кремния в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения кремния фотометрическим методом в виде желтой формы молибдокремниевой кислоты равен $0,1 \text{ мг/дм}^3$.

8.4.2.2.2. См. 4.2.2.2.2.

8.4.2.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

8.4.2.3.1. Средства измерений и вспомогательные устройства

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

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

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

8.4.2.3.1.4. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов кремния ГСО 2298-89 П (далее – ГСО).

8.4.2.3.1.5. Колбы мерные не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см^3 – 10 шт.; 50 см^3 – 2 шт.; 100 см^3 – 1 шт.; 250 см^3 – 1 шт.

8.4.2.3.1.6. Пипетки градуированные не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см^3 – 5 шт.; 5 см^3 – 4 шт.; 10 см^3 – 1 шт.

8.4.2.3.1.7. Пипетки с одной отметкой не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см^3 – 1 шт.; 10 см^3 – 1 шт.; 25 см^3 – 2 шт.

8.4.2.3.1.8. Цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см^3 – 2 шт.; 100 см^3 – 2 шт.; 250 см^3 – 2 шт.; 500 см^3 – 1 шт.

8.4.2.3.1.9. Колбы конические по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см^3 – 10 шт.

8.4.2.3.1.10. Колба коническая или плоскодонная с притертой пробкой по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 см^3 – 1 шт.

8.4.2.3.1.11. Воронка лабораторная полипропиленовая или стеклянная по ГОСТ 25336-82 диаметром: 56 мм – 1 шт.; 75 мм – 4 шт.

8.4.2.3.1.12. Стаканы химические по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 1 шт.

8.4.2.3.1.13. Стаканы полипропиленовые вместимостью 250 см³ – 4 шт.

8.4.2.3.1.14. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

8.4.2.3.1.15. Палочка стеклянная.

8.4.2.3.1.16. Тигли и чашки платиновые.

8.4.2.3.1.17. Тигли стеклоуглеродные или колбы полипропиленовые вместимостью 50 см³, термически устойчивые до 122-130 °С с утяжелительными кольцами.

8.4.2.3.1.18. Промывалка.

8.4.2.3.1.19. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

8.4.2.3.1.20. Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

8.4.2.3.1.21. Баня водяная.

8.4.2.3.1.22. Печь муфельная по ТУ 79 РСФСР 337-82.

8.4.2.3.1.23. Щипцы муфельные.

8.4.2.3.1.24. Посуда полиэтиленовая или полипропиленовая для хранения растворов вместимостью 500, 250 и 100 см³.

8.4.2.3.1.25. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 8.4.2.3.1.

8.4.2.3.2. Реактивы и материалы

8.4.2.3.2.1. Кремний (IV) оксид (диоксид кремния) по ГОСТ 9428-73, ч.д.а. (при отсутствии ГСО).

8.4.2.3.2.2. Аммоний молибденовокислый 4-водный (молибдат аммония) по ГОСТ 3765-78, ч.д.а.

8.4.2.3.2.3. Натрий углекислый (карбонат натрия), безводный по ГОСТ 83-79, ч.д.а.

8.4.2.3.2.4. Натрий тетраборнокислый 10-водный (тетраборат натрия) по ГОСТ 4199-76, ч.д.а.

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

8.4.2.3.2.6. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

8.4.2.3.2.7. Кислота винная по ГОСТ 5817-77, ч.д.а.

8.4.2.3.2.8. Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181-76.

8.4.2.3.2.9. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

8.4.2.3.2.10. Глицерин по ГОСТ 6259-75, ч.

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

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

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 8.4.2.3.2.

8.4.2.4. Метод измерений

Определение массовой концентрации кремния фотометрическим методом основано на взаимодействии мономерно-димерной формы кремниевой кислоты и силикатов с молибдатом аммония в кислой среде с образованием молибдокремниевой гетерополиокислоты желтого цвета. Максимум в спектре поглощения образовавшегося соединения наблюдается при 410 нм.

8.4.2.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

8.4.2.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации кремния в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в государственных стандартах и соответствующих нормативных документах.

8.4.2.5.2. См. 4.3.2.5.2.

8.4.2.5.3. См. 4.2.2.5.3.

8.4.2.5.4. См. 5.2.2.5.4.

8.4.2.5.5. См. 5.2.2.5.5.

8.4.2.6. 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 6 месяцев, освоившие методику. Приготовление атте-

стованных растворов из диоксида кремния могут выполнять только лица, имеющие профессиональное образование.

8.4.2.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

8.4.2.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб воды для определения кремния производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы помещают в полиэтиленовую (полипропиленовую) посуду. Кремний является биохимически нестойким компонентом, поэтому анализ пробы должен быть проведен как можно быстрее после отбора пробы. При охлаждении до 3-5 °С допускается хранение проб в течение 5-7 суток. Более длительное хранение возможно при замораживании проб при температуре минус 20 °С. Замороженные пробы после размораживания должны до анализа не менее 10 часов находиться при комнатной температуре.

Подкисление проб с целью консервации недопустимо.

При определении растворенных форм кремния непосредственно после отбора пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в дистиллированной воде. Первую порцию фильтрата следует отбросить. Чистые фильтры хранят в плотно закрытом боксе.

8.4.2.9. Подготовка к выполнению измерений

8.4.2.9.1. Приготовление растворов и реактивов

8.4.2.9.1.1. Раствор молибдата аммония, 5 %-ный

5,0 г молибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 95 см³ дистиллированной воды. Если соль растворяется медленно, раствор можно слегка подогреть. При необходимости раствор фильтруют через бумажный обеззоленный фильтр "белая лента". Хранят в полиэтиленовой посуде не более 1 мес.

8.4.2.9.1.2. Раствор винной кислоты, 10 %-ный

10 г винной кислоты переносят в стакан, растворяют в 90 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде не более 1 мес.

8.4.2.9.1.3. Раствор соляной кислоты, 5 моль/дм³

К 58 см³ дистиллированной воды приливают 42 см³ концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

8.4.2.9.1.4. Раствор соляной кислоты, 0,5 моль/дм³

К 480 см³ дистиллированной воды приливают 21 см³ концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

8.4.2.9.1.5. Раствор гидроксида натрия, 0,5 моль/дм³

2 г гидроксида натрия растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Хранят раствор в полиэтиленовой посуде.

8.4.2.9.2. Приготовление градуировочного раствора

8.4.2.9.2.1. Градуировочный раствор готовят из ГСО с массовой концентрацией кремния 1,00 мг/см³. Отбирают 5,0 см³ образца с помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация кремния в градуировочном растворе составляет 50,0 мг/дм³. Раствор переносят в полиэтиленовую (полипропиленовую) посуду и хранят плотно закрытым не более 3 мес.

8.4.2.9.2.2. При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор, приготовленный из диоксида кремния. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в обязательном приложении Д.

8.4.2.9.3. Установление градуировочной зависимости

Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 25 см³ градуированными пипетками вместимостью 1, 5 и 10 см³ вносят 0; 0,25; 0,50; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 и 7,5 см³ градуировочного раствора с массовой концентрацией кремния 50,0 мг/дм³, доводят объем растворов до меток дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Массовые концентрации кремния в полученных образцах равны соответственно 0; 0,50; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 15,0 мг/дм³. Содержимое каждой колбы переносят в конические колбы вместимостью 50 см³ и далее выполняют определение в соответствии с разделом 8.4.2.10. Значение оптической плотности холостого опыта (раствора, не содержащего кремния) вычитают из оптической плотности растворов, содержащих кремний.

Градуировочную зависимость оптической плотности от массовой концентрации кремния рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают один раз в год, а также при замене измерительного прибора.

При использовании в качестве измерительного прибора некоторых типов фотометров для растворов с высокой концентрацией (более 10 мг/дм³) может наблюдаться нарушение линейности градуировочной зависимости. В этом случае следует пользоваться градуировочной зависимостью только в том диапазоне концентраций, где сохраняется ее линейность, а пробы с более высокой концентрацией анализировать после соответствующего разбавления.

8.4.2.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

См. 2.5.3.

8.4.2.10. Выполнение измерений

8.4.2.10.1. В реакцию с молибдатом аммония вступают, главным образом, неорганические мономерно-димерные формы кремния. Формы с более высокой степенью полимеризации, а также неорганические комплексные соединения кремния переводят в мономерное состояние кипячением воды с гидроксидом натрия.

Для перевода в мономерную форму ряда наиболее высокополимеризованных форм кремниевой кислоты, а также разрушения элементарноорганических соединений, то есть для определения общего содержания растворенного кремния, а также валового его содержания в воде требуется сплавление выпаренной пробы со смесью карбоната и тетрабората натрия.

8.4.2.10.2. Выполнение измерений массовой концентрации мономерно-димерных форм кремния

В две сухие конические колбы вместимостью 50 см³ отмеривают по 25,0 см³ тщательно перемешанной пробы воды. К каждой аликвоте добавляют 1 см³ раствора соляной кислоты, 5 моль/дм³, 2,5 см³ раствора молибдата аммония (не допуская перерыва), перемешивают и оставляют на 10 мин. Затем добавляют 2,5 см³ раствора винной кислоты, перемешивают и через 10-15 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре или фотометре с непрерывной

разверткой спектра при $\lambda = 410$ нм (400 нм при измерении на фотометре, снабженном светофильтрами) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно дистиллированной воды.

Одновременно выполняют два параллельных измерения оптической плотности холостых проб, в качестве которых используют 25 см³ дистиллированной воды.

Если измеренная оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки линейного диапазона градуировочной зависимости, повторяют определение, предварительно разбавив исходную пробу воды дистиллированной водой. Для этого отбирают пипеткой такой объем анализируемой воды, чтобы при разбавлении в мерной колбе вместимостью 25 см³ полученная концентрация кремния находилась в пределах от 6,0 до 10,0 мг/дм³.

8.4.2.10.3. Выполнение измерений массовой концентрации растворенных полимерных форм кремния деполимеризацией кипячением в щелочном растворе

Две аликвоты по 25,0 см³ анализируемой воды помещают в платиновые или стеклоуглеродные тигли (чашки), добавляют по 2,8 см³ раствора гидроксида натрия, 0,5 моль/дм³, закрывают крышкой или часовым стеклом и кипятят на водяной бане 30 мин. После охлаждения пробу нейтрализуют раствором соляной кислоты, 0,5 моль/дм³, по универсальной индикаторной бумаге, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Далее проводят определение кремния в соответствии с 8.4.2.10.2. После нейтрализации деполимеризованных проб не следует допускать перерыва в работе, сразу же необходимо закончить анализ.

Одновременно выполняют анализ двух холостых проб, в качестве которых используют 25 см³ дистиллированной воды.

Тигли или чашки перед использованием для анализа очищают нагреванием на водяной бане 30-40 мин с дистиллированной водой, к которой добавлено 3-4 см³ раствора гидроксида натрия, 0,5 моль/дм³, затем промывают дистиллированной водой.

Допускается вместо платиновых или стеклоуглеродных тиглей (чашек) использовать полипропиленовые конические колбы. Колбы помещают в кипящую водно-глицериновую баню с температурой 103-105 °С и кипятят 30 мин. Температуру бани следует выбирать так, чтобы раствор в колбах эффективно нагревался, но не кипел. После кипячения вынимают колбы из бани, с помощью промывалки с дистиллированной водой смывают с наружной части колб водно-

глицериновую смесь (следить, чтобы глицерин не попал внутрь колбы!), охлаждают, нейтрализуют пробы и далее продолжают анализ согласно 8.4.2.10.2.

Для приготовления водно-глицериновой смеси для бани смешивают 2 части глицерина с 2-3 частями дистиллированной воды. При кипячении часть воды из бани испаряется, поэтому при анализе следующей серии проб уровень жидкости в бане следует довести до первоначального значения дистиллированной водой.

Если использование водно-глицериновой бани нежелательно, можно проводить нагревание полипропиленовых колб на водяной бане, но время при этом следует увеличить до 1 ч.

8.4.2.10.4.Выполнение измерений массовой концентрации растворенных полимерных форм и валового содержания кремния деполимеризацией сплавлением со смесью тетрабората и карбоната натрия

Аликвоту анализируемой воды объемом 250 см^3 или менее (в зависимости от содержания кремния) помещают в платиновую чашку и упаривают до $10\text{-}20\text{ см}^3$, затем переносят количественно в платиновый тигель, два-три раза обмывая чашку горячей дистиллированной водой. При определении валового содержания пробу перед отбором аликвоты тщательно перемешивают в течение 3-4 мин.

Упаривают пробу в тигле досуха, добавляют 0,5 г смеси безводного карбоната натрия и тетрабората натрия, взятых в соотношении 2:1, и сплавляют в муфельной печи, постепенно повышая температуру до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживая при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 15-20 мин до получения прозрачного расплава.

После охлаждения тигель тщательно обмывают снаружи дистиллированной водой, помещают в полипропиленовый стакан, заливают $100\text{-}150\text{ см}^3$ горячей дистиллированной воды и оставляют на ночь. Полученный раствор нейтрализуют раствором соляной кислоты 5 моль/дм^3 по универсальной индикаторной бумаге, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3 и доводят до метки на колбе дистиллированной водой.

При определении валового содержания пробу при переносе в мерную колбу фильтруют через фильтр "белая лента", промытый горячей дистиллированной водой.

Далее проводят определение в соответствии с 8.4.2.10.2. После нейтрализации деполимеризованных проб не следует допускать прерыва в работе, сразу же необходимо закончить анализ.

Одновременно выполняют анализ холостой пробы, в качестве которой используют такой же объем дистиллированной воды.

Тигли или чашки перед использованием очищают, как описано в 8.4.2.10.3.

8.4.2.10.5. Устранение мешающих влияний

8.4.2.10.5.1. Мешающее влияние на выполнение измерений массовой концентрации кремния могут оказать цветность, мутность, фосфаты, танин, а также высокие концентрации восстановителей и железа (более 20 мг/дм³), которые маловероятны для поверхностных вод. При необходимости влияние восстановителей, в том числе и сульфидов, устраняют добавлением нескольких кристалликов персульфата аммония.

Влияние фосфатов и танина устраняется в процессе анализа добавлением раствора винной кислоты. Влияние цветности или опалесценции устраняют компенсацией окраски во время фотометрирования. Для этого проводят измерение собственной оптической плотности анализируемой воды, к которой добавляют 1 см³ раствора соляной кислоты, 2,5 см³ дистиллированной воды и 2,5 см³ раствора винной кислоты. В том случае, когда пробу перед определением кремния разбавляли, цветность следует учитывать для воды, разбавленной в той же пропорции. Мутность устраняют фильтрованием.

8.4.2.10.5.2. Высокая минерализация вызывает понижение оптической плотности анализируемой пробы на 20-25 %, для устранения этого влияния устанавливают градуировочную зависимость, используя растворы с такой же величиной минерализации.

8.4.2.11. Вычисление и оформление результатов измерений

8.4.2.11.1. Вычисляют значение оптической плотности A_x , соответствующее концентрации мономерно-димерных форм кремния в пробе воды по формуле

$$A_x = A - A_1 - A_2, \quad (8.43)$$

где A – значение оптической плотности анализируемой пробы воды со всеми реактивами;

A_1 – значение собственной оптической плотности пробы;

A_2 – среднее арифметическое значение оптической плотности холостой пробы.

8.4.2.11.2. Массовую концентрацию кремния X , мг/дм³, присутствующего в анализируемой пробе в виде мономерно-димерных форм, находят по формуле

$$X = \frac{C \cdot 25}{V}, \quad (8.44)$$

где C – массовая концентрация кремния, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³;

V – объем аликвоты пробы, взятый для анализа, см³.

8.4.2.11.3. Суммарную массовую концентрацию кремния в анализируемой пробе X_n , мг/дм³, находят по формуле

$$X_n = \frac{X \cdot V_k}{V_n}, \quad (8.45)$$

где X – массовая концентрация мономерно-димерных форм кремния в анализируемой пробе после деполимеризации, мг/дм³;

V_k – вместимость мерной колбы, в которую переносят пробу после деполимеризации, см³;

V_n – объем аликвоты пробы, взятый для деполимеризации, см³.

8.4.2.11.4. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta \quad (P = 0,95), \quad (8.46)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости $t(2,77 \cdot \sigma_r)$, мг/дм³; при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 8.4.2.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристик погрешности измерений для данной массовой концентрации кремния (таблица 8.20), мг/дм³.

8.4.2.11.5. См. 2.4.2.2.2.

8.4.2.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

8.4.2.12.1. Общие положения

8.4.2.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

8.4.2.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

8.4.2.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости
См. 2.5.2.1.

8.4.2.12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок
См. 2.5.2.5.

8.4.2.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

8.4.3. РД 52.24.432. Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде синей (восстановленной) формы молибдокремниевой кислоты

8.4.3.1. Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации силикатов и всех форм кремниевой кислоты в пробах поверхностных вод суши в диапазоне от 0,10 до 2,00 мг/дм³ в пересчете на кремний фотометрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией кремния, превышающей 2,00 мг/дм³, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

В зависимости от цели исследований выполняют измерение массовой концентрации растворенного или валового кремния. В последнем случае проводят анализ нефильтрированной пробы.

8.4.3.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

8.4.3.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 8.21.

Таблица 8.21

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации кремния 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) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 0,10 до 2,00 включ.	0,02	$0,02 + 0,018 \cdot X$	$0,032 \cdot X$	$0,05 + 0,045 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией кремния свыше 2,00 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения концентрации кремния в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения кремния фотометрическим методом в виде синей формы молибдодокремниевой кислоты равен 0,02 мг/дм³.

8.4.3.2.2. См. 4.2.2.2.2.

8.4.3.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

8.4.3.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

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

8.4.3.3.1.4. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов кремния ГСО 2298-89 П.

8.4.3.3.1.5. Колбы мерные не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 10 шт.; 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 2 шт.

8.4.3.3.1.6. Пипетки градуированные не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 5 шт.; 2 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 4 шт.; 10 см³ – 2 шт.

8.4.3.3.1.7. Пипетки с одной отметкой не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 2 шт.

8.4.3.3.1.8. Цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 1 шт.

8.4.3.3.1.9. Колбы конические или стаканы полипропиленовые вместимостью 50 см³ – 10 шт.

8.4.3.3.1.10. Колба коническая или плоскодонная с притертой пробкой по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 см³ – 1 шт.

8.4.3.3.1.11. Воронка лабораторная полипропиленовая или стеклянная по ГОСТ 25336-82 диаметром: 56 мм – 1 шт.; 75 мм – 4 шт.

8.4.3.3.1.12. Стаканы химические по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 см³ – 2 шт.; 600 см³ – 1 шт.

8.4.3.3.1.13. Стаканы полипропиленовые вместимостью 250 см³ – 4 шт.

8.4.3.3.1.14. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82 – 4 шт.

8.4.3.3.1.15. Палочка стеклянная.

8.4.3.3.1.16. Тигли и чашки платиновые.

8.4.3.3.1.17. Тигли стеклоглеродные или колбы полипропиленовые вместимостью 50 см³, термически устойчивые до 122-130 °С с утяжелительными кольцами.

8.4.3.3.1.18. Промывалка.

8.4.3.3.1.19. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

8.4.3.3.1.20. Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

8.4.3.3.1.21. Баня водяная.

8.4.3.3.1.22. Печь муфельная по ТУ 79 РСФСР 337-82.

8.4.3.3.1.23. Щипцы муфельные.

8.4.3.3.1.24. Посуда полиэтиленовая или полипропиленовая для хранения растворов вместимостью 500, 250 и 100 см³.

8.4.3.3.1.25. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 8.4.3.3.1.

8.4.3.3.2. Реактивы и материалы

8.4.3.3.2.1. Кремний (IV) оксид (диоксид кремния) по ГОСТ 9428-73, ч.д.а. (при отсутствии ГСО).

8.4.3.3.2.2. Аммоний молибденовокислый 4-водный (молибдат аммония) по ГОСТ 3765-78, ч.д.а.

8.4.3.3.2.3. Натрий углекислый (карбонат натрия), безводный по ГОСТ 83-79, ч.д.а.

8.4.3.3.2.4. Натрий тетраборнокислый 10-водный (тетраборат натрия) по ГОСТ 4199-76, ч.д.а.

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

8.4.3.3.2.6. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

8.4.3.3.2.7. Кислота винная по ГОСТ 5817-77, ч.д.а.

8.4.3.3.2.8. Натрий сернистокислый (сульфит натрия) безводный по ГОСТ 195-77, ч.д.а.

8.4.3.3.2.9. Метол (4-метиламинофенол сульфат) по ГОСТ 25664-83, ч.д.а.

8.4.3.3.2.10. Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181-76.

8.4.3.3.2.11. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

8.4.3.3.2.12. Глицерин по ГОСТ 6259-75, ч.

8.4.3.3.2.13. Фильтры бумажные обеззоленные "красная лента" и "белая лента" по ТУ 6-09-1678-86.

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

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 8.4.3.3.2.

8.4.3.4. Метод измерений

Определение массовой концентрации кремния фотометрическим методом основано на взаимодействии мономерно-димерной формы кремниевой кислоты и силикатов с молибдатом аммония в кислой среде с образованием молибдокремниевой гетерополикислоты, которая при действии восстановителей образует окрашенную в синий цвет форму за счёт частичного перехода атомов Mo(VI) в Mo(V). Максимум в спектре поглощения образовавшегося соединения наблюдается при 815 нм.

8.4.3.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

8.4.3.5.1. См. 8.4.2.5.1.

8.4.3.5.2. См. 4.3.2.5.2.

8.4.3.5.3. См. 4.2.2.5.3.

8.4.3.5.4. См. 8.2.2.5.4.

8.4.3.5.5. См. 5.2.2.5.5.

8.4.3.6. 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 года, освоившие методику. Приготовление аттестованных растворов из диоксида кремния могут выполнять только лица, имеющие профессиональное образование.

8.4.3.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

8.4.3.8. Отбор и хранение проб

См. 8.4.2.8.

8.4.3.9. Подготовка к выполнению измерений

8.4.3.9.1. Приготовление растворов и реактивов

8.4.3.9.1.1. Раствор молибдата аммония, 5 %-ный

См. 8.4.2.9.1.1.

8.4.3.9.1.2. Раствор винной кислоты, 10 %-ный

См. 8.4.2.9.1.2.

8.4.3.9.1.3. Раствор восстановителя (метол-сульфитная смесь)

3,25 г сульфита натрия (Na_2SO_3) и 5,0 г метола помещают в колбу с притертой пробкой вместимостью 250 см³, добавляют 100 см³ дистиллированной воды и несколько минут встряхивают содержимое колбы. Затем фильтруют полученный раствор через бумажный фильтр "красная лента" в полиэтиленовую посуду, добавляют к

фильтрату еще 150 см^3 дистиллированной воды и перемешивают. Раствор хранят в холодильнике до потемнения, но не более 5 суток.

8.4.3.9.1.4. Раствор соляной кислоты, 5 моль/дм^3

См. 8.4.2.9.1.3.

8.4.3.9.1.5. Раствор соляной кислоты, $0,5\text{ моль/дм}^3$

См. 8.4.2.9.1.4.

8.4.3.9.1.6. Раствор гидроксида натрия, $0,5\text{ моль/дм}^3$

См. 8.4.2.9.1.5.

8.4.3.9.2. Приготовление градуировочного раствора

8.4.3.9.2.1. Градуировочный раствор готовят из ГСО с массовой концентрацией кремния $1,00\text{ мг/см}^3$.

Отбирают $1,00\text{ см}^3$ образца с помощью пипетки вместимостью 1 см^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 . Доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация кремния в градуировочном растворе составляет $10,0\text{ мг/дм}^3$. Раствор переносят в полиэтиленовую (полипропиленовую) посуду и хранят плотно закрытым не более 3 мес.

8.4.3.9.2.2. См. 8.4.2.9.2.2.

8.4.3.9.3. Установление градуировочной зависимости

Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 25 см^3 градуированными пипетками вместимостью 1 и 5 см^3 вносят $0; 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00\text{ см}^3$ градуировочного раствора с массовой концентрацией кремния $10,0\text{ мг/дм}^3$, доводят объем растворов до меток дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Массовые концентрации кремния в полученных образцах равны соответственно $0; 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,20; 1,60; 2,00\text{ мг/дм}^3$. Содержимое каждой колбы переносят в полипропиленовые конические колбы или стаканы вместимостью 50 см^3 и далее выполняют определение в соответствии с разделом 8.4.3.10. Значение оптической плотности холостого опыта (раствора, не содержащего кремния) вычитают из оптической плотности растворов, содержащих кремний.

Градуировочную зависимость оптической плотности от массовой концентрации кремния рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают один раз в год, а также при замене измерительного прибора.

8.4.3.9.4. *Контроль стабильности градуировочной характеристики*

См. 2.5.3.

8.4.3.10. Выполнение измерений

8.4.3.10.1. См. 8.4.2.10.1.

8.4.3.10.2. *Выполнение измерений массовой концентрации мономерно-димерных форм кремния*

В две сухие полипропиленовые конические колбы или стаканы вместимостью 50 см³ отмеривают по 25,0 см³ тщательно перемешанной пробы воды. К каждой аликвоте добавляют 1 см³ раствора соляной кислоты, 5 моль/дм³, 2,5 см³ раствора молибдата аммония (не допуская перерыва), перемешивают и оставляют на 10 мин. Затем добавляют 2,5 см³ раствора винной кислоты, перемешивают и через 2 мин приливают 10 см³ восстановительной метол-сульфитной смеси.

Раствор перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при $\lambda = 815$ нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см или на фотометре, снабженном светофильтрами ($\lambda = 670-750$ нм), в кюветах с толщиной поглощающего слоя 2 см относительно дистиллированной воды. Окраска устойчива в течение 12 ч (при хранении в темноте).

Одновременно выполняют два параллельных измерения оптической плотности холостых проб, в качестве которых используют 25 см³ дистиллированной воды.

Если измеренная оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, повторяют определение, предварительно разбавив исходную пробу воды дистиллированной водой. Для этого отбирают пипеткой такой объем анализируемой воды, чтобы при разбавлении в мерной колбе вместимостью 25 см³ полученная концентрация кремния находилась в пределах от 1,0 до 2,0 мг/дм³.

8.4.3.10.3. *Выполнение измерений массовой концентрации растворенных полимерных форм кремния деполимеризацией кипячением в щелочном растворе*

См. 8.4.2.10.3. Определение кремния в деполимеризованных пробах выполняют согласно 8.4.3.10.2.

8.4.3.10.4. Выполнение измерений массовой концентрации растворенных полимерных форм и валового содержания кремния деполимеризацией сплавлением со смесью тетрабората и карбоната натрия

См.8.4.2.10.4. Определение кремния в деполимеризованных пробах выполняют согласно 8.4.3.10.2.

8.4.3.10.5. Устранение мешающих влияний

8.4.3.10.5.1. См. 8.4.2.10.5.1.

8.4.3.10.5.2. Высокая минерализация вызывает понижение оптической плотности анализируемой пробы на 10-15 %, для устранения этого влияния устанавливают градуировочную зависимость, используя растворы с такой же величиной минерализации.

8.4.3.11. Вычисление и оформление результатов измерений

8.4.3.11.1. Вычисляют значение оптической плотности A_x , соответствующее концентрации мономерно-димерных форм кремния в пробе воды по формуле

$$A_x = A - A_1 - A_2, \quad (8.47)$$

где A – значение оптической плотности анализируемой пробы воды со всеми реактивами;

A_1 – значение собственной оптической плотности пробы;

A_2 – среднее арифметическое значение оптической плотности холостой пробы.

8.4.3.11.2. Массовую концентрацию кремния X , мг/дм³, присутствующего в анализируемой пробе в виде мономерно-димерных форм, находят по формуле

$$X = \frac{C \cdot 25}{V}, \quad (8.48)$$

где C – массовая концентрация кремния, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³;

V – объем аликвоты пробы, взятый для анализа, см³.

8.4.3.11.3. Суммарную массовую концентрацию кремния в анализируемой пробе X_{Π} , мг/дм³, находят по формуле

$$X_{\Pi} = \frac{X \cdot V_{\kappa}}{V_{\Pi}}, \quad (8.49)$$

где X – массовая концентрация мономерно-димерных форм кремния в анализируемой пробе после деполимеризации, мг/дм³;

V_k – вместимость мерной колбы, в которую переносят пробу после деполимеризации, см³;

V_n – объем аликвоты пробы, взятый для деполимеризации, см³.

8.4.3.11.4. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta \quad (P = 0,95), \quad (8.50)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости $t(2,77 \cdot \sigma_r)$, мг/дм³; при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 8.4.3.12;

$\pm \Delta$ – границы характеристик погрешности измерения для данной массовой концентрации кремния (таблица 8.21), мг/дм³.

8.4.3.11.5. См. 2.4.2.2.2.

8.4.3.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

См. 8.4.2.12.

8.4.3.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и
мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
"ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ"

РУКОВОДСТВО ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД СУШИ

Часть 1

Под редакцией канд.хим.наук Л.В. Боевой

Том II

Ростов-на-Дону 2009

9. Фториды

9.1. Общая характеристика и методы определения

Фтор в природе чаще всего встречается в виде плавикового шпата CaF_2 , селлаита MgF_2 , криолита $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$. Значительные количества его содержатся в фосфорных минералах – фосфорите, апатите.

Основными естественными источниками поступления фтора в водные объекты являются выщелачивание фторсодержащих минералов, а также вулканические выбросы. Антропогенное загрязнение водных объектов фтором обусловлено их выносом со сточными водами ряда промышленных (химического, металлургического, стекольного, керамического и др.) и сельскохозяйственных производств. Источником поступления фтора в природные воды являются также атмосферные осадки, куда он попадает при горении топлива, в виде промышленных выбросов, с почвенной пылью.

В водах фтор может присутствовать как в виде свободных фторид-ионов, так и в виде комплексных ионов $[\text{FeF}_4]^-$, $[\text{FeF}_5]^{2-}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$ и др.

Фторид-ион относится к устойчивым компонентам природных вод. На его миграционную способность заметно влияют только ионы кальция, образующие с ионами фтора малорастворимое соединение CaF_2 . Большое значение имеет режим уголекислоты, которая растворяет карбонат кальция. Щелочной характер воды увеличивает подвижность фторид-ионов. Выщелачиванию фторидов из пород способствуют сульфаты, поэтому для вод с высокой концентрацией сульфатов характерны более высокие концентрации фторидов. Обычно концентрация их в поверхностных водах суши ниже 1 мг/дм^3 , а в подземных водах может достигать 10 мг/дм^3 [3]. Внутригодовые колебания концентрации фторидов в природных водах обычно невелики. При отсутствии источников существенного загрязнения фториды в основном поступают в реки с грунтовыми водами. В паводковый период доля питания за счет грунтовых вод уменьшается, поэтому в паводковый период концентрация фторидов всегда ниже, чем в межень.

Фториды имеют существенное значение для нормального течения физиологических процессов в организме человека и животных; как недостаток, так и избыток фтора в воде оказывают негативное воздействие на многие системы организма, прежде всего костную.

Содержание фторидов в природных водах нормируется. ПДК для водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет 0,75 мг/дм³ [28], для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения от 0,75 до 1,5 мг/дм³ в зависимости от региона [10].

Для определения фторидов в природных водах в настоящее время наиболее часто используются фотометрические и потенциометрические методики. Из фотометрических методик наиболее приемлемой по чувствительности и селективности является методика определения фторидов с церий- или лантан-ализаринкомплексом в водно-ацетоновой среде [3], основанная на образовании тройного комплекса синего цвета с максимумом поглощения при 610-615 нм. Минимально определяемая концентрация составляет 0,04-0,05 мг/дм³. Выполнение определений в водной среде уменьшает коэффициент молярного поглощения комплекса и в этом случае минимально определяемая концентрация составляет 0,1 мг/дм³ [11, 46]. Из мешающих влияний практически следует учитывать возможное влияние алюминия, железа и меди, если они находятся в достаточно высоких концентрациях, а также некоторых анионов, образующих комплексы с лантаном или церием. Влияние анионов устраняется прибавлением избытка последних. Возможны также проблемы при анализе минерализованных проб. Для устранения мешающих влияний при определении фторидов разными методами обычно используют их отгонку в виде кремнефтористой кислоты [11, 46], либо ионный обмен [3].

Методики определения, основанные на обесцвечивании фторидом комплексов циркония, тория или другого редкоземельного металла с ализаринсульфонатом (ализариновым красным) по чувствительности мало отличаются, однако они существенно менее селективны, поэтому при выборе фотометрической методики предпочтение следует отдавать определению с лантан-ализаринкомплексом в водно-ацетоновой среде. Данная методика будет приведена во второй части руководства.

Потенциометрическое определение фторидов, несмотря на более высокую минимально определяемую концентрацию по сравнению с фотометрическим определением с лантан-ализаринкомплексом (0,2 мг/дм³), обладает целым рядом преимуществ. Методика проста в исполнении, экспрессна, позволяет определять фториды в окрашенных, мутных пробах. Условия определения позволяют в значительной мере устранить влияние железа и уменьшить влияние алюминия. Следует отметить, что фторидселективный электрод из кристалличе-

ского фторида лантана является лучшим ионселективным электродом, используемым в анализе вод. Электрод характеризуется высокой стабильностью результатов, довольно длительным сроком эксплуатации. Методика определения фторидов с ионселективным электродом приводится в настоящем руководстве.

Помимо упомянутых выше методов, в последние годы также стали использоваться методики, основанные на использовании сложного оборудования – ионная хроматография, капиллярный электрофорез. Эти методы позволяют определять фториды при концентрации 0,1-0,25 мг/дм³ совместно с другими анионами, однако при высокой концентрации хлоридов определение низких концентраций фторидов методом ионной хроматографии может быть затруднено или невозможно.

9.2. РД 52.24.360. Массовая концентрация фторидов в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионселективным электродом

9.2.1. Область применения

9.2.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации фторидов в природных и очищенных сточных водах в диапазоне от 0,19 до 190 мг/дм³ потенциометрическим методом с ионселективным электродом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией фторидов, превышающей 190 мг/дм³, допускается выполнение измерений после разбавления пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация фторидов в разбавленной пробе находилась в пределах указанного выше диапазона измеряемых концентраций.

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

9.2.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

9.2.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 9.1.

Таблица 9.1

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации фторидов 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) $\pm\Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
От 0,19 до 19,0 включ.	$0,01+0,050 \cdot X$	$0,01+0,10 \cdot X$	$0,052 \cdot X$	$0,02+0,20 \cdot X$
Св. 19,0 до 190 включ.	$0,2+0,041 \cdot X$	$0,4+0,082 \cdot X$	$0,2+0,044 \cdot X$	$0,7+0,17 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией фторидов свыше 190 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения массовой концентрации фторидов в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (9.1)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации фторидов в разбавленной пробе, рассчитанный по уравнению таблицы 9.1;

η – степень разбавления.

Предел обнаружения фторидов потенциометрическим методом равен 0,1 мг/дм³.

9.2.2.2. См. 4.2.2.2.2.

9.2.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

9.2.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

9.2.3.1.1. Ионномер любого типа или рН-метр, работающий в режиме милливольтметра, снабжённый магнитной мешалкой.

9.2.3.1.2. Электрод измерительный ЭЛИС-131F по ТУ 4214-015-35918409-2002 или другого типа с аналогичными характеристиками.

9.2.3.1.3. Электрод вспомогательный – хлорсеребрянный электрод ЭВЛ-1МЗ по ТУ 25.05.2181-77 или другого типа с аналогичными характеристиками.

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

9.2.3.1.5. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

9.2.3.1.6. Государственный стандартный образец состава раствора фторид-ионов ГСО 7261-96 (далее – ГСО).

9.2.3.1.7. Термометр по ГОСТ 29224-91 с диапазоном измерения температур от 0 °С до 150 °С и ценой деления не более 1 °С.

9.2.3.1.8. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 7 шт.; 200 см³ – 21 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

9.2.3.1.9. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 2 см³ – 2 шт.; 25 см³ – 5 шт.

9.2.3.1.10. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 4 шт.; 20 см³ – 1 шт.

9.2.3.1.11. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 3 шт.; 250 см³ – 1 шт.

9.2.3.1.12. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 30 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

9.2.3.1.13. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-24/10, СВ-34/12 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

9.2.3.1.14. Воронка лабораторная типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром: 56 мм – 1 шт.; 75 мм – 1 шт.

9.2.3.1.15. Чашка выпарительная № 2 по ГОСТ 9147-80.

9.2.3.1.16. Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

9.2.3.1.17. Промывалка.

9.2.3.1.18. Шпатель.

9.2.3.1.19. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 1 дм³.

9.2.3.1.20. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

9.2.3.1.21. Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 9.2.3.1.

9.2.3.2. Реактивы и материалы

9.2.3.2.1. Натрий фтористый (фторид натрия) по ГОСТ 4463-76, ч.д.а.

9.2.3.2.2. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, х.ч.

9.2.3.2.3. Натрий уксуснокислый 3-водный (ацетат натрия) по ГОСТ 199-78, х.ч.

9.2.3.2.4. Натрий лимоннокислый 5,5-водный (цитрат натрия) по ГОСТ 22280-76, ч.д.а.

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

9.2.3.2.6. Кислота уксусная по ГОСТ 61-75, х.ч.

9.2.3.2.7. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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

9.2.3.2.9. Фильтровальная бумага.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 9.2.3.2.

9.2.4. Метод измерения

Выполнение измерений основано на изменении потенциала ион-селективного электрода в зависимости от активности фторид-ионов в растворе. Измерения проводят в присутствии буферного раствора – индифферентного электролита, поддерживающего в анализируемом растворе определенное значение pH и ионной силы, что позволяет градуировать прибор в единицах концентрации, а не активности фторид-ионов. Концентрацию фторидов в пробе находят, исходя из градуировочной зависимости величины электродного потенциала от значения обратного логарифма активности (концентрации) фторид-ионов (pF). Потенциал ионселективного электрода зависит только от концентрации свободных фторид-ионов. Фториды, присутствующие во взвешенных веществах, либо связанные в прочные комплексы, не влияют на величину потенциала измерительного электрода.

9.2.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

9.2.5.2. По степени воздействия на организм вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 3 классу опасности по ГОСТ 12.1.007.

9.2.5.3. См. 4.2.2.5.3.

9.2.5.4. См. 4.1.2.5.2.

9.2.6. Требования к квалификации операторов

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

9.2.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

9.2.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения фторидов производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы помещают в полиэтиленовую или полипропиленовую посуду. В герметично закрытой посуде пробы допускается хранить до месяца. Объем отбираемой пробы не менее 50 см³.

9.2.9. Подготовка к выполнению измерений

9.2.9.1. Приготовление растворов и реактивов

9.2.9.1.1. Буферный раствор (pH 5,4-5,5)

В стакан вместимостью 1000 см³ помещают 58,5 г хлорида натрия, 0,36 г цитрата натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$) и 102 г ацетата натрия ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), растворяют в дистиллированной воде и добавля-

ют $14,4 \text{ см}^3$ ледяной уксусной кислоты. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 , дважды ополаскивая стакан дистиллированной водой. Раствор доводят дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают. Хранят в полиэтиленовой посуде не более 1 мес.

9.2.9.1.2. Насыщенный раствор хлорида калия

В 140 см^3 дистиллированной воды при температуре $50-60 \text{ }^\circ\text{C}$ растворяют 60 г хлорида калия. После охлаждения используют раствор над осадком для заполнения вспомогательного электрода.

9.2.9.2. Приготовление градуировочных растворов

9.2.9.2.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией фторидов $1,00 \text{ мг/см}^3$ (молярной концентрацией $5,26 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$) или аттестованного раствора с массовой концентрацией фторидов $1,90 \text{ г/дм}^3$ (молярной концентрацией $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ моль/дм}^3$).

Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении Д.

9.2.9.2.2. Для приготовления градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией фторидов $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ из ГСО отбирают $19,0 \text{ см}^3$ раствора ГСО с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 25 см^3 , помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Для приготовления градуировочного раствора № 1 из аттестованного раствора отбирают пипеткой с одной отметкой $10,0 \text{ см}^3$ аттестованного раствора с молярной концентрацией $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ моль/дм}^3$, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину pF равную 2,00.

9.2.9.2.3. Для приготовления градуировочного раствора № 2 с молярной концентрацией фторидов $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ отбирают пипеткой с одной отметкой $10,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией фторидов $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину pF равную 3,00.

9.2.9.2.4. Для приготовления градуировочного раствора № 3 с молярной концентрацией фторидов $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ отбирают $2,00 \text{ см}^3$ градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией фторидов

$1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ с помощью градуированной пипетки вместимостью 2 см³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рF равную 3,70.

9.2.9.2.5. Для приготовления градуировочного раствора № 4 с молярной концентрацией фторидов $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см³ градуировочного раствора № 2 с молярной концентрацией фторидов $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рF равную 4,00.

9.2.9.2.6. Для приготовления градуировочного раствора № 5 с молярной концентрацией фторидов $5,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 см³ градуировочного раствора № 2 с молярной концентрацией фторидов $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рF равную 4,30.

9.2.9.2.7. Для приготовления градуировочного раствора № 6 с молярной концентрацией фторидов $2,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ отбирают 2,00 см³ градуировочного раствора № 2 с молярной концентрацией фторидов $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ с помощью градуированной пипетки вместимостью 2 см³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рF равную 4,70.

9.2.9.2.8. Для приготовления градуировочного раствора № 7 с молярной концентрацией фторидов $1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см³ градуировочного раствора № 4 с молярной концентрацией фторидов $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рF равную 5,00.

9.2.9.2.9. Градуировочные растворы фторидов хранят в полиэтиленовой или полипропиленовой посуде с плотно закрывающейся пробкой. Градуировочный раствор № 1 хранят не более 3 мес., растворы № 2, 3 – не более месяца, растворы № 4, 5 – не более 2 недель, растворы № 6, 7 – не более 5 дней.

9.2.9.3. Подготовка прибора, измерительного и вспомогательного электродов к работе

Подготовку прибора, измерительного и вспомогательного электродов к работе осуществляют в соответствии с руководством по их эксплуатации или паспортом.

9.2.9.4. Установление градуировочной зависимости

9.2.9.4.1. В чистые сухие стаканы вместимостью 50 см³ помещают по 15 см³ каждого из градуировочных растворов № 1-7 и приливают к ним по 15 см³ буферного раствора, используя градуированные пипетки или мерные цилиндры вместимостью 25 см³. Стаканы устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор перемешивающий элемент, измерительный электрод и вспомогательный электрод. Включают мешалку и проводят измерение потенциала в градуировочных растворах от меньшей концентрации фторидов ($1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) к большей ($1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³). Глубина погружения электродов и скорость перемешивания должны быть одинаковыми при всех измерениях. Показания прибора записывают после установления постоянного значения потенциала. Время его установления зависит от концентрации фторидов в градуировочных растворах и составляет от нескольких секунд до минут. Одновременно измеряют и записывают температуру градуировочных растворов. Разница в температуре для разных градуировочных растворов не должна составлять более 1 °С.

Для каждого градуировочного раствора проводят по три параллельных измерения потенциала и за результат принимают среднее арифметическое. Градуировочную зависимость рассчитывают методом наименьших квадратов в координатах: значения рF градуировочных растворов (отрицательный логарифм молярной концентрации фторид-ионов $-\lg[F^-]$) – соответствующие им значения потенциала в милливольтках.

Градуировочную зависимость устанавливают каждый раз при выполнении измерений массовой концентрации фторидов в пробах воды.

Если в анализируемых пробах массовая концентрация фторидов не превышает 10 мг/дм³, градуировочную зависимость допускается устанавливать, используя образцы № 2-7.

9.2.9.4.2. Если руководством по эксплуатации прибора предусмотрен иной способ установления градуировочной зависимости (градуировки), то допускается устанавливать её в соответствии с инструкцией к данному прибору. В том случае, когда градуировочную зависимость для конкретного прибора устанавливают по меньшему числу градуировочных образцов, чем предусмотрено в 9.2.9.4.1, после

ее установления следует выполнить контроль стабильности градуировочной характеристики в соответствии с 9.2.9.5.

9.2.9.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

См. 2.5.3.

9.2.10. Выполнение измерений

9.2.10.1. Выполнение измерений при отсутствии мешающих влияний

В три стакана вместимостью 50 см³ градуированными пипетками или цилиндрами вместимостью 25 см³ вносят по 15 см³ анализируемой пробы и по 15 см³ буферного раствора, перемешивают и выдерживают 15 мин. Стаканы устанавливают на магнитную мешалку, погружают в анализируемую пробу перемешивающий элемент, измерительный и вспомогательный электроды. Включают мешалку и проводят измерение потенциала измерительного электрода. Показания прибора записывают после установления постоянного значения потенциала. По окончании измерения электроды отмывают дистиллированной водой. Отмывание электродов происходит достаточно быстро при её трехкратной замене. Остатки воды с поверхности электрода удаляют фильтровальной бумагой. Проводят три параллельных измерения потенциала в анализируемой пробе воды.

Температура анализируемых проб не должна отличаться от температуры градуировочных растворов более, чем на ± 1 °С.

9.2.10.2. Выполнение измерений при наличии мешающих влияний и их устранение

9.2.10.2.1. Выполнению измерений массовой концентрации фторидов с ионселективным электродом могут мешать вещества, образующие пленку на рабочей поверхности электрода. В таких случаях для выполнения измерений целесообразно использовать другую методику. Очень мутные пробы следует фильтровать через фильтр "белая лента". Первую порцию фильтрата отбрасывают.

9.2.10.2.2. Фториды образуют довольно прочные комплексы с рядом металлов. Наибольшее влияние при анализе природных и очищенных сточных вод оказывают высокие концентрации железа и алюминия. Добавление буферного раствора, содержащего в своем со-

ставе цитрат натрия, в значительной степени уменьшает их влияние за счет разрушения комплексов.

9.2.11. Вычисление и оформление результатов измерений

9.2.11.1. Значения pF в анализируемых пробах воды находят по градуировочной зависимости. Массовую концентрацию фторидов X , $мг/дм^3$, рассчитывают по следующим соотношениям

$$\begin{aligned} pF &= -\lg [F^-]; [F^-] = 10^{-pF} \text{ моль/дм}^3; \\ X &= 10^{-pF} \cdot 19,00 \cdot 10^3 \text{ мг/дм}^3 \end{aligned} \quad (9.2)$$

или находят по таблице, приведенной в приложении Ц для значений pF в диапазоне от 4,00-5,00. Концентрацию фторидов в $мг/дм^3$ для значений pF от 3,00 до 4,00 и от 2,00 до 3,00 получают, увеличивая табличные значения в диапазоне от 4,00 до 5,00, имеющие одинаковые значения дробной части, в 10 и в 100 раз, соответственно. Например, pF , равный 4,40, соответствует 0,756 $мг/дм^3$ фторидов; pF , равный 3,40 – 7,56 $мг/дм^3$; pF , равный 2,40 – 75,6 $мг/дм^3$.

При использовании для выполнения измерений иономера, имеющего программу обработки данных, значение массовой концентрации фторидов считывают непосредственно с дисплея иономера.

9.2.11.2. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (9.3)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение трех результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости $r_n (3,31 \cdot \sigma_r)$; при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 9.2.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации фторидов (таблица 9.1).

9.2.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

9.2.12.1. Общие положения

9.2.12.1.1. 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, погрешности).

9.2.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

9.2.12.2. *Алгоритм оперативного контроля повторяемости*
См. 2.5.2.1.

9.2.12.3. *Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб*

9.2.12.3.1. Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если массовая концентрация фторидов в рабочей пробе составляет 0,5 мг/дм³ и более. В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно 9.2.12.4. Для введения добавок используют ГСО или аттестованный раствор фторидов (приложение Д).

9.2.12.3.2. См. 2.5.2.4.

9.2.12.4. *Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок*
См. 2.5.2.5.

9.2.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

10. Интегральные показатели содержания органических веществ в воде

10.1. Общая характеристика

Состав органических веществ поверхностных вод чрезвычайно разнообразен [3]. Среди них находятся как весьма сложные высокомолекулярные соединения типа белков, полисахаридов, так и простейшие – метан, формальдегид, низшие жирные кислоты, амины и т.п. В поверхностных водах содержатся соединения с известным строением и свойствами и вещества, химическая природа которых до сих пор полностью не установлена (гуминовые кислоты, фульвокислоты и др.).

Состав и содержание органических веществ в поверхностных водах определяются совокупностью многих различных по своей природе и скорости процессов. Важнейшие из них: посмертные и прижизненные выделения гидробионтов; поступления с атмосферными осадками, с поверхностным стоком в результате взаимодействия атмосферных вод с почвами и растительным покровом на поверхности водосбора; поступление из других водных объектов, из болот, торфяников; поступление с промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами. В природных поверхностных водах органические вещества способны трансформироваться под действием химических или биологических факторов, расширяя перечень присутствующих в воде веществ. В принципе, по совокупности процессов, в поверхностных водах возможно присутствие любых органических соединений [47].

Органические вещества находятся в воде в растворенной, коллоидной и взвешенной формах, образующих некоторую динамическую систему, в общем неравновесную, в которой под воздействием физических, химических и биологических факторов непрерывно осуществляются переходы из одной формы в другую [3]. Это обстоятельство необходимо учитывать при анализе органических веществ. Методы определения растворенных и взвешенных форм органических веществ могут существенно различаться между собой.

Обычно рассматривают взвешенные (ВОВ) или растворенные (РОВ) органические вещества. Органические коллоиды относят к первой или второй группе в зависимости от принятого способа подготовки пробы – разделения ВОВ и РОВ. Рекомендуемое фильтрование че-

рез мембранный фильтр с размерами пор 0,45 мкм устанавливает единую условную границу между ВОВ и РОВ.

К интегральным показателям, характеризующим суммарное содержание органических веществ в воде, относятся органический углерод, биохимическое и химическое потребление кислорода.

Наиболее надежным показателем суммарного содержания органических веществ в природных водах является органический углерод. На его долю приходится в среднем около 50 % массы органических веществ.

Наименьшая концентрация растворенного органического углерода в незагрязненных водах составляет около 1 мг/дм³, наибольшая обычно не превышает 20 мг/дм³, однако в болотных водах может достигать нескольких сотен миллиграммов в кубическом дециметре. Концентрация органического углерода в загрязненных водах может достигать 100 мг/дм³ и более. Содержание углерода взвешенных органических веществ может варьировать в еще более широких пределах.

Концентрация органического углерода в природных водах может быть подвержена заметным сезонным колебаниям. Характер этих колебаний определяется рядом факторов, важнейшие из которых: гидрологический режим рек, озер и водохранилищ и связанные с ним сезонные вариации химического состава природных вод, временные изменения интенсивности биологических процессов и некоторые другие. В распределении концентрации органического углерода по глубине может наблюдаться определенная стратификация, кроме того, в придонных слоях водоемов и поверхностной пленке содержание органического углерода может значительно отличаться от содержания в остальной массе воды [3]. Концентрация органического углерода в поверхностных водах не нормируется.

Находящиеся в воде микроорганизмы в процессе своей жизнедеятельности используют растворенный в воде кислород для биохимического окисления органических соединений, в том числе загрязняющих веществ. Количество кислорода, израсходованное в определенный промежуток времени в процессе биохимического окисления органических веществ, содержащихся в анализируемой воде, называется биохимическим потреблением кислорода (далее – БПК). Этот показатель является некоторой условной мерой загрязнения вод органическими соединениями, в особенности достаточно легко подвергающимися биохимической деградации. Последние в природных водах представлены прижизненными выделениями обитающих в воде орга-

низмов и их посмертными остатками. Если в воде имеются восстановленные неорганические соединения, то они также окисляются. Значительным источником нестойкого органического вещества могут быть и попадающие в водоемы и водотоки сточные воды (хозяйственно-бытовые, пищевой промышленности и т.д.).

Скорость биodeградации органических загрязняющих веществ зависит от множества факторов. К таким факторам, прежде всего, относится химическая природа органических веществ, присутствующих в воде, температура, исходная концентрация органических веществ и кислорода, адаптированность микрофлоры именно к тем веществам, что находятся в воде [11]. Константы скорости биохимического окисления для разных веществ различаются на порядки – от $n \text{ сут.}^{-1}$ до $n \cdot 10^{-3} \text{ сут.}^{-1}$. В среднем полагают, что в водах, не содержащих токсичных веществ, подавляющих деятельность микрофлоры, при pH от 6 до 8 в аэробных условиях при температуре 20 °C за 5 суток окисляется около 70 % соединений, за 10 и 20 суток – соответственно 90 % и 99 % [3]. Однако для практических целей полное окисление слишком длительно и его при проведении мониторинга загрязнения поверхностных вод суши, как правило, не используют.

При неполном окислении органических веществ, для получения сопоставимых величин БПК, его определение должно проводиться в некоторых стандартных условиях. В качестве таковых приняты следующие: продолжительность инкубации 5 сут., температура $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, отсутствие доступа света и воздуха. Потребление кислорода, определенное при этих условиях, называется пятисуточным биохимическим потреблением кислорода (БПК₅). Его находят как разность между содержанием кислорода в анализируемой пробе воды до и после инкубации. Поскольку на 7-10-ый день от начала инкубации при 20° C может начаться процесс нитрификации (окисление аммиака), что приводит к возрастанию потребления кислорода, БПК₅ является более надежным показателем содержания нестойких веществ, чем полное БПК, даже при использовании добавок, подавляющих нитрификацию. Вместе с тем, при проведении исследовательских работ или решении каких-либо специальных задач может потребоваться определение полного БПК и в природных водах. В этом случае инкубацию проводят до наступления стадии нитрификации, либо в присутствии добавок, подавляющих деятельность бактерий-нитрификаторов, но не влияющих на другие микроорганизмы, например, этилентиокарбамида, аллилтиокарбамида, 2-хлор-6-(трихлор-метил)-пиридина [11].

Помимо длительного экспериментального определения полного БПК, его можно с некоторыми допущениями рассчитать на основании имеющихся сведений о величинах БПК за определенные промежутки времени с помощью формул (10.2) и (10.3), приводимых ниже.

Изменение концентрации растворенного в воде органического вещества, выраженной в кислородных единицах, описывается уравнением

$$-\frac{dD_t}{dt} = kD_t, \quad (10.1)$$

где t – время;

D_t – концентрация растворенного в воде органического вещества по истечении времени t , выраженная в кислородных единицах (т.е. биохимическая потребность в кислороде, показывающая какое количество кислорода потребуется для полного окисления органического вещества, оставшегося в воде на момент времени t);

k – константа скорости БПК.

На основе решения дифференциального уравнения (10.1) при граничном условии $D_t = D_0$ при $t=0$ А.В. Готовцев [48] получил формулы для расчета константы скорости k и $\text{БПК}_{\text{полн}} = D_0$ при наличии экспериментальных результатов определения БПК за время t и $2t$ (например, 2,5 и 5 суток или 5 и 10 суток). Подробный вывод формул приведен в его статье [48], ниже приводится лишь конечный результат:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{x(t)}{x(2t) - x(t)}, \quad (10.2)$$

$$D_0 = \frac{x(t)}{(1 - e^{-kt})} \quad \text{или} \quad D_0 = \frac{x^2(t)}{2 \cdot x(t) - x(2t)}, \quad (10.3)$$

где t – время инкубации, сутки;

$x(t)$ – БПК за t суток и $x(2t)$ – БПК за $2t$ суток;

D_0 – значение $\text{БПК}_{\text{полн}}$.

Определение БПК в поверхностных водах используется с целью оценки содержания биохимически подвижных органических веществ, условий обитания гидробионтов и характеристики качества воды. Важно использование величин БПК при контроле эффективности работы очистных сооружений, что позволяет определить время выдерживания сточных вод перед выпуском их в природные водные

объекты, скорость аэрирования и т.д. В сточных водах обычно проводят определение полного БПК.

Величина БПК для водных объектов рыбохозяйственного назначения нормируется: для БПК_{полн} ПДК равна 3 мг/дм³ [28], при определении БПК₅ ПДК принимают равной 2 мг/дм³.

Химическое потребление кислорода (ХПК) – количество кислорода, расходуемого на окисление содержащихся в воде органических и неорганических веществ сильными окислителями. В зависимости от природы окислителя различают перманганатную, бихроматную, иодатную, цериевую окисляемость. Если устранить влияние неорганических веществ или внести поправку на их содержание, то величина ХПК характеризует суммарную концентрацию в воде органических веществ, окисляемых в условиях анализа данным окислителем. Наиболее высокая степень окисления достигается в кипящем кислом растворе дихромата калия, содержащем катализатор. Количество кислорода в миллиграммах на кубический дециметр, эквивалентное расходу дихромата на окисление органических веществ, называют «бихроматной окисляемостью». Чаще всего при использовании термина «ХПК» имеют в виду именно величину бихроматной окисляемости. Поскольку степень окисления большинства органических веществ дихроматом калия в указанных условиях близка к 100 %, величина бихроматной окисляемости хорошо коррелирует с массовой концентрацией органического углерода – последняя величина примерно в 2,5 раза меньше ХПК. Следует, однако, учитывать, что это отношение может существенно нарушаться при поступлении в водный объект больших масс органических веществ антропогенного происхождения. Отношение бихроматной окисляемости к органическому углероду используют для характеристики степени окисленности органических веществ, которая служит косвенным показателем их химической природы и происхождения.

ХПК является общепринятым, важным и достаточно быстро определяемым показателем для характеристики загрязнения природных и сточных вод органическими соединениями. Величины ХПК (бихроматной окисляемости) поверхностных вод в зависимости от общей биологической продуктивности водного объекта, степени его загрязнения, а также от содержания органических веществ естественного происхождения колеблются от долей до десятков миллиграммов в кубическом дециметре. ХПК сточных вод может достигать сотен миллиграммов в кубическом дециметре. Различают ХПК фильтрованных проб, свидетельствующее о содержании растворенных органических

веществ, и нефилтрованных, указывающее на общее содержание органических веществ.

Окисляемость незагрязненных поверхностных вод суши проявляет отчетливую физико-географическую зональность. Для горных районов характерна малая окисляемость – до 5 мг/дм³; средняя окисляемость (от 5 до 10 мг/дм³) встречается в зонах широколиственных лесов, лесостепи, полупустыни, пустыни, тундры; повышенная (от 15 до 20 мг/дм³) – в зоне северной и южной тайги.

Величина ХПК подвержена довольно значительным и закономерным сезонным колебаниям. Их характер определяется, с одной стороны, гидрологическим режимом и зависящим от него поступлением органических веществ аллохтонного происхождения с поверхности водосбора, с другой стороны – гидробиологической активностью, обуславливающей процессы продуцирования, трансформации и минерализации органических веществ в водном объекте. В водных объектах, подверженных сильному антропогенному воздействию, на изменения величины ХПК значительное влияние оказывает объем и режим поступления сточных вод [3].

Для оценки содержания органических веществ довольно широко используют также величину перманганатной окисляемости. В среднем 1 мг кислорода перманганатной окисляемости приблизительно соответствует 1 мг углерода органических веществ. Однако для вод разных водных объектов это соотношение может изменяться довольно существенно – от 0,65 до 1,1 [49], поэтому данный показатель следует использовать лишь для ориентировочных оценок. Величина отношения перманганатной окисляемости к бихроматной позволяет судить о природе органического вещества воды: в случае преобладания окрашенных гумусовых соединений она превышает 40%. Если органическое вещество состоит главным образом из свежееобразованных соединений, это отношение обычно меньше 40% [3].

10.2. Методы определения

Большинство методов определения органического углерода основано на удалении неорганического углерода, окислении органических веществ до диоксида углерода с последующим его определением. В зависимости от оснащения лаборатории определение диоксида углерода может проводиться разными методами: титриметрическим с визуальной или инструментальной индикацией конечной точки титро-

вания, фотометрическим с измерением в ИК-диапазоне. Иногда используют превращение диоксида углерода в метан с измерением концентрации последнего на пламенно-ионизационном детекторе. В настоящее время определение органического углерода проводят обычно на автоматических анализаторах углерода, реализующих один из перечисленных методов.

Для определения БПК предложено несколько методов, являющихся модификациями скляночного метода. Суть скляночного метода состоит в определении БПК при определенной температуре в изолированных водных микросистемах (склянках) в предположении, что аналогичные процессы, связанные с утилизацией имеющихся в водной среде органических веществ и потреблением кислорода, развиваются и в открытых водных макросистемах. В этом методе выполняется одно из важных при оценке БПК требований – предотвращается возможность пополнения запасов имеющегося в водной среде растворенного кислорода.

Определение БПК₅ обычно проводят, измеряя концентрацию растворенного кислорода в пробе до и после инкубации в течение 5 суток титриметрическим, а точнее иодометрическим, методом, либо электрохимическим методом с использованием кислородометров. При определении БПК₅ необходимо соблюдать условия, при которых количество кислорода в анализируемой исходной или разбавленной пробе остается в течение всего времени инкубации таким, чтобы были обеспечены хорошие условия для протекания аэробных биохимических процессов. Это будет соблюдено, если анализируемая проба или смесь пробы с разбавляющей водой перед определением будут содержать равновесную с воздухом концентрацию кислорода (около 9 мг/дм³ при 20 °С), если минимальное потребление кислорода будет не менее 2 мг/дм³, а оставшаяся спустя 5 сут. концентрация кислорода – не менее 3 мг/дм³.

Наряду с измерением концентрации растворенного в воде кислорода, предложен манометрический метод определения БПК, основанный на измерении разности давления кислорода в газовой фазе при проведении инкубации в герметично закрытых склянках со специальными электронными датчиками давления, встроенными в крышки. Диоксид углерода при этом поглощается щелочью и не влияет на величину давления. Следует отметить, однако, что этот способ менее чувствительный и менее точный.

Для определения окисляемости природных вод (ХПК) предложено множество методов, различающихся между собой веществами, ис-

пользующимися в качестве окислителей, и условиями проведения реакции (концентрация кислоты или щелочи, продолжительность, температура, катализаторы и др.).

Как уже отмечалось, по природе окислителя различают перманганатную, йодатную, бихроматную, цериевую окисляемости, различные варианты определения которых преследовали цель достижения максимальной полноты окисления органических веществ, уменьшения влияния посторонних соединений [3].

Высокая степень окисления достигается в нескольких модификациях методов бихроматной и йодатной окисляемости, из которых более широкое распространение получили методы с применением дихромата калия в сернокислой среде в присутствии катализатора. Так как полное окисление органических веществ до CO_2 не достигается ни в одном из методов, необходимым условием получения сопоставимых данных о содержании органических веществ в поверхностных водах является строгая регламентация условий выполнения анализа. Расчет ХПК проводят обычно по избытку окислителя, оставшемуся в пробе, который определяют титриметрическим методом. Вместе с тем, предложено определять бихроматную окисляемость фотометрическим методом по окраске образующегося в пробе хрома (III). Однако такое определение менее чувствительно, чем титриметрическое, из-за невысокой интенсивности окраски. В то же время оно имеет и преимущества – высокую производительность и экономию реактивов, поскольку процедура окисления проводится в герметично закрытых пробирках в специальном термоблоке, где одновременно можно обрабатывать два десятка проб. После окисления фотометрирование может проводиться в тех же пробирках [50].

10.3. РД 52.24.420. Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений скляночным методом

10.3.1. Область применения

10.3.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) БПК₅ в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод скляночным методом при содержании органических веществ, эквивалентном потреблению кислорода в диапазоне от 1,0 до 11,0 мг/дм³. При значении

БПК₅ более 6,0 мг/дм³ определение следует проводить при соответствующем разбавлении пробы.

10.3.1.2. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ поверхностных вод суши и очищенных сточных вод.

10.3.2. Приписанные характеристики погрешности измерений

10.3.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 10.1.

Таблица 10.1

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измеряемых величин БПК ₅ 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 точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
От 1,0 до 11,0 включ.	$0,1+0,021 \cdot X$	$0,2+0,030 \cdot X$	$0,3+0,060 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с величиной БПК₅ свыше 11,0 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения БПК₅ в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения БПК₅ скляночным методом равен 0,5 мг/дм³.

10.3.2.2. См. 4.2.2.2.2.

10.3.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

10.3.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

10.3.3.1.2. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001с наибольшими пределами взвешивания 200 г и 500 г.

10.3.3.1.3. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 2 шт.

10.3.3.1.4. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 5 шт.; 2 см³ – 2 шт.; 5 см³ – 1 шт.

10.3.3.1.5. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 2 шт.; 50 см³ – 2 шт.

10.3.3.1.6. Бюретки 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29251-91 вместимостью: 10 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 1 шт.

10.3.3.1.7. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

10.3.3.1.8. Колбы конические исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 см³ – 3 шт.

10.3.3.1.9. Колбы конические или плоскодонные Кн или П, исполнения 1, 2, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1-2 дм³ – 2 шт.

10.3.3.1.10. Стаканы химические, тип В, исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 600 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

10.3.3.1.11. Склянки с притертыми пробками (кислородные) для проб воды вместимостью 100-250 см³ (или склянки БПК).

10.3.3.1.12. Элемент ЭП1 (трубка хлоркальциевая) по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

10.3.3.1.13. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

10.3.3.1.14. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 75 мм – 1 шт.

10.3.3.1.15. Колба с тубусом (Бунзена) исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 0,25-0,5 дм³ – 1 шт.

10.3.3.1.16. Воронка Бюхнера 1 или 2 по ГОСТ 9147-80 – 1 шт.

10.3.3.1.17. Термостат для проб, поддерживающий температуру (20±1) °С.

10.3.3.1.18. Насос вакуумный любого типа.

10.3.3.1.19. Палочка стеклянная.

10.3.3.1.20. Флаконы с пробками стеклянные для хранения реактивов вместимостью: 100 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 1 шт.

10.3.3.1.21. Посуда стеклянная и полиэтиленовая для хранения проб и реактивов вместимостью 0,1; 0,25 и 1 дм³.

10.3.3.1.22. Шпатель (стеклянная лопатка).

10.3.3.1.23. Кюветы фотографические или кристаллизатор.

10.3.3.1.24. Отрезок гибкой пластиковой трубки длиной 50-70 см (сифон).

10.3.3.1.25. Микрокомпрессор аквариумный.

10.3.3.1.26. Холодильник бытовой.

10.3.3.1.27. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

10.3.3.1.28. Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 10.3.3.1.

10.3.3.2. Реактивы и материалы

10.3.3.2.1. Марганец (II) хлористый 4-водный (хлорид марганца) по ГОСТ 612-75, ч.д.а., или марганец (II) сернокислый 5-водный (сульфат марганца) по ГОСТ 435-77, ч.д.а. (допустимо ч.).

10.3.3.2.2. Калий иодистый (иодид калия) по ГОСТ 4232-74, ч.д.а., или натрий иодистый 2-водный (иодид натрия) по ГОСТ 8422-76, ч.д.а.

10.3.3.2.3. Калий двуххромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч., или калий двуххромовокислый, стандарт-титр с молярной концентрацией КВЭ 0,1 моль/дм³ по ТУ 6-09-2540-72.

10.3.3.2.4. Натрий серноватистоокислый (тиосульфат натрия) 5-водный по ГОСТ 27068-86, ч.д.а., или натрий серноватистоокислый (тиосульфат), стандарт-титр с молярной концентрацией КВЭ 0,1 моль/дм³ по ТУ 6-09-2540-72.

10.3.3.2.5. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а., или калия гидроокись (гидроксид калия) по ГОСТ 24363-80, ч.д.а.

10.3.3.2.6. Натрий углекислый безводный (карбонат натрия) по ГОСТ 83-79, ч.д.а.

10.3.3.2.7. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а., или кислота серная по ГОСТ 4204-77, ч.д.а.

10.3.3.2.8. Аммоний хлористый (хлорид аммония) по ГОСТ 3773-72, ч.д.а.

10.3.3.2.9. Железо (III) хлорид 6-водный (хлорид железа) по ГОСТ 4147-74, ч.д.а.

10.3.3.2.10. Калий фосфорнокислый однозамещенный (дигидрофосфат калия) по ГОСТ 4198-75, ч.д.а.

10.3.3.2.11. Калий фосфорнокислый двузамещенный 3-водный (гидрофосфат калия) по ГОСТ 2493-75, ч.д.а.

10.3.3.2.12. Натрий фосфорнокислый двузамещенный (гидрофосфат натрия) по ГОСТ 11773-76 или натрий фосфорнокислый двузамещенный 12-водный (гидрофосфат натрия) по ГОСТ 4172-76, ч.д.а.

10.3.3.2.13. Хлорид кальция, гексагидрат по ТУ 6-09-4578-81, ч.д.а.

10.3.3.2.14. Магний сернокислый 7-водный (сульфат магния) по ГОСТ 4523-77, ч.д.а.

10.3.3.2.15. Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

10.3.3.2.16. Крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76, ч.д.а.

10.3.3.2.17. Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300-87.

10.3.3.2.18. Салициловая кислота, фармакопейная.

10.3.3.2.19. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72, свежепрокипяченная и охлажденная в закрытой склянке до комнатной температуры.

10.3.3.2.20. Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181-77.

10.3.3.2.21. Фильтры обеззоленные "белая лента" и "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 10.3.3.2.

10.3.4. Метод измерений

Выполнение измерений БПК₅ скляночным методом основано на измерении массовой концентрации растворенного кислорода путем иодометрического титрования в первоначальной или разбавленной пробе воды до и после ее инкубации в течение 5 сут при стандартных условиях (20 °С, отсутствие доступа воздуха и света).

10.3.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

10.3.5.1. При выполнении измерений БПК₅ в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод соблюдают требования

безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

10.3.5.2. См. 4.3.2.5.2.

10.3.5.3. См. 4.2.2.5.3.

10.3.5.4. См. 5.2.2.5.5.

10.3.6. 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 года и освоившие методику.

10.3.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

10.3.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Определяемое значение БПК₅ в значительной степени зависит от особенностей химических и биохимических процессов, протекающих в пробе в промежутке времени между ее отбором и началом анализа. Пробы для определения БПК₅ консервировать не допускается, поэтому пробу необходимо обрабатывать сразу же после отбора, как описано в разделе 10.3.10. Если это невозможно, то отбирают пробу воды в посуду темного стекла, заполняя склянку под горло, и хранят при температуре не выше 4 °С не более 4 ч.

10.3.9. Подготовка к выполнению измерений

10.3.9.1. Приготовление растворов и реактивов

10.3.9.1.1. Раствор хлорида (сульфата) марганца

См. 5.2.2.9.1.1.

10.3.9.1.2. Щелочной раствор иодида калия (или натрия)

См. 5.2.2.9.1.2.

10.3.9.1.3. Раствор соляной кислоты 2:1 (по объему)

См. 5.2.2.9.1.3.

10.3.9.1.4. Раствор крахмала, 0,5 %-ный

См. 5.2.2.9.1.4.

10.3.9.1.5. Раствор дихромата калия с молярной концентрацией КВЭ 0,0200 моль/дм³

См. 5.2.2.9.1.5.

10.3.9.1.6. Раствор тиосульфата натрия с молярной концентрацией КВЭ 0,02 моль/дм³

См. 5.2.2.9.1.6.

10.3.9.1.7. Фосфатный буферный раствор с pH 7,2

4,25 г дигидрофосфата калия (KH₂PO₄), 14,25 г гидрофосфата калия (K₂HPO₄·3H₂O), 8,85 г гидрофосфата натрия (Na₂HPO₄) или 22,3 г гидрофосфата натрия (Na₂HPO₄·12H₂O) и 0,85 г хлорида аммония (NH₄Cl) растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см³, доводят объем до метки и перемешивают.

10.3.9.1.8. Раствор сульфата магния, 1,1 %-ный

11,25 г сульфата магния (MgSO₄·7H₂O) растворяют в 500 см³ дистиллированной воды.

10.3.9.1.9. Раствор хлорида кальция, 2,7 %-ный

28,2 г хлорида кальция (CaCl₂·6H₂O) (или 13,8 г CaCl₂) растворяют в 500 см³ дистиллированной воды.

10.3.9.1.10. Раствор хлорида железа, 0,015 %-ный

0,13 г хлорида железа (FeCl₃·6H₂O) растворяют в 500 см³ дистиллированной воды.

10.3.9.1.11. Вода для разбавления проб

Разбавляющую воду готовят в день применения из дистиллированной воды с температурой 20 °С, добавляя фосфатный буферный раствор, растворы сульфата магния, хлорида кальция и хлорида железа (см. 10.3.9.1.7-10.3.9.1.10) из расчета по 1 см³ на 1 дм³.

Затем насыщают воду кислородом воздуха интенсивным встряхиванием, после чего оставляют на 3-5 мин (до исчезновения мелких пузырьков воздуха) для установления равновесия.

Все растворы, необходимые для приготовления разбавляющей воды, хранят до появления в них осадка или до повышения значения БПК разбавляющей воды более 0,5 мг/дм³ (см. 10.3.10.3).

10.3.9.1.12. Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм³

К 92 см³ дистиллированной воды добавляют 8,5 см³ концентрированной соляной кислоты и перемешивают.

10.3.9.1.13. Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм³

В 100 см³ дистиллированной воды растворяют 4 г гидроксида натрия. Хранят в полиэтиленовой посуде.

10.3.9.2. Проверка чистоты и очистка используемых реактивов и растворов

10.3.9.2.1. Иодид калия (натрия)

См. 5.2.2.9.2.1.

10.3.9.2.2. Раствор хлорида (сульфата) марганца

См. 5.2.2.9.2.2.

10.3.9.2.3. Раствор кислоты (соляной или серной)

См. 5.2.2.9.2.3.

10.3.9.3. Установление точной вместимости кислородных склянок

См. 5.2.2.9.3.

10.3.9.4. Определение точной концентрации раствора тиосульфата натрия

См. 5.2.2.9.4.

10.3.10. Выполнение измерений

10.3.10.1. Заполнение и инкубация склянок

Если проба не содержит визуально заметного количества взвешенных веществ, 1,0-1,4 дм³ ее помещают в достаточно большую (2000 см³) колбу, устанавливают рН в пределах 6-8 по универсальной индикаторной бумаге добавлением раствора соляной кислоты или гидроксида натрия 1 моль/дм³ и доводят температуру пробы до (20±1) °С, нагревая (при помощи водяной бани) или охлаждая ее (под струей водопроводной воды). Затем энергично взбалтывают пробу не менее 10 мин, чтобы насытить ее кислородом. Насыщение пробы кислородом можно также осуществить, пропуская через нее воздух с помощью аквариумного микрокомпрессора. После завершения процедуры насыщения пробу следует оставить на 3-5 мин для удаления избытка воздуха (до отсутствия поднимающихся к поверхности мелких пузырьков).

Если проба содержит грубую взвесь, ее наливают в склянку (лучше, цилиндр) вместимостью не менее 1 дм³ и отстаивают 0,5-1 ч. После отстаивания отбирают сифоном осветлившийся средний слой воды в колбу для насыщения кислородом. Если пробу отстаиванием в течение часа осветлить не удастся, ее фильтруют через бумажный фильтр «белая лента». Всегда в результатах анализа следует указывать принятый способ предварительной обработки воды.

Подготовленную пробу наливают в 3 сухие кислородные склянки, заполняя их до края так, чтобы внутри склянки не образовывалось пузырьков. В одной из 3-х склянок сразу же фиксируют и определяют концентрацию растворенного кислорода (см.10.3.10.2). Время между аэрацией пробы и фиксированием кислорода при определении его концентрации не должно быть более 15 мин.

Две другие склянки закрывают, помещают пробками вниз в наполненную дистиллированной водой фотографическую кювету или кристаллизатор (гидрозатвор) и устанавливают в термостат. При использовании склянок БПК колпачок заполняется той же пробой. Склянки выдерживают при отсутствии доступа света в термостате при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 5 сут. По истечении этого срока в инкубированных склянках определяют концентрацию неизрасходованного растворенного кислорода (см.10.3.10.2).

10.3.10.2. Определение растворенного кислорода

Сразу же после заполнения склянки (или после инкубации) фиксируют растворенный кислород, для чего в склянку с пробой воды вводят отдельными пипетками 1 см^3 (при вместимости склянки до 150 см^3) или 2 см^3 (при вместимости более 150 см^3) раствора хлорида (сульфата) марганца и 1 или 2 см^3 щелочного раствора иодида калия или натрия (при вместимости склянки до 150 см^3 и более 150 см^3 соответственно).

Пипетку погружают каждый раз до половины склянки и поднимают вверх по мере истечения реактива из нее. Затем быстро закрывают склянку стеклянной пробкой таким образом, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха, и содержимое тщательно перемешивают 15-20-кратным переворачиванием склянки до равномерного распределения осадка в воде по всему объему склянки. Склянки с зафиксированным в них кислородом помещают в темное место для отстаивания (на время не менее 10 мин и не более 24 ч).

После того, как опустившийся на дно осадок будет занимать менее половины высоты склянки, к пробе приливают 5 или 10 см^3 (в зависимости от вместимости склянки) раствора соляной кислоты, погружая при этом пипетку до осадка (не взмучивать!) и медленно поднимая ее вверх по мере опорожнения. Вытеснение из склянки части прозрачной жидкости для анализа значения не имеет.

Склянку закрывают пробкой и содержимое тщательно перемешивают. После полного растворения бурого осадка пипеткой с одной отметкой отбирают 50 см^3 раствора, предварительно ополаскивая пи-

петку этим же раствором, переносят его в колбу для титрования и титруют раствором тиосульфата натрия из бюретки вместимостью 10 см³ до тех пор, пока он не станет светло-желтым. Затем прибавляют 1 см³ раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

В склянках после инкубации повторяют определение растворенного кислорода, отбирая аликвоту из второй (следующей) склянки.

10.3.10.3. Разбавление проб

Если предполагается, что значение БПК₅ будет больше 5 мг/дм³, то растворенного кислорода может не хватить для окисления органического вещества пробы. В этом случае исходную пробу разбавляют. Для разбавления используют воду, подготовленную в соответствии с 10.3.9.1.11.

В зависимости от предполагаемого значения БПК₅ при разбавлении для выбора объема пробы анализируемой воды руководствуются таблицей 10.2.

Таблица 10.2

Рекомендуемое разбавление проб анализируемой воды при определении БПК₅

Предполагаемое значение БПК ₅ , мг/дм ³	Объем пробы воды в 1 дм ³ смеси, см ³	Степень разбавления
5-12	500	2
10-30	200	5
20-60	100	10
40-120	50	20

Для ориентировочной оценки степени разбавления пробы можно использовать значение перманганатной окисляемости, бихроматной окисляемости (ХПК), органолептические (характер и интенсивность запаха пробы) или визуальные показатели (наличие, а также возможный состав взвешенного вещества).

Если значение БПК₅ совершенно неизвестно, следует делать несколько последовательных разбавлений, например 1:1, 1:4, 1:9, то есть в 2, 5, 10 раз, соответственно.

Разбавление пробы следует проводить в мерной колбе вместимостью 1000 см³ и доливать до метки разбавляющей водой. Точный объем пробы отмеривают пипеткой (до 50 см³) или цилиндром (более 50 см³). Затем поступают в соответствии с 10.3.10.1.

Подготовленные при разбавлении пробы должны иметь температуру (20±1) °С и значение pH 6-8.

Если при определении БПК₅ проводили разбавление проб, следует одновременно заполнить 4 кислородные склянки водой для разбавления проб (см.10.3.9.1.11). В двух из них сразу же определяют концентрацию растворенного кислорода, а две другие помещают в термостат вместе с партией анализируемых проб и определяют в них концентрацию растворенного кислорода после инкубации. Разница средней концентрации кислорода в исходных и инкубированных пробах разбавляющей воды не должна превышать 0,5 мг/дм³.

Полученную поправку учитывают при расчете значения БПК₅ (см. 10.3.11.2). При более высоком значении БПК₅ разбавляющей воды результаты определения будут недостоверны, и следует заменить воду для разбавления более чистой, повторить отбор проб и определение БПК₅.

10.3.10.4. Подготовка проб при наличии в воде активного хлора

К пробам, подвергавшимся обработке хлором или хлорной известью и содержащим активный хлор, перед началом определения БПК₅ добавляют необходимый для его полного восстановления объем раствора тиосульфата натрия, который определяют следующим образом.

В колбу для титрования вносят 100 см³ анализируемой воды, 1 г сухого иодида калия, 10 см³ раствора соляной кислоты, тщательно перемешивают и титруют раствором тиосульфата натрия до светло-желтого цвета, а затем после добавления 1 см³ раствора крахмала – до полного обесцвечивания.

Далее к аликвоте анализируемой воды добавляют пропорциональный объем раствора тиосульфата натрия, который не был законсервирован хлороформом.

10.3.11. Вычисление и оформление результатов измерений

10.3.11.1. Массовую концентрацию растворённого в воде кислорода X, мг/дм³, находят по формуле

$$X = \frac{M \cdot C_T \cdot V_T \cdot V \cdot 1000}{50 \cdot (V - V_1)}, \quad (10.4)$$

где C_T – концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³ КВЭ;

V_T – объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см³;

V – вместимость кислородной склянки, см³;

V_1 – суммарный объем растворов хлорида марганца и иодида калия, добавленных в склянку при фиксации растворенного кислорода, см^3 ;

M – молярная масса КВЭ кислорода, равная 8 мг/ммоль.

10.3.11.2. БПК₅, мг/дм^3 , для неразбавленных проб (или биохимическое потребление кислорода разбавляющей воды (БПК₅^P), мг/дм^3), находят по формуле

$$\text{БПК}_5 = X_n - X_k \text{ или } \text{БПК}_5^P = X_n - X_k, \quad (10.5)$$

где X_n – массовая концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды (или разбавляющей воды) до инкубации, мг/дм^3 ;

X_k – массовая концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды (или разбавляющей воды) после 5 сут инкубации, мг/дм^3 .

10.3.11.3. Биохимическое потребление кислорода БПК₅, мг/дм^3 , для подвергавшихся разбавлению проб находят по формуле

$$\text{БПК}_5 = (X_n - X_k) \cdot P - \text{БПК}_5^P (P - 1), \quad (10.6)$$

где X_n – концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды до инкубации, мг/дм^3 ;

X_k – концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды после 5 сут инкубации, мг/дм^3 ;

БПК_5^P – биохимическое потребление кислорода в пробах разбавляющей воды, мг/дм^3 ;

P – степень разбавления пробы, равная $1000/V$, где V – объем анализируемой воды в 1 дм^3 смеси после разбавления пробы.

10.3.11.4. За результат БПК₅ $\bar{X}$, мг/дм^3 , принимают среднее арифметическое результатов измерения в двух склянках, подвергавшихся инкубации, если расхождение между ними не превышает величины предела повторяемости. В противном случае проводят повторное титрование аликвоты пробы, как описано в 10.3.10.2. Если и в этом случае расхождение превышает допустимое, результат измерения признают недостоверным.

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

$$\bar{X} \pm \Delta \quad (P = 0,95), \quad (10.7)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристик погрешности измерения для данной величины БПК₅, мг/дм^3 (таблица 10.1).

10.3.11.5. См. 2.4.2.2.2.

10.3.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

10.3.12.1. Общие положения

10.3.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности).

10.3.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

10.3.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости
См. 2.5.2.1.

10.3.13. Проверка приемлемости результатов, получаемых в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

10.4. РД 52.24.421. Химическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом

10.4.1. Область применения

10.4.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) химического потребления кислорода (ХПК) в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод титриметрическим методом при содержании органических веществ, эквивалентном потреблению кислорода в диапазоне от 4,0 до 80,0 мг/дм³. При величине ХПК более 50 мг/дм³ выполнение измерений следует проводить при соответствующем разбавлении пробы дистиллированной водой.

10.4.1.2. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ поверхностных вод суши и очищенных сточных вод.

10.4.2. Приписанные характеристики погрешности измерений

10.4.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 10.3.

Таблица 10.3

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений величины ХПК X , мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_p , мг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
От 4,0 до 40,0 включ.	$0,3+0,027 \cdot X$	$0,7+0,052 \cdot X$	0,9	$1,6+0,10 \cdot X$
Св. 40,0 до 80,0 включ.	1,3	$0,7+0,052 \cdot X$	$0,031 \cdot X$	$1,6+0,10 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с величиной ХПК свыше 80,0 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения ХПК в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения ХПК титриметрическим методом равен 3 мг/дм³.

10.4.2.2. См. 4.2.2.2.2.

10.4.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

10.4.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

10.4.3.1.3. Государственный стандартный образец химического потребления кислорода в воде ГСО 7425-97.

10.4.3.1.4. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 1 шт.; 200 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 2 шт.

10.4.3.1.5. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 1 шт.; 2 см³ – 1 шт.

10.4.3.1.6. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 2 шт.; 20 см³ – 2 шт.; 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 2 шт.

10.4.3.1.7. Бюретка 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29251-91 вместимостью 25 см³ – 1 шт.

10.4.3.1.8. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 2 шт.; 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

10.4.3.1.9. Колбы конические исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 500 см³ – 5 шт.

10.4.3.1.10. Стаканы химические тип В, исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 400 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

10.4.3.1.11. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм – 2 шт.

10.4.3.1.12. Колбы круглодонные К-1 или грушевидные Гр вместимостью 250 см³ и обратные холодильники со взаимозаменяемыми конусами (установки для определения ХПК) по ГОСТ 25336-82 – 5-10 шт.

10.4.3.1.13. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10, СН-45/13 по ГОСТ 25336-82.

10.4.3.1.14. Капельница.

10.4.3.1.15. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

10.4.3.1.16. Палочки стеклянные.

10.4.3.1.17. Стеклянные капилляры.

10.4.3.1.18. Промывалка.

10.4.3.1.19. Баня песчаная.

10.4.3.1.20. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

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

10.4.3.1.22. Посуда светлого и темного стекла для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 и 1 дм³.

10.4.3.1.23. Посуда полиэтиленовая для хранения растворов вместимостью 0,25 дм³.

10.4.3.1.24. Холодильник бытовой.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 10.4.3.1.

10.4.3.2. Реактивы и материалы

10.4.3.2.1. Калия гидрофталат по ТУ 6-09-4433-77, ч.д.а. (при отсутствии ГСО).

10.4.3.2.2. Калий двуххромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч. или калий двуххромовокислый, стандарт-титр, с молярной концентрацией КВЭ 0,1 моль/дм³ по ТУ 6-09-2540-72.

10.4.3.2.3. Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ по ГОСТ 4208-72, ч.д.а.

10.4.3.2.4. Сульфат серебра по ТУ 6-09-3703-74, ч.д.а.

10.4.3.2.5. Сульфат ртути, ч.д.а., или ртути окись желтая по ГОСТ 5230-74, ч.д.а.

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

10.4.3.2.7. Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч.

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

10.4.3.2.9. N-фенилантраниловая кислота по ТУ 6-09-05-66-73, ч., или ферроин $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3 \cdot \text{FeSO}_4$ по ТУ 6-09-05-1256-83, ч.д.а., или 1,10-фенантролин, моногидрат $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или сульфат $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ по ТУ 6-09-05-90-80, ч.

10.4.3.2.10. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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

10.4.3.2.12. Фильтры обеззоленные "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 10.4.3.2.

10.4.4. Метод измерений

Выполнение измерений основано на окислении органических веществ дихроматом калия в растворе серной кислоты при нагревании в присутствии катализатора – сульфата серебра. Избыток дихромата калия титруют раствором соли Мора и, исходя из результатов титрования, находят количество дихромата калия, израсходованное на окисление органических веществ.

Большинство органических соединений в условиях анализа окисляется на 95-100 %. Не полностью окисляются алифатические углеводороды с неразветвленной углеродной цепью, некоторые гетероциклические соединения. Легколетучие органические соединения могут улетучиваться при кипячении, если их окисление протекает недостаточно быстро.

10.4.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

10.4.5.1. При выполнении измерений ХПК в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

10.4.5.2. См. 7.4.5.2.

10.4.5.3. См. 4.2.2.5.3.

10.4.5.4. См. 5.2.2.5.4.

10.4.6. Требования к квалификации операторов

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

10.4.7. Условия выполнения измерений

10.4.7.1. См. 4.2.2.7.

10.4.7.2. В помещении, где производят выполнение измерений ХПК, не рекомендуется проводить работы с органическими растворителями.

10.4.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы помещаются в склянки с пробками, не загрязняющими пробу органическими соединениями.

Выполнение измерений ХПК, особенно в загрязненных водах, следует проводить как можно скорее после отбора. Если это невозможно, пробы консервируют добавлением раствора серной кислоты (1:2) из расчета 2 см^3 на каждые 100 см^3 пробы воды и хранят при температуре не выше 5°C . Для очищенных сточных вод срок хранения не более суток, для загрязненных поверхностных вод – не более 3 сут, для незагрязненных – до 5 сут. Объем отбираемой пробы не менее 50 см^3 .

В зависимости от целей анализа, выполнение измерений ХПК проводят в нефильтрованной или фильтрованной пробе. В последнем случае пробу сразу после отбора фильтруют через мембранный фильтр, очищенный двукратным кипячением в дистиллированной воде, или бумажный фильтр «синяя лента», промытый горячей дистиллированной водой. Первую порцию фильтрата отбрасывают.

10.4.9. Подготовка к выполнению измерений

10.4.9.1. Приготовление растворов и реактивов

10.4.9.1.1. Раствор дихромата калия с молярной концентрацией КВЭ $0,25 \text{ моль/дм}^3$

Взвешивают с точностью до четвертого знака после запятой $6,129 \text{ г}$ дихромата калия, предварительно высушенного в течение 2 ч при 105°C , количественно переносят его в мерную колбу вместимостью 500 см^3 , растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки. Раствор хранят в плотно закрытой темной склянке не более 6 мес.

10.4.9.1.2. Раствор дихромата калия с молярной концентрацией КВЭ $0,025 \text{ моль/дм}^3$

Помещают 50 см^3 раствора дихромата калия с молярной концентрацией КВЭ $0,25 \text{ моль/дм}^3$ в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Если для приготовления раствора дихромата калия используют стандарт-титр, содержимое ампулы переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и растворяют в дистиллированной воде. Затем отбирают пипеткой с одной отметкой 25 см^3 полученного раствора, по-

мешают его в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Хранят в темной склянке с притертой пробкой не более месяца.

10.4.9.1.3. Раствор соли Мора с молярной концентрацией КВЭ 0,25 моль/дм³

Переносят 49,0 г соли Мора в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в дистиллированной воде, осторожно при перемешивании добавляют 10 см³ концентрированной серной кислоты и после охлаждения доводят объём раствора до метки дистиллированной водой. Хранят в плотно закрытой темной склянке не более 6 мес.

10.4.9.1.4. Раствор соли Мора с молярной концентрацией КВЭ 0,025 моль/дм³

Помещают 50 см³ раствора соли Мора с молярной концентрацией КВЭ 0,25 моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят объём раствора до метки дистиллированной водой. Хранят в плотно закрытой темной склянке. Точную концентрацию раствора устанавливают ежедневно или перед серией измерений в соответствии с 10.4.9.2.

10.4.9.1.5. Раствор индикатора

В качестве индикатора используют раствор N-фенилантраниловой кислоты или ферроина (комплекс сульфата железа (II) с 1,10-фенантролином).

Для приготовления раствора N-фенилантраниловой кислоты 0,25 г реактива растворяют в 12 см³ раствора гидроксида натрия (для ускорения растворения можно слегка подогреть) и разбавляют дистиллированной водой до 250 см³.

Для приготовления раствора готового ферроина 2,43 г индикатора растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. При приготовлении раствора ферроина из 1,10-фенантролина в 100 см³ дистиллированной воды растворяют 0,980 г соли Мора (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O, добавляют 2,09 г 1,10-фенантролина моногидрата или 2,93 г сульфата и перемешивают до растворения последнего.

Раствор индикатора хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла не более 3 мес.

10.4.9.1.6. Раствор гидроксида натрия

Растворяют 0,4 г гидроксида натрия в 100 см³ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

10.4.9.1.7. Раствор сульфата серебра

Растворяют 5,0 г сульфата серебра в 1 дм³ концентрированной серной кислоты. Раствор устойчив.

10.4.9.2. Определение точной молярной концентрации раствора соли Мора

Пипеткой вместимостью 10 см³ отбирают 10 см³ раствора дихромата калия с молярной концентрацией КВЭ 0,025 моль/дм³, переносят его в коническую колбу вместимостью 500 см³, приливают 180 см³ дистиллированной воды и 20 см³ концентрированной серной кислоты. После охлаждения добавляют 3-4 капли индикатора ферроина или 10 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты и титруют раствором соли Мора с молярной концентрацией КВЭ 0,025 моль/дм³ до перехода окраски из синевато-зеленой в красно-коричневую при использовании в качестве индикатора ферроина и из красно-фиолетовой в синевато-зеленую при использовании N-фенилантраниловой кислоты. Титрование повторяют и, при отсутствии расхождения в объемах титранта более 0,05 см³, за результат принимают среднее значение. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более чем на 0,05 см³.

Точную молярную концентрацию раствора соли Мора находят по формуле

$$M_{\text{м}} = \frac{M_{\text{д}} \cdot V_{\text{д}}}{V_{\text{м}}}, \quad (10.8)$$

где $M_{\text{м}}$ – молярная концентрация раствора соли Мора, моль/дм³ КВЭ;

$M_{\text{д}}$ – молярная концентрация раствора дихромата калия, моль/дм³ КВЭ;

$V_{\text{д}}$ – объём раствора дихромата калия, взятый для титрования, см³;

$V_{\text{м}}$ – объём раствора соли Мора, пошедший на титрование, см³.

10.4.10. Выполнение измерений

10.4.10.1. Устранение мешающих влияний

Определению мешают хлориды, сульфиды, соединения железа (II), нитриты и другие неорганические вещества, способные окисляться дихроматом в кислой среде.

Мешающее влияние хлоридов при концентрациях менее 300 мг/дм³ устраняется за счет присутствия в пробе катализатора (сульфата серебра). При больших содержаниях хлоридов к пробе до-

бавляют сульфат ртути (II) из расчёта 100 мг на каждые 10 мг хлоридов.

Мешающее влияние сульфидов и соединений железа (II) устраняют предварительной продувкой пробы воды воздухом, если она не содержит летучих органических соединений, или учитывают при расчёте ХПК. В последнем случае определяют их концентрации и пересчитывают на величины ХПК, исходя из того, что 1,0 мг H_2S и 1,0 мг Fe^{2+} эквивалентны соответственно 0,47 и 0,14 мг кислорода. Таким же образом учитывают влияние нитритов – 1,0 мг NO_2^- (или 0,30 мг нитритного азота) эквивалентен 0,35 мг кислорода.

10.4.10.2. Выполнение измерений в водах с низким содержанием хлоридов

При содержании хлоридов в анализируемой воде менее 300 мг/дм³ помещают пипеткой 20 см³ воды (или аликвоту, доведенную дистиллированной водой до 20 см³) в круглодонную или грушевидную колбу для кипячения, добавляют 10 см³ раствора дихромата калия с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³ КВЭ, 30 см³ раствора сульфата серебра в концентрированной серной кислоте (или 150 мг сульфата серебра и 30 см³ концентрированной серной кислоты) и для равномерного кипения бросают 2-3 капилляра. Если выполняют измерения ХПК в нефilterованной пробе, перед отбором аликвоты пробу тщательно перемешивают в течение 2-3 мин.

К колбе присоединяют обратный холодильник и кипятят смесь на песчаной бане в течение 2 ч. После охлаждения промывают холодильник дистиллированной водой (около 50 см³), отсоединяют его, добавляют в колбу, обмывая её стенки, ещё 50 см³ дистиллированной воды, вновь охлаждают, переносят пробу в коническую колбу, дважды споласкивая колбу, в которой кипятилась проба, дистиллированной водой (по 20-30 см³). Добавляют к пробе 3-4 капли раствора ферроина (или 10 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты) и титруют избыток непрореагировавшего дихромата калия раствором соли Мора до перехода окраски индикатора из синевато-зеленой в красно-коричневую при использовании в качестве индикатора ферроина и из красно-фиолетовой в синевато-зеленую при использовании N-фенилантраниловой кислоты.

Аналогичным образом проводят холостой опыт с 20 см³ дистиллированной воды.

10.4.10.3. Выполнение измерений в водах с высоким содержанием хлоридов

Если содержание хлоридов в воде превышает 300 мг/дм³, к отобранной для анализа аликвоте пробы (20 см³ или меньшей аликвоте, доведенной до 20 см³) добавляют сульфат ртути из расчета 100 мг на каждые 10 мг содержащихся в пробе хлоридов и тщательно перемешивают. Далее выполняют определение, как описано в 10.4.10.2. Наличие небольшого количества осадка, образовавшегося после добавления сульфата ртути, не мешает определению. При отсутствии сульфата ртути можно использовать суспензию оксида ртути в серной кислоте из расчета 70 мг на каждые 10 мг хлоридов. Для приготовления суспензии отмеривают 30 см³ раствора сульфата серебра в концентрированной серной кислоте (или 30 см³ концентрированной серной кислоты, если сульфат серебра добавляют отдельно) в стакан вместимостью 100 см³ и добавляют рассчитанное количество оксида ртути. Перемешивают смесь стеклянной палочкой, оставляют на 15 мин, а затем приливают полученную суспензию к пробе.

10.4.11. Вычисление и оформление результатов измерений

10.4.11.1. Величину ХПК (бихроматной окисляемости) X , мг/дм³, находят по формуле

$$X = \frac{8,0 \cdot (V_1 - V_2) \cdot M \cdot 1000}{V}, \quad (10.9)$$

где V_1 – объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование холостого опыта, см³;

V_2 – объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование пробы воды, см³;

M – молярная концентрация раствора соли Мора, моль/дм³ КВЭ;

V – объем аликвоты пробы воды, взятый для выполнения анализа, см³;

8,0 – масса миллимоля КВЭ кислорода, мг/ммоль.

10.4.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta \quad (P = 0,95), \quad (10.10)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристик погрешности измерения для данной величины ХПК, мг/дм³ (таблица 10.3).

10.4.11.3. См. 2.4.2.2.2.

10.4.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

10.4.12.1. Общие положения

10.4.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерения (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, погрешности, внутрилабораторной прецизионности).

10.4.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

10.4.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

10.4.12.2.1. При проведении оперативного контроля для введения добавок используют ГСО 7425-97 на основе гидрофталата калия с величиной бихроматной окисляемости, соответствующей 10,0 мг/см³ кислорода. При отсутствии ГСО допустимо использовать аттестованный раствор гидрофталата калия (см. приложение Д).

Примечание – Не рекомендуется применять для введения добавок Государственный стандартный образец химического и биологического потребления кислорода в воде ГСО 1057-99.

10.4.12.2.2. См. 2.5.2.4.

10.4.13. Проверка приемлемости результатов, получаемых в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

11. Нефтепродукты, полициклические ароматические углеводороды

11.1. Общая характеристика

Нефть и нефтепродукты относятся к числу наиболее распространенных в глобальном масштабе и опасных веществ, вызывающих тяжелые экологические последствия при загрязнении ими водных объектов.

Основными источниками поступления нефти и нефтепродуктов в водные объекты являются сточные воды предприятий нефтеперерабатывающей, нефтедобывающей, химической, металлургической и других отраслей промышленности; нефтепродукты часто попадают в воду в результате аварий при перевозке их водным путем и в результате интенсивного судоходства, а также с хозяйственно-бытовыми сточными водами.

Содержание нефтепродуктов в поверхностных водах суши колеблется в широких пределах – от отсутствия до 1-2 мг/дм³ и более в сильно загрязненных водах.

Нефть и продукты ее переработки представляют собой чрезвычайно сложную, непостоянную и разнообразную смесь компонентов, основными группами которой являются углеводороды – алифатические, нафтеновые, ароматические (в том числе полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), обычно составляющие преобладающую часть нефтепродуктов (от 70 до 90 %), а также окисленные гетероциклические соединения – смолы и асфальтены (смолистые компоненты). Содержание смол в составе нефтепродуктов может колебаться от 1 до 30 %, асфальтенов от 0 до 8 %. В незначительных количествах (от 0,001 до 5 %) в них присутствуют также другие специфические классы веществ. Указанные компоненты нефти обладают разными устойчивостью, опасностью для экосистемы и физико-химическими свойствами, определяющими особенности их поведения в водном объекте.

При хроническом загрязнении водных объектов тяжелыми нефтями и продуктами их переработки смолистые компоненты могут накапливаться в водной толще, а особенно в донных отложениях, и их доля в общей сумме нефтяных компонентов становится выше, чем в исходном продукте (50 % и более). В этом случае корректная оценка уровня нефтяного загрязнения водных объектов может быть получена

лишь на основании учета всех основных компонентов нефти (углеводородов, смол и асфальтенов).

В водных объектах нефтепродукты находятся в виде различных миграционных форм: пленочной, растворенной, эмульгированной, сорбированной донными отложениями и частицами взвесей. Количественное соотношение их в этих формах определяется рядом факторов, важнейшими из которых являются условия поступления в водный объект, расстояние от источника загрязнения, скорость течения и перемешивания водных масс, характер и степень загрязненности водного объекта; состав нефтепродуктов, их растворимость, плотность, вязкость и т.д.

Обычно при поступлении в водный объект нефтепродукты распределяются таким образом, что преобладающими (кроме свежих нефтяных разливов) являются содержащиеся в водной массе и сорбированные формы. На долю последних может приходиться до 60-70 % и более. Содержание нефтепродуктов в пленке, выраженное в мг/м², составляет обычно 0,1-5 % от количества их в водной массе под этим слоем пленки, изредка возрастая до 10-15 % в мелководных водоемах или на отдельных участках.

Негативное воздействие нефтепродуктов выражается в изменении вкуса, запаха, цвета, pH водной среды; нарушении газового режима, теплового обмена, цикла репродукции кислорода – фотосинтеза, естественного обмена энергией, и т.д. Многие компоненты нефти и нефтепродуктов обладают высокой токсичностью, а также проявляют мутагенные и канцерогенные свойства, что губительно сказывается на условиях обитания всего гидробиологического сообщества. Наибольшую опасность представляют 4-7 ядерные ПАУ (бенз(а)пирен, дибензантрацен, метилхолантрен и др.), обладающие канцерогенными свойствами, и низкомолекулярные алифатические, нафтеновые и особенно ароматические углеводороды, которые оказывают токсическое и наркотическое воздействие на водные организмы [51]. Даже при низких концентрациях нефтепродуктов, в том числе ПАУ, в воде происходит их накопление в тканях и органах рыб, вызывая их хроническое отравление.

Этими свойствами нефтепродуктов обусловлены довольно жесткие требования к содержанию их в природных водах. Для водных объектов рыбохозяйственного назначения ПДК нефти и нефтепродуктов в растворенном и эмульгированном состоянии составляет 0,05 мг/дм³. Для водных объектов хозяйственно-питьевого и культур-

но-бытового назначения установлены ПДК на нефть многосернистую 0,1 мг/дм³, прочие нефти – 0,3 мг/дм³.

ПАУ относятся к числу наиболее опасных веществ, загрязняющих водные объекты. Основные источники образования канцерогенных и токсичных ПАУ имеют антропогенное или техногенное (промышленность, транспорт) и абиогенное (вулканическая деятельность, месторождения полезных ископаемых) происхождение. В настоящее время самый значительный вклад вносят техногенные источники, основными из которых являются отопительные системы, выхлопные газы автотранспорта и авиации, промышленные выбросы. Значительная часть ПАУ при этом с осадками попадает в гидросферу. Непосредственными источниками поступления ПАУ в водные объекты являются также сточные воды предприятий нефтеперерабатывающей, коксохимической промышленности и других видов переработки горючих ископаемых.

В водных объектах ПАУ находятся в различных миграционных формах: пленочной, растворенной, эмульгированной, сорбированной донными отложениями и взвешенными веществами. При этом степень накопления ПАУ донными отложениями относительно воды составляет 10³-10⁵. Количественное соотношение содержания ПАУ в разных формах в основном определяется теми же факторами, что и для нефтепродуктов.

ПАУ представляют собой сложную смесь веществ, молекулы которых состоят из двух или более конденсированных бензольных колец и содержат атомы углерода и водорода. В зависимости от расположения колец в молекуле (линейное, угловое, кластерное) различные ПАУ обладают разной токсичностью и канцерогенностью.

Наиболее вредными являются 4-7-ядерные ПАУ, имеющие помимо нефти, и иные источники поступления в объекты природной среды. Последнее послужило основанием для выделения класса ПАУ в самостоятельную группу приоритетных загрязняющих веществ, подлежащих обязательному контролю. В составе ПАУ в настоящее время идентифицировано более 200 компонентов различной структуры. Наиболее распространенным представителем ПАУ, обладающим сильным канцерогенным действием, является 3,4-бензпирен (бенз(а)пирен). ПДК 3,4-бензпирена в воде источников хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения составляет 10 нг/дм³ [10].

Понижение концентрации ПАУ в водной толще обусловлено в основном двумя процессами – сорбцией донными отложениями и хи-

мической, фотохимической или биохимической трансформацией (окислением). При этом донные отложения при определенных условиях могут выступать источником вторичного загрязнения воды [51].

11.2. Методы определения

Определение нефтепродуктов является одной из самых сложных задач аналитической гидрохимии и вряд ли будет ограничено использованием единого метода. Для оценки суммарного содержания нефтепродуктов при проведении мониторинга загрязнения поверхностных вод суши необходимо располагать совокупностью методик, одновременно учитывающих сложность и разнообразие их химического состава в условиях свежего и хронического загрязнения; специфику водных объектов; требования к гидрохимической информации, реальные возможности лабораторий.

В настоящее время для определения нефтепродуктов, точнее нефтяных углеводородов, в природных водах используются гравиметрический, ИК-фотометрический, люминесцентный (флюоресцентный) методы в сочетании с колоночной и тонкослойной хроматографией, а также газохроматографический [3, 23, 25, 11], которые позволяют оценить свежее и хроническое нефтяное загрязнение и учитывают разнообразие нефтепродуктов. При использовании гравиметрического, ИК-фотометрического, люминесцентного методов наиболее важной стадией является отделение нефтяных углеводородов от сопутствующих веществ, что достигается применением жидкостной хроматографии в колоночном или тонкослойном варианте. Полученный результат будет тем правильнее, чем более качественно будет проведено разделение.

Для оценки суммарного содержания нефтепродуктов в воде в случае свежих нефтяных разливов или при загрязнении водного объекта легкими нефтепродуктами следует использовать метод колоночной хроматографии в сочетании с ИК-фотометрическим измерением. Этот метод позволяет учитывать летучие и нелетучие алифатические и нафтеновые углеводороды. Люминесцентный метод предпочтителен при определении низких концентраций нефтепродуктов, содержащих ароматические, в том числе полициклические ароматические углеводороды. При хроническом загрязнении водных объектов тяжелыми и средними нефтепродуктами, когда в их составе возрастает доля смолистых компонентов и ПАУ, рекомендуется использовать ме-

тод тонкослойной хроматографии в сочетании с ИК-фотометрическим и люминесцентным измерением.

Основная проблема при выполнении определений групповых показателей, в том числе и нефтепродуктов, заключается в выборе стандарта для установления градуировочной характеристики приборов, который бы в наибольшей степени соответствовал определяемому показателю. Именно этот аспект является крайне важным при сопоставлении данных, полученных разными методами. ИК-фотометрический метод, реагирующий на содержание метильных и метиленовых групп алифатических и алициклических углеводородов, в меньшей степени подвержен влиянию несоответствия состава стандарта и реального соотношения углеводородов в анализируемой пробе, поскольку именно эти классы углеводородов составляют большую часть нефтепродуктов (70-90 %). В качестве стандарта здесь обычно используют смесь Симарда, учитывающую наиболее часто встречающееся соотношение разных классов углеводородов в нефтепродуктах. Ароматические углеводороды, обуславливающие возможность люминесцентного определения нефтепродуктов, находятся в пробах в значительно меньшем количестве, причем и состав их в разных пробах может быть разным, что скажется на интенсивности сигнала. При использовании люминесцентного метода в качестве стандарта обычно используют углеводороды, выделенные из определенных нефтепродуктов, либо льяльных или сточных вод, хотя можно приготовить и искусственные смеси, учитывающие соотношение основных групп углеводородов в составе нефтей и нефтепродуктов. Общепринятого стандарта для люминесцентного определения пока нет.

За счет несоответствия состава стандартов, используемых для установления градуировочных зависимостей, составу нефтепродуктов, определяемых в конкретной водной пробе, погрешности могут составлять для ИК-фотометрического метода $\pm 20\%$, для люминесцентного – $\pm 100\%$ и более. Таким образом, данные, получаемые с использованием ИК-фотометрического метода в целом можно считать более объективными, чем с использованием люминесцентного метода. Однако при ИК-фотометрическом определении нефтяных углеводородов в незагрязненных или малозагрязненных природных водах следует иметь в виду возможность включения в их состав биогенных углеводородов, образующихся в процессе прижизненного и посмертного выделения из растительных и животных водных организмов, содержание которых может значительно колебаться в разных водных объектах в разное время года.

Гравиметрический метод не требует применения стандарта и в этом отношении он дает наиболее достоверные результаты (при условии четкого отделения сопутствующих веществ), однако использовать этот метод для мониторинга загрязнения природных вод не рекомендуется из-за низкой чувствительности. В случае присутствия углеводов биогенного происхождения они так же, как в случае ИК-фотометрического метода, будут включаться в результат анализа, полученный гравиметрическим методом.

Для идентификации происхождения углеводов (нефтяные или биогенные), либо для идентификации источника нефтяного загрязнения необходимо привлекать более сложные методы – газовую хроматографию, хроматомасс-спектрометрию, спектрофлуориметрию. В случае невозможности использования последних, качественную оценку происхождения углеводов или идентификации источника загрязнения можно во многих случаях получить по виду, расположению и интенсивности свечения люминесцирующих пятен на тонкослойной хроматограмме при облучении ее УФ-светом. Идентификация основана на различиях в составе углеводов биогенного и нефтяного происхождения и сопутствующих им окисленных соединений (в частности смол и асфальтенов). Так, отсутствие пятен, соответствующих смолистым компонентам и ПАУ при заметном содержании углеводов, определяемых ИК-фотометрическим методом, может свидетельствовать о присутствии преимущественно биогенных углеводов.

Определение индивидуальных ПАУ в воде можно выполнять методами газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с пламенно-ионизационным и флуоресцентным детектором, соответственно. При этом, исходя из чувствительности детекторов, для 2-3-ядерных ПАУ целесообразно использовать метод газовой хроматографии, для 5-7-ядерных более подходит метод ВЭЖХ. 4-ядерные ПАУ могут определяться обоими методами. Однако вследствие низких концентраций ПАУ для любого метода требуется значительное концентрирование пробы – на 3-4 порядка, что влечет за собой весьма жесткие требования к чистоте применяемых при этом реактивов. Помимо указанных методов для определения 4-7-ядерных ПАУ могут использоваться методы, основанные на эффекте Шпольского – появлении высокоспецифичных квазилинейчатых спектров люминесценции при замораживании жидким азотом растворов ПАУ в алканах (пентане, гексане, гептане, октане) [51, 52]. Чувствительность этого метода в целом сравнима с чувствительностью метода ВЭЖХ с

флюоресцентным детектированием. Наиболее подходящий растворитель выбирают исходя из структурной формулы конкретного ПАУ. Для 3,4-бензпирена наилучшие результаты получаются при использовании октана [52].

В настоящем руководстве приведена методика определения суммарного содержания в воде 4-7-ядерных ПАУ в пересчете на 3,4-бенз(а)пирен. Методика основана на выделении ПАУ из экстракта с помощью тонкослойной хроматографии и измерении их концентрации по интенсивности люминесценции (флюоресценции). Преимуществом этой методики является доступность для любой лаборатории, отсутствие потребности в сложном оборудовании, относительная оперативность. Вместе с тем, интерпретация результатов, полученных с помощью этой методики, затруднительна. В зависимости от состава присутствующих в пробе ПАУ результат может быть как намного выше действительной величины, так и намного ниже. Вследствие этого полученные результаты можно рассматривать лишь как ориентировочные или предварительные, на основании которых далее принимается решение о необходимости проведения более глубокого исследования.

11.3. РД 52.24.454. Массовая концентрация нефтяных компонентов в водах. Методика выполнения измерений ИК-фотометрическим и люминесцентным методами с использованием тонкослойной хроматографии

11.3.1. Область применения

11.3.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации основных нефтяных компонентов – углеводородов и смолистых компонентов (смол и асфальтенов) в пробах природных и очищенных сточных вод. Диапазон измеряемых массовых концентраций углеводородов составляет от 0,05 до 1,00 мг/дм³, смолистых компонентов от 0,010 до 0,300 мг/дм³.

Допускается выполнение измерений в пробах воды с массовой концентрацией углеводородов и смолистых компонентов превышающей 1,00 мг/дм³ и 0,300 мг/дм³, соответственно, при использовании уменьшенной аликвоты пробы или разбавлении элюата.

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

11.3.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

11.3.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 11.1.

Таблица 11.1

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации 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) $\pm\Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
Углеводороды (ИК-фотометрический метод)				
От 0,05 до 0,20 включ.	0,01	0,01	0,01	0,03
Св. 0,20 до 0,60 включ.	$0,01+0,051 \cdot X$	$0,01+0,076 \cdot X$	$0,01+0,069 \cdot X$	$0,01+0,16 \cdot X$
Св. 0,60	$0,05 \cdot X$	$0,08 \cdot X$	$0,08 \cdot X$	$0,17 \cdot X$
Углеводороды (люминесцентный метод)				
От 0,05 до 1,00 включ.	$0,01+0,10 \cdot X$	$0,01+0,12 \cdot X$	$0,01+0,09 \cdot X$	$0,021+0,25 \cdot X$
Смолистые компоненты (люминесцентный метод)				
От 0,010 до 0,300 включ.	$0,001+0,051 \cdot X$	$0,002+0,077 \cdot X$	$0,001+0,041 \cdot X$	$0,003+0,016 \cdot X$

При выполнении измерений люминесцентным методом в пробах с массовой концентрацией углеводородов и смолистых компонентов свыше 1,00 мг/дм³ и 0,300 мг/дм³, соответственно, при разбавлении элюата или уменьшении объема анализируемой пробы погрешность измерения не превышает значений, рассчитанных по зависимости, приведенной в таблице 11.1.

Предел обнаружения углеводородов ИК-фотометрическим методом составляет 0,03 мг/дм³. Предел обнаружения углеводородов и

смолистых компонентов люминесцентным методом – 0,04 мг/дм³ и 0,005 мг/дм³, соответственно.

11.3.2.2. См. 4.2.2.2.2.

11.3.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

11.3.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

11.3.3.1.1. Флюориметр лабораторный («Квант-5», «Квант-7», «Флюорат-02»).

11.3.3.1.2. ИК-спектрофотометр или ИК-фотометр, обеспечивающий измерения при длине волны 3,42 мкм в кюветах с толщиной поглощающего слоя не менее 40 мм (спектрофотометр ИК-40 или фотометр, входящий в комплект анализаторов АН-1, АН-2, КН-1 или аналогичный по характеристикам прибор).

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

11.3.3.1.4. Государственный стандартный образец состава раствора нефтепродуктов (смесь гексадекана, изооктана и бензола) в четыреххлористом углероде ГСО 7424-97 (далее – ГСО).

11.3.3.1.5. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 7 шт.; 50 см³ – 4 шт.; 100 см³ – 1 шт.

11.3.3.1.6. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 0,5 см³ – 1 шт.; 1 см³ – 3 шт.; 2 см³ – 2 шт.; 5 см³ – 5 шт.; 10 см³ – 5 шт.

11.3.3.1.7. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 1 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 4 шт.

11.3.3.1.8. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

11.3.3.1.9. Цилиндр мерный исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 см³.

11.3.3.1.10. Пробирки исполнения 2 с притертыми стеклянными пробками по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 10-20 шт.

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

11.3.3.1.12. Колбы типа Кн исполнения 1 со взаимозаменяемыми конусами 14/23, 29/32, ТС, с притертыми стеклянными пробками по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 6-10 шт.; 250 см³ – 1 шт.

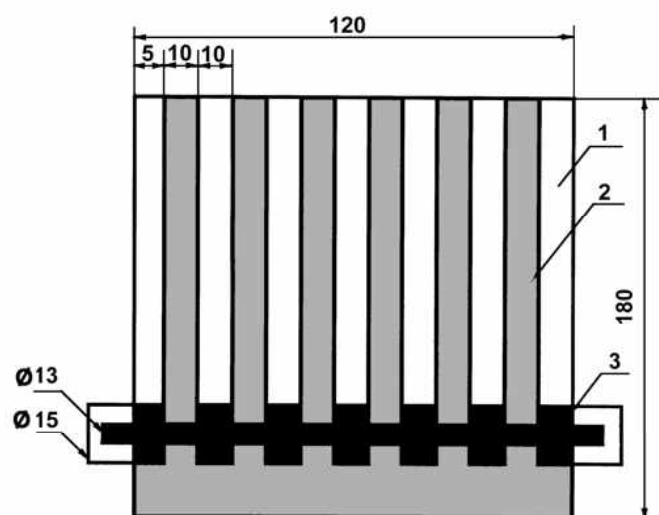
11.3.3.1.13. Стаканы, тип Н исполнения 1, 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 5-10 см³ – 6-10 шт.; 50 см³ – 6-10 шт.

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

11.3.3.1.15. Воронки делительные ВД исполнения 1, 3, ХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1 дм³ – 4 шт.

11.3.3.1.16. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром 25-36 мм – 10-20 шт.

11.3.3.1.17. Осветитель ртутно-кварцевый с лампой ПРК или СВД-120 и светофильтром УФС-6.



1 – хроматографическая пластинка; 2 – тонкий слой оксида алюминия; 3 – валик

Рис. 11.1. Приспособление для нанесения тонкого слоя оксида алюминия

11.3.3.1.18. Приспособление для нанесения незакрепленного тонкого слоя оксида алюминия (рисунок 11.1), включающее валик (3).

11.3.3.1.19. Камера для хроматографирования или сосуды из стекла прямоугольной формы с размерами стенок: длина от 21 до 24 см, ширина от 19 до 21 см, и высота стенок от 6 до 10 см, с притертой крышкой.

11.3.3.1.20. Пластины стеклянные размером 12 x 18 см – 3 шт.

11.3.3.1.21. Капилляры стеклянные с внутренним диаметром 0,2-0,3 мм – 6 шт.

11.3.3.1.22. Стеклянные палочки длиной 12-15 см – 6 шт.

11.3.3.1.23. Чашка выпарительная № 3 по ГОСТ 9147-80 вместимостью 100 см³.

11.3.3.1.24. Установка из стекла для перегонки растворителей (круглодонная колба типа К-1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, ТС, вместимостью 1 дм³, елочный дефлегматор длиной не менее 350 мм со взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка Н1 с

взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 длиной не менее 30 см с взаимозаменяемыми конусами 14/23, аллонж АИ -14/23) по ГОСТ 25336-82, термометр лабораторный по ГОСТ 29224-91 с диапазоном от 0 °С до 100 °С и ценой деления не более 0,5 °С.

11.3.3.1.25. Флаконы стеклянные с притертыми пробками для хранения растворов и экстрактов вместимостью 50 см³ и 100 см³.

11.3.3.1.26. Посуда стеклянная с притертыми или корковыми или пластиковыми пробками, обернутыми алюминиевой фольгой и двойным слоем тефлоновой пленки для хранения проб и очищенной дистиллированной воды вместимостью 1 дм³.

11.3.3.1.27. Слянки темного стекла для хранения растворителей вместимостью 1 дм³.

11.3.3.1.28. Эксикатор по ГОСТ 25336-82.

11.3.3.1.29. Сито с диаметром отверстий 0,1 мм.

11.3.3.1.30. Скальпель.

11.3.3.1.31. Шпатель металлический.

11.3.3.1.32. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

11.3.3.1.33. Печь муфельная по ТУ 79 РСФСР 337-82.

11.3.3.1.34. Электроплитка с регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

11.3.3.1.35. Холодильник бытовой.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 11.3.3.1.

11.3.3.2. Реактивы и материалы

11.3.3.2.1. н-Гексадекан по ТУ 6-09-3659-74, ч.; изооктан для хроматографии по ТУ 6-09-921-76, х.ч.; бензол по ТУ 6-09-0779-76, х.ч. (при отсутствии ГСО).

11.3.3.2.2. Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74, х.ч., или ТУ 6-09-3219-84, ос.ч.

11.3.3.2.3. Хлороформ (трихлорметан) по ГОСТ 20015-88, очищенный.

11.3.3.2.4. н-Гексан по ТУ 6-09-06-657-75, х.ч. или ос.ч.

11.3.3.2.5. Натрий сернокислый, безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.

11.3.3.2.6. Оксид алюминия для хроматографии по ТУ 6-09-3916-75 или оксид алюминия активный по ГОСТ 8136-85, ч.д.а.

11.3.3.2.7. Кислота уксусная, ледяная по ГОСТ 61-75, ч.д.а.

11.3.3.2.8. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, ч.д.а.

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

11.3.3.2.10. 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 11.3.3.2.

11.3.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовых концентраций нефтяных компонентов ИК-фотометрическим и люминесцентным методами основано на извлечении их из воды экстракцией четыреххлористым углеродом или хлороформом, концентрировании и хроматографическом разделении экстракта в тонком слое оксида алюминия в системе подвижных растворителей гексан – четыреххлористый углерод – ледяная уксусная кислота. Компоненты нефтепродуктов элюируют из соответствующих зон оксида алюминия на пластинке и в элюатах количественно определяют углеводороды по интенсивности поглощения С-Н связей метиленовых ($-\text{CH}_2-$) и метильных ($-\text{CH}_3$) групп в инфракрасной области спектра ($\lambda = 2930 \text{ см}^{-1}$ или $3,40 \text{ мкм}$), смолистые компоненты – по интенсивности люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 480 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{люм}} = 520 \text{ нм}$).

При повышенном содержании в воде тяжелых ароматических соединений предусмотрено выполнение измерений массовой концентрации углеводородов по интенсивности люминесценции элюатов ($\lambda_{\text{возб}} = 390 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{люм}} = 480 \text{ нм}$).

11.3.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

11.3.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации нефтяных компонентов в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и ведомственных НТД.

11.3.5.2. См. 5.3.3.3.2.

11.3.5.3. См. 4.2.2.5.3.

11.3.5.4. См. 6.2.3.5.5.

11.3.5.5. Сливы растворителей (н-гексана, хлороформа и четыреххлористого углерода), а также неиспользованные растворы нефтяных компонентов запрещается выливать в канализацию. Их собирают в специальную посуду и утилизируют в соответствии с действующими правилами.

11.3.5.6. См. 5.2.2.5.5.

11.3.6. Требования к квалификации операторов

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

11.3.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

11.3.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. При отборе должен быть исключен захват поверхностной пленки воды. Отобранные пробы, не фильтруя, помещают в стеклянную посуду, которая закрывается притертыми стеклянными или корковыми или пластиковыми (не резиновыми!) пробками, обернутыми алюминиевой фольгой и двойным слоем тонкой тефлоновой пленки. Пробу для определения нефтяных компонентов помещают в отдельную посуду и используют целиком. Объем отобранной пробы зависит от концентрации нефтепродуктов в воде и должен составлять не менее 0,5 дм³ для проб очищенных сточных вод и не менее 1 дм³ проб природных вод.

Экстракция пробы должна быть выполнена в течение 1 сут. после отбора. Если это невозможно, пробы консервируют, добавляя 5 см³ четыреххлористого углерода или хлороформа на 1 дм³ воды. Хранят законсервированные пробы в холодильнике две недели, экстракты в плотно закрытой посуде – до 1 месяца.

11.3.9. Подготовка к выполнению измерений

11.3.9.1. Приготовление растворов и реактивов

11.3.9.1.1. Оксид алюминия

Оксид алюминия просеивают через сито и используют фракцию, прошедшую через сито. Хранят в колбе с притертой пробкой, помещенной в эксикатор, 1 мес.

11.3.9.1.2. Углерод четыреххлористый

Проверяют чистоту каждой партии четыреххлористого углерода, выполняя измерение концентрации соединений, поглощающих в ИК-области или люминесцирующих в УФ-свете, используя для сравнения очищенный четыреххлористый углерод. Если концентрация этих соединений превышает $0,002 \text{ мг/см}^3$, выполняют очистку четыреххлористого углерода следующим образом.

В делительную воронку вместимостью 1 дм^3 помещают $0,4 \text{ дм}^3$ четыреххлористого углерода, добавляют $0,5 \text{ дм}^3$ дистиллированной воды и встряхивают в течение 3 мин. Слой четыреххлористого углерода сливают в колбу. Процедуру повторяют с новой порцией дистиллированной воды.

К промытому четыреххлористому углероду добавляют около 10 г безводного сульфата натрия (см.11.3.9.1.5.), встряхивают и оставляют на 10 мин. Обезвоженный четыреххлористый углерод декантируют в перегонную колбу и перегоняют, отбирая фракцию с температурой кипения от $76,7^\circ\text{C}$ до $76,8^\circ\text{C}$. Хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой до повышения значения холостого опыта.

11.3.9.1.3. Хлороформ

Проверяют чистоту каждой партии хлороформа, выполняя измерение концентрации соединений, люминесцирующих в УФ-свете, в соответствии с 11.3.10.1. Если концентрация этих соединений превышает $0,002 \text{ мг/см}^3$, выполняют перегонку хлороформа, отбирая фракцию с температурой кипения $61,2^\circ\text{C}$. Хранят в склянке из темного стекла и в темном месте не более 1 мес.

11.3.9.1.4. н-Гексан

Проверяют каждую партию н-гексана, выполняя измерение концентрации соединений, люминесцирующих в УФ-свете, в соответствии с 11.3.10.1. При недостаточной чистоте (концентрация люминесцирующих соединений более 3 мкг/см^3) н-гексан перегоняют, отбирая фракцию с температурой кипения $68,8\text{--}68,9^\circ\text{C}$. Если перегонка не помогает очистить гексан от примесей, его пропускают через колонку с оксидом алюминия.

11.3.9.1.5. Сульфат натрия (безводный)

Для удаления органических примесей сульфат натрия прокаливают при 400 °С в течение 8 ч. Хранят в эксикаторе 1 мес.

11.3.9.1.6. Дистиллированная вода, очищенная четыреххлористым углеродом

Дистиллированную воду экстрагируют в делительной воронке четыреххлористым углеродом из расчета 20 см³ растворителя на 1 дм³ воды. После расслоения фаз четыреххлористый углерод отбрасывают в специальную емкость для слива, а дистиллированную воду выливают в чистую склянку. Используется только свежеочищенная дистиллированная вода.

11.3.9.2. Проверка и очистка посуды

Посуду, используемую для приготовления растворов и выполнения измерений массовой концентрации нефтяных компонентов в пробах воды, промывают концентрированной серной кислотой, затем отмывают водопроводной водой и ополаскивают дистиллированной водой. Кислоту используют многократно.

Для проверки чистоты посуды на присутствие люминесцирующих примесей или примесей, поглощающих в ИК-области, ее ополаскивают небольшими объемами хлороформа или четыреххлористого углерода (5-10 см³) и измеряют люминесценцию или ИК-поглощение смыва. Концентрация люминесцирующих или поглощающих в ИК-области примесей при определении углеводородов должна быть менее 0,005 мг/см³, а смолистых компонентов – 0,001 мг/см³.

11.3.9.3. Подготовка хроматографической пластинки

На чисто вымытую стеклянную пластинку насыпают немного оксида алюминия и с помощью специального приспособления – валика (рисунок 11.1), проводят 6 полос шириной 10 мм. Толщина слоя оксида алюминия должна составлять 1 мм.

Избыток оксида алюминия между полосами и по краям пластинки счищают скальпелем.

11.3.9.4. Подготовка подвижной фазы

В мерный цилиндр с притертой пробкой вместимостью 50 см³ добавляют 35 см³ гексана, 15 см³ четыреххлористого углерода, 1 см³ ледяной уксусной кислоты и перемешивают. Смесь готовят перед использованием.

11.3.9.5. Подготовка приборов

Включение, вывод на режим и настройку ИК-фотометра и флюориметра осуществляют в соответствии с руководством по их эксплуатации.

11.3.9.6. Приготовление градуировочных растворов для выполнения измерений нефтяных углеводородов ИК-фотометрическим методом

11.3.9.6.1. Градуировочный раствор углеводородов для выполнения измерений ИК-фотометрическим методом готовят из ГСО с концентрацией смеси углеводородов $50,0 \text{ мг/см}^3$. Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают $1,00 \text{ см}^3$ образца с помощью чистой сухой пипетки вместимостью 1 см^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 . Доводят объем в колбе до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают. Массовая концентрация углеводородов в полученном растворе составляет $1,0 \text{ мг/см}^3$. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией углеводородов $0,100 \text{ мг/см}^3$ отбирают пипеткой с одной отметкой $5,0 \text{ см}^3$ раствора с массовой концентрацией $1,0 \text{ мг/см}^3$, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3 . Доводят объем в колбе до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают.

При хранении в плотно закрытой посуде в холодильнике растворы устойчивы в течение 6 месяцев.

11.3.9.6.2. При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор смеси углеводородов (гексадекана, изооктана, бензола). Методика приготовления аттестованной смеси приведена в приложении Д.

11.3.9.7. Приготовление градуировочного раствора углеводородов и смолистых компонентов для выполнения измерений люминесцентным методом

Градуировочные растворы готовят на основе аттестованной смеси компонентов нефтепродуктов, приготовление которой приведено в приложении Д.

11.3.9.8. Установление градуировочной зависимости для выполнения измерений массовой концентрации углеводородов ИК-фотометрическим методом

Для приготовления градуировочных образцов градуированными пипетками вместимостью 5 см³ и 10 см³ отбирают 1,0; 2,5; 5,0; 10; 15 см³ градуировочного раствора с концентрацией 0,100 мг/см³ и переносят в мерные колбы вместимостью 25 см³. Доводят объем в колбах до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают. Массовая концентрация углеводородов в полученных образцах составляет 0,004; 0,010; 0,020; 0,040; 0,060 мг/см³. В качестве последнего градуировочного образца используют градуировочный раствор с концентрацией 0,100 мг/см³.

Установление градуировочной зависимости (градуировку измерительного прибора) осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации применяемого ИК-фотометра с использованием одного или нескольких градуировочных образцов, приготовление которых описано выше.

Установление градуировочной зависимости проводят при замене измерительного прибора либо при использовании новой партии четыреххлористого углерода.

11.3.9.9. Установление градуировочных зависимостей для выполнения измерений массовой концентрации углеводородов и смолистых компонентов люминесцентным методом

Для приготовления градуировочных образцов с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой отбирают 5,0 см³ аттестованной смеси АС5-УВ или градуировочного раствора, полученного ее разбавлением (см. приложение Д), и переносят в градуированную пробирку с притертой пробкой вместимостью 10 см³. Добавляют четыреххлористый углерод до объема 10 см³ и перемешивают. Далее последовательным разбавлением готовят еще 4-5 образцов таким образом, чтобы наименьшая концентрация углеводородов составляла 0,005 мг/см³.

Измерения интенсивности люминесценции каждого из приготовленных образцов проводят не менее трех раз. За результат принимают среднее из 3-х измерений для каждого раствора. Градуировочную зависимость интенсивности люминесценции от концентрации углеводородов рассчитывают методом наименьших квадратов.

Аналогичным образом готовят градуировочные образцы смолистых компонентов используя в качестве растворителя хлороформ. Минимальная концентрация в образце должна быть 0,001 мг/см³. Измеряют интенсивность люминесценции градуировочных образцов и устанавливают градуировочную зависимость для смол и асфальтенов методом наименьших квадратов.

Установление градуировочных зависимостей выполняется не реже 2 раз в год.

11.3.9.10. Контроль стабильности градуировочной характеристики

11.3.9.10.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед анализом серии проб.

11.3.9.10.2. См. 2.5.3 и таблицу 11.2.

Таблица 11.2

Допускаемые расхождения между измеренным и приписанным значениями массовой концентрации нефтяных компонентов в градуировочных образцах

Наименование компонента и метода	Массовая концентрация нефтяных компонентов в образцах C , мг/см ³	Допускаемое расхождение d , мг/см ³
Углеводороды (ИК-фотометрический метод)	0,005	0,001
	0,010	0,001
	0,020	0,002
	0,040	0,004
	0,060	0,006
	0,100	0,008
Углеводороды (люминесцентный метод)	0,005	0,002
	0,010	0,002
	0,020	0,003
	0,040	0,006
	0,060	0,008
	0,100	0,013
Смолистые компоненты (люминесцентный метод)	0,0010	0,0003
	0,0025	0,0004
	0,0050	0,0006
	0,0100	0,0010
	0,0150	0,0014
	0,0300	0,0025

11.3.10. Выполнение измерений

11.3.10.1. Холостое измерение

Измерение массовой концентрации нефтяных компонентов в холостой пробе выполняют одновременно с анализом серии проб. Для этого берут 0,5-1,0 дм³ очищенной дистиллированной воды и обрабатывают ее, как описано в 11.3.10.2-11.3.10.4. Результат холостого измерения вычитают из результата анализа пробы. При высокой величине холостого определения (превышающей минимально определяе-

мую концентрацию углеводородов и смолистых компонентов) повторно проверяют на чистоту используемые реактивы, материалы, посуду и, в случае необходимости, находят и устраняют причину загрязнения.

11.3.10.2. Экстракция

Пробу воды из транспортной склянки целиком переносят в делительную воронку соответствующей вместимости (не допускается отбор аликвоты пробы из склянки!). В склянку приливают четыреххлористый углерод или хлороформ с таким расчетом, чтобы его объем вместе с использованным для консервации пробы растворителем составил 10-15 см³.

Тщательно ополаскивают соответствующим растворителем стенки склянки, в которой находилась проба, и переносят его в делительную воронку. Выполняют экстракцию, энергично встряхивая воронку в течение 3 мин. После расслоения фаз нижний слой (экстракт) сливают в колбу с притертой пробкой вместимостью 50 см³. Оставшуюся в делительной воронке пробу воды повторно экстрагируют 10-15 см³ четыреххлористого углерода или хлороформа. Экстракты объединяют и подвергают обработке, как описано в 11.3.10.3, или оставляют на хранение в темном месте. После отделения экстракта измеряют объем пробы воды в воронке мерным цилиндром.

11.3.10.3. Разделение нефтяных компонентов методом тонкослойной хроматографии и элюирование

Экстракт обезвоживают сульфатом натрия, добавляя его в колбу небольшими порциями при перемешивании содержимого стеклянной палочкой или встряхиванием. Добавление сульфата натрия прекращают после полного исчезновения эмульсии.

Обезвоженный экстракт переносят в стакан вместимостью 50 см³, трижды ополаскивают стенки колбы с сульфатом натрия небольшими порциями (около 4 см³) четыреххлористого углерода или хлороформа, которые присоединяют к основной порции экстракта. Экстракт оставляют в вытяжном шкафу при комнатной температуре для упаривания. После уменьшения объема экстракта примерно до 2 см³ количественно переносят его в стаканчик вместимостью 5-10 см³, обмывая стенки 0,5 см³ четыреххлористого углерода или хлороформа, и оставляют до полного упаривания. Остаток растворяют в 0,2 см³ хлороформа или четыреххлористого углерода, ополаскивая стенки стаканчика.

Подвижную фазу, подготовленную в соответствии с 11.3.9.4, наливают в хроматографическую камеру не менее, чем за 10 мин до начала хроматографирования и оставляют для насыщения камеры парами подвижной фазы.

Сконцентрированную пробу с помощью капилляра малыми порциями (по 0,01-0,02 см³) наносят на полосу с оксидом алюминия на расстоянии 6-7 мм от края хроматографической пластинки в виде пятна диаметром не более 2 мм. Пластинку помещают в хроматографическую камеру под углом приблизительно 20°-30°.

Через 3-5 мин, когда фронт подвижной фазы достигнет верхнего края оксида алюминия, пластинку вынимают и после испарения растворителя (через 5-10 мин) облучают ультрафиолетовым светом (не более 10 с). Отмечают скальпелем хроматографические зоны углеводородов ($R_f = 0,8-1,0$), смол ($R_f = 0,4-0,5$) и асфальтенов ($R_f = 0$), люминесцирующие соответственно голубым, желтым и коричневым цветами.

Отмеченные участки оксида алюминия с помощью скальпеля счищают в воронки с бумажными фильтрами. Смолистые компоненты (смолы и асфальтены) счищают в одну воронку. С помощью градуированной пипетки вместимостью 5 см³ элюируют углеводороды с оксида алюминия небольшими (по 2-2,5 см³) порциями четыреххлористого углерода в градуированные пробирки с притертыми пробками вместимостью 10 см³. Аналогичным образом элюируют хлороформом смолистые компоненты. Окончательные объемы элюатов углеводородов и смолистых компонентов доводят в пробирках соответствующими растворителями до 10 см³.

11.3.10.4. Измерение

11.3.10.4.1. Для измерения массовой концентрации углеводородов ИК-фотометрическим методом помещают элюат углеводородов в кювету ИК-фотометра и производят измерение концентрации углеводородов в соответствии с инструкцией по эксплуатации конкретного прибора.

Если оптическая плотность элюата и соответственно концентрация углеводородов в нем выходит за пределы диапазона, в котором проводилась градуировка, разбавляют элюат и повторяют измерение. Разбавление элюатов следует проводить таким образом, чтобы концентрация углеводородов после разбавления находилась в пределах от 0,05 до 0,1 мг/см³.

11.3.10.4.2. Интенсивность люминесценции элюатов углеводов измеряют на флюориметре. При использовании прибора типа «Квант» устанавливают светофильтры: в канал возбуждения – УФС 6 + НС 7, в канал регистрации – СС 15 + ЖС 12. При работе на приборе «Флюорат – 02» используются следующие светофильтры: в канале возбуждения № 13, в канале регистрации – №15.

Интенсивность люминесценции элюатов смолистых компонентов при работе на приборе типа «Квант» измеряют со светофильтрами в канале возбуждения – СС 15+ ЖС 12, в канале регистрации – СЗС 8 + ЖС 18. При работе на приборе «Флюорат – 02» используются следующие светофильтры: в канале возбуждения № 15, в канале регистрации – № 14.

Если измеренная интенсивность люминесценции превышает интенсивность люминесценции, соответствующую верхней точке градуировочной зависимости, элюат разбавляют таким образом, чтобы после разбавления концентрация углеводов и смолистых компонентов соответствовала верхней половине градуировочной зависимости, и повторяют измерение.

Если в растворе, интенсивно флюоресцирующем при облучении УФ-светом (см.11.3.10.3), рассчитанная концентрация углеводов, смол и асфальтенов получается низкой, следует проверить возможность гашения люминесценции из-за слишком высокой концентрации углеводов и смолистых компонентов. Для этого следует разбавить элюат в 2-4 раза и снова провести измерение. Если при этом концентрация углеводов и смолистых компонентов уменьшается соответственно степени разбавления, за результат принимают первую величину. При увеличении концентрации или уменьшении, но не соразмерно степени разбавления, проводят разбавление элюата и повторное измерение до тех пор, пока уменьшение концентрации углеводов и смолистых компонентов при очередном разбавлении будет соответствовать степени разбавления. За результат при этом принимают концентрацию углеводов и смолистых компонентов, полученную при предпоследнем разбавлении.

11.3.11. Вычисление и оформление результатов измерений

11.3.11.1. Вычисление результатов измерений ИК-фотометрическим методом

Массовую концентрацию углеводородов в пробах природных и очищенных сточных вод X , мг/дм³, находят по формуле

$$X = \frac{C \cdot V_1 \cdot \eta}{V}, \quad (11.1)$$

где C – концентрация углеводородов в элюате, найденная по показаниям прибора или градуировочной зависимости, мг/см³ (если прибор выдает результат в мг/дм³ в формулу следует подставить результат, деленный на 1000);

V_1 – объем элюата, см³;

V – объем пробы воды, дм³;

η – степень разбавления элюата; если разбавление не проводилось, $\eta = 1$.

11.3.11.2. Вычисление результатов измерений люминесцентным методом

При выполнении измерений люминесцентным методом массовую концентрацию углеводородов и смолистых компонентов в пробах природных и очищенных сточных вод и холостой пробе X , мг/дм³, рассчитывают по формуле (11.1).

11.3.11.3. Оформление результатов измерений

11.3.11.3.1. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, \quad (11.2)$$

где $\pm \Delta$ – границы погрешности измерений при $P = 0,95$ для данной массовой концентрации углеводородов и смолистых компонентов, мг/дм³ (таблица 11.1).

11.3.11.3.2. См. 2.4.2.2.2.

11.3.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

11.3.12.1. Общие положения

11.3.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

11.3.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

11.3.12.2. Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5.

11.3.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

11.4. РД 52.24.476. Массовая концентрация нефтепродуктов в водах. Методика выполнения измерений ИК-фотометрическим методом

11.4.1. Область применения

11.4.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,04 до 2,00 мг/дм³ ИК-фотометрическим методом. Допускается анализ проб воды с массовой концентрацией нефтепродуктов превышающей 2,00 мг/дм³ при соответствующем разбавлении элюата или отборе уменьшенной аликвоты пробы.

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

11.4.2. Приписанные характеристики погрешности измерений

11.4.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата

измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 11.3.

Таблица 11.3

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации нефтепродуктов 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) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 0,04 до 2,00 включ.	$0,01+0,05 \cdot X$	$0,01+0,08 \cdot X$	$0,09 \cdot X$	$0,01+0,19 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией нефтепродуктов свыше 2,00 мг/дм³ погрешность измерения не превышает величины, рассчитанной по зависимости, приведенной в таблице 11.3.

Предел обнаружения нефтепродуктов ИК-фотометрическим методом при объеме анализируемой пробы не менее 0,8 дм³ составляет 0,02 мг/дм³.

11.4.2.2. См. 4.2.2.2.2.

11.4.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

11.4.3.1. Средства измерений, вспомогательное оборудование

11.4.3.1.1. ИК-спектрофотометр или ИК-фотометр, обеспечивающий измерения при длине волны 3,42 мкм в кюветах с толщиной поглощающего слоя не менее 40 мм (спектрофотометр ИК-40 или фотометр, входящий в комплект анализаторов АН-1, АН-2, КН-2 и др.).

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

11.4.3.1.3. Государственный стандартный образец состава раствора нефтепродуктов (смесь гексадекана, изооктана и бензола) в четыреххлористом углероде ГСО 7424-97 (далее – ГСО).

11.4.3.1.4. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 7 шт.; 50 см³ – 4 шт.; 100 см³ – 1 шт.

11.4.3.1.5. Пробирки градуированные исполнения 2, ХС по ГОСТ 1770-74 с притертой пробкой вместимостью: 5-10 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 10 шт.

11.4.3.1.6. Пробирки градуированные конические исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 6 шт.

11.4.3.1.7. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 3 шт.; 2 см³ – 2 шт.; 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.

11.4.3.1.8. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 3 шт.; 10 см³ – 1 шт.

11.4.3.1.9. Цилиндры мерные исполнения 1, 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

11.4.3.1.10. Колбы типа Кн исполнения 1, со взаимозаменяемыми конусами 14/23, 29/32, ТХС, с притертыми стеклянными пробками по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 10 шт.; 250 см³ – 1 шт.

11.4.3.1.11. Установка из стекла для перегонки растворителей (круглодонная колба типа К-1 со взаимозаменяемым конусом 29/32, ТС, вместимостью 1 дм³, елочный дефлегматор длиной не менее 350 мм со взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1, аллонж АИ-14/23) по ГОСТ 25336-82, термометр лабораторный по ГОСТ 129224-91 с диапазоном измеряемых температур от 0 °С до 100 °С.

11.4.3.1.12. Воронки делительные ВД исполнения 1, 3, ХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1 дм³ – 4 шт.

11.4.3.1.13. Колонки хроматографические с внутренним диаметром 10 мм и длиной 250 мм – 4 шт.

11.4.3.1.14. Воронка лабораторная, тип В по ГОСТ 25336-82 диаметром 25-36 мм – 4 шт.

11.4.3.1.15. Стакан, тип В исполнения 1, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 см³.

11.4.3.1.16. Стакан, тип Н исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см³.

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

11.4.3.1.18. Стеклянная палочка длиной 12-15 см.

11.4.3.1.19. Чашка выпарительная № 3 по ГОСТ 9147-80 вместимостью 100-150 см³.

11.4.3.1.20. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 250 мм по ГОСТ 25336-82.

11.4.3.1.21. Флаконы стеклянные с притертыми пробками для хранения растворов и экстрактов вместимостью 50 см³ и 100 см³.

11.4.3.1.22. Посуда стеклянная с притертыми стеклянными (или корковыми, или полиэтиленовыми пробками, обернутыми алюминиевой фольгой и двойным слоем тонкой тефлоновой пленки) для хранения проб вместимостью 1 дм³.

11.4.3.1.23. Склянки темного стекла для хранения растворителей вместимостью 1 дм³.

11.4.3.1.24. Склянка толстостенная с притертой пробкой для хранения хромовой смеси.

11.4.3.1.25. Сито с диаметром отверстий 0,1 мм.

11.4.3.1.26. Шпатель металлический.

11.4.3.1.27. Штатив для пробирок.

11.4.3.1.28. Штатив для делительных воронок.

11.4.3.1.29. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

11.4.3.1.30. Печь муфельная по ТУ 79 РСФСР 337-82.

11.4.3.1.31. Электроплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

11.4.3.1.32. Холодильник бытовой.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 11.4.3.1.

11.4.3.2. Реактивы и материалы

11.4.3.2.1. н-Гексадекан по ТУ 6-09-3659-74, ч.; изооктан для хроматографии по ТУ 6-09-921-76, х.ч.; бензол по ТУ 6-09-779-76, х.ч. (при отсутствии ГСО).

11.4.3.2.2. Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74, х.ч., или ТУ 6-09-3219-84, ос.ч.

11.4.3.2.3. Натрий серноокислый, безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.

11.4.3.2.4. Оксид алюминия по ТУ 6-09-426-75, ч.д.а.

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

11.4.3.2.6. Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

11.4.3.2.7. Калий двуххромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч.

11.4.3.2.8. 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 11.4.3.2.

11.4.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации нефтепродуктов ИК-фотометрическим методом основано на выделении нефтяных компонентов из воды экстракцией четыреххлористым углеродом, хроматографическом отделении углеводородов от соединений других классов в колонке с оксидом алюминия и количественном их определении по интенсивности поглощения С-Н связей метиленовых ($-\text{CH}_2-$) и метильных ($-\text{CH}_3$) групп в инфракрасной области спектра ($\lambda = 2930 \text{ см}^{-1}$ или 3,42 мкм). Учет входящих в состав нефтепродуктов ароматических углеводородов, не поглощающих в этой области, осуществляется с помощью специального искусственного стандарта, содержащего 25 % бензола.

11.4.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

11.4.5.2. См. 5.3.3.3.2.

11.4.5.3. См. 4.2.2.5.3.

11.4.5.4. См. 6.2.3.5.5.

11.4.5.5. См. 11.3.5.5.

11.4.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 2 лет, освоившие методику.

11.4.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

11.4.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

При отборе должен быть исключен захват поверхностной пленки воды. Пробы помещают в стеклянную посуду, которая закрывается притертыми стеклянными, либо корковыми или полиэтиленовыми (не резиновыми!) пробками, обернутыми алюминиевой фольгой и двойным слоем тонкой тефлоновой пленки. Пробу для определения нефтяных компонентов помещают в отдельную посуду и используют целиком. Объем отбираемой пробы зависит от концентрации нефтепродуктов в воде и должен составлять не менее $0,5 \text{ дм}^3$ для проб очищенных сточных вод и от $0,8$ до 1 дм^3 для проб природных вод. При отборе заведомо загрязненных проб природных вод допускается отбор пробы объемом $0,5 \text{ дм}^3$.

Экстракция пробы должна быть выполнена в течение 1 сут. после отбора, если это невозможно, пробы консервируют, добавляя 5 см^3 четыреххлористого углерода на 1 дм^3 воды. Хранят законсервированные пробы в холодильнике не более двух недель, экстракты в плотно закрытой посуде – до 1 мес.

11.4.9. Подготовка к выполнению измерений

11.4.9.1. Приготовление растворов и реактивов

11.4.9.1.1. Оксид алюминия

Оксид алюминия просеивают через сито с размером отверстий $0,1 \text{ мм}$, используют фракцию, пропущенную через сито. Перед употреблением оксид алюминия прокаливают при температуре 600°C в течение 4 ч. Хранят в эксикаторе в колбе с притертой пробкой 1 мес.

11.4.9.1.2. Углерод четыреххлористый

Проверяют чистоту каждой партии четыреххлористого углерода, выполняя измерение концентрации соединений, поглощающих в ИК-области (см. 11.4.10.4), используя для сравнения очищенный четыреххлористый углерод. Если концентрация этих соединений превышает $0,002 \text{ мг/см}^3$, выполняют очистку четыреххлористого углерода следующим образом.

В делительную воронку вместимостью 1 дм³ помещают 0,4 дм³ четыреххлористого углерода, добавляют 0,5 дм³ дистиллированной воды и встряхивают в течение 3 мин. Слой четыреххлористого углерода сливают в колбу. Процедуру повторяют с новой порцией дистиллированной воды.

К промытому четыреххлористому углероду добавляют около 10 г безводного сульфата натрия, встряхивают и оставляют на 10 мин. Обезвоженный четыреххлористый углерод декантируют в перегонную колбу и перегоняют, отбирая фракцию с температурой кипения 76,7-76,8 °С. Хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой до повышения значения холостого опыта.

11.4.9.1.3. Сульфат натрия (безводный)

Для удаления органических примесей сульфат натрия прокаливают при температуре 400 °С в течение 8 ч. Хранят в эксикаторе 1 мес.

11.4.9.1.4. Стеклоткань или стекловата, очищенная

Волокна стеклоткани или стекловату замочить на сутки в дистиллированной воде, затем слить воду и залить хромовой смесью на 2-3 ч. Если раствор станет зеленым, заменить его свежей порцией хромовой смеси на один час, затем промыть стекловату водопроводной водой 10-15 раз, ополоснуть дистиллированной водой и высушить.

Хранить в бюксе или в склянке с притертой пробкой.

11.4.9.1.5. Дистиллированная вода, очищенная четыреххлористым углеродом

Дистиллированную воду экстрагируют в делительной воронке четыреххлористым углеродом из расчета 20 см³ растворителя на 1 дм³ воды. После расслоения фаз четыреххлористый углерод отбрасывают в специальную емкость для слива, а дистиллированную воду выливают в чистую склянку. Используется только свежеочищенная дистиллированная вода.

11.4.9.1.6. Хромовая смесь

Для приготовления хромовой смеси 5-6 г дихромата калия помещают в термостойкий стакан вместимостью 250 см³ смачивают 10-12 см³ дистиллированной воды, а затем при непрерывном перемешивании палочкой приливают 100 см³ концентрированной серной кислоты. После охлаждения переносят в толстостенную склянку.

11.4.9.2. Подготовка посуды

Посуду, используемую для приготовления растворов и выполнения измерений массовой концентрации нефтяных компонентов в пробах воды, промывают раствором концентрированной серной кислоты, затем отмывают водопроводной водой и ополаскивают дистиллированной водой. Раствор кислоты используют многократно.

Сильно загрязненную посуду допускается мыть хромовой смесью, после чего тщательно отмывать водой.

Для проверки чистоты посуды на присутствие примесей, поглощающих в ИК-области, ее ополаскивают небольшими порциями четыреххлористого углерода ($5-10\text{ см}^3$) и измеряют концентрацию поглощающих в ИК-области примесей в смыве. Посуда является чистой, если измеренная концентрация не превышает $0,001\text{ мг/см}^3$.

11.4.9.3. Подготовка хроматографических колонок

В нижнюю часть вымытой хромовой смесью, затем тщательно отмытой водой и высушенной колонки помещают комочек стеклоткани или стекловаты и промывают колонку четыреххлористым углеродом. После его стекания закрывают кран и вносят в колонку $3-4\text{ см}^3$ четыреххлористого углерода. Помещают в стакан вместимостью 50 см^3 6 г прокаленного оксида алюминия, добавляют $5-6\text{ см}^3$ четыреххлористого углерода, тщательно перемешивают и в виде суспензии переносят в колонку. Поверх оксида алюминия вносят слой сульфата натрия высотой около 1 см.

При использовании колонки без крана очистку экстракта (см. 11.4.10.3) осуществляют сразу после заполнения колонки, не допуская стекания четыреххлористого углерода ниже уровня оксида алюминия.

В качестве колонки допустимо использовать бюретки с прямым краном вместимостью 25 см^3 с отрезанной верхней частью, так чтобы их длина была около 25 см.

11.4.9.4. Подготовка ИК-фотометра

Включение и вывод прибора на режим осуществляется в соответствии с руководством по его эксплуатации.

11.4.9.5. Приготовление градуировочных растворов

11.4.9.5.1. Градуировочные растворы углеводородов для выполнения измерений ИК-фотометрическим методом готовят из ГСО с массовой концентрацией смеси углеводородов $50,0\text{ мг/см}^3$. Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку вместимостью $5-10\text{ см}^3$. Отбирают $1,00\text{ см}^3$ образца с помощью чистой

сухой пипетки вместимостью 1 см^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 . Доводят объем в колбе до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают. Массовая концентрация углеводов в полученном растворе составляет $1,00\text{ мг/см}^3$. Полученный раствор допускается хранить в плотно закрытой посуде в холодильнике в течение 3 мес.

Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией $0,100\text{ мг/см}^3$ отбирают пипеткой с одной отметкой $5,0\text{ см}^3$ раствора с массовой концентрацией $1,00\text{ мг/см}^3$ и помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см^3 . Доводят объем в колбе до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают. При хранении в плотно закрытой посуде в холодильнике раствор устойчив не более 1 мес.

11.4.9.5.2. При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованные смеси углеводов (гексадекана, изооктана, бензола). Методика приготовления аттестованных смесей приведена в приложении Д.

11.4.9.6. Установление градуировочной зависимости

Для приготовления градуировочных образцов градуированными пипетками вместимостью 1 и 5 см^3 и пипеткой с одной отметкой вместимостью 10 см^3 отбирают 0,25; 0,50; 1,0; 2,5; 5,0; 10; 15 см^3 градуировочного раствора с концентрацией $0,100\text{ мг/см}^3$ и переносят в мерные колбы вместимостью 25 см^3 . Доводят объем в колбе до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают. Массовая концентрация углеводов в полученных образцах составляет 0,0010; 0,0020; 0,0040; 0,010; 0,020; 0,040; $0,060\text{ мг/см}^3$. В качестве последнего градуировочного образца используют градуировочный раствор с концентрацией $0,100\text{ мг/см}^3$.

Установление градуировочной зависимости (градуировку измерительного прибора) осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации применяемого ИК-фотометра с использованием одного или нескольких градуировочных образцов, приготовление которых описано выше.

Установление градуировочной зависимости проводят при замене измерительного прибора либо при использовании новой партии четыреххлористого углерода.

11.4.9.7. Контроль стабильности градуировочной характеристики

См. 2.5.3 и таблицу 11.4.

Таблица 11.4

**Допускаемые расхождения между измеренным и приписанным значениями
массовой концентрации нефтепродуктов в образцах**

Массовая концентрация нефтепродуктов в образце C , мг/см ³	0,0010	0,0020	0,0040	0,010	0,020	0,040	0,060	0,100
Допускаемое расхождение d , мг/см ³	0,0004	0,0004	0,0006	0,0011	0,0019	0,0035	0,0051	0,0083

11.4.10. Выполнение измерений

11.4.10.1. Холостое измерение

500-1000 см³ очищенной дистиллированной воды (см. 11.4.9.1.5) помещают в делительную воронку и обрабатывают ее, как описано в 11.4.10.2-11.4.10.4, одновременно с анализом проб воды. Результат холостого измерения вычитают из результата анализа пробы. Если при измерении анализируемой пробы проводилось разбавление элюата, то аналогичным образом разбавляют холостую пробу и проводят ее повторное измерение.

При высокой величине холостого измерения (более 0,040 мг/дм³ нефтепродуктов) повторно проверяют на чистоту используемые реактивы и материалы и, в случае необходимости, находят и устраняют причину загрязнения.

11.4.10.2. Экстракция

Пробу воды из транспортной склянки целиком переносят в делительную воронку (не допускается отбор аликвоты пробы из склянки!). В склянку приливают четыреххлористый углерод с таким расчетом, чтобы его объем вместе с использованным для консервации пробы составил 15 см³. Тщательно ополаскивают четыреххлористым углеродом стенки склянки, в которой находилась проба, и переносят его в делительную воронку. Выполняют экстракцию, энергично встряхивая воронку в течение 3 мин. После расслоения фаз нижний слой (четыреххлористый углерод) сливают в колбу с притертой пробкой вместимостью 50 см³. Затем добавляют в делительную воронку еще 5 см³ четыреххлористого углерода и выполняют повторную экстракцию. Экстракты объединяют и подвергают обработке, как описано в

11.4.10.3, или оставляют на хранение в темном месте. После отделения экстракта измеряют объем пробы воды мерным цилиндром.

Допускается выполнять экстракцию нефтепродуктов в экстракторах, входящих в комплект анализаторов, в соответствии с инструкцией по их эксплуатации при условии сохранения соотношения объемов водной фазы и четыреххлористого углерода, приведенных выше.

11.4.10.3. Очистка экстрактов

Экстракты обезживают сульфатом натрия, добавляя его в колбу небольшими порциями при перемешивании содержимого стеклянной палочкой или встряхиванием. Добавление сульфата натрия прекращают после полного исчезновения эмульсии.

Открывают кран колонки, подготовленной в соответствии с 11.4.9.3, и устанавливают скорость протекания четыреххлористого углерода около $1 \text{ см}^3/\text{мин}$. Когда уровень растворителя опустится до слоя сульфата натрия, переносят в нее обезжожженный экстракт порциями и пропускают его с той же скоростью.

Первые $3\text{--}4 \text{ см}^3$ элюата (мертвый объем колонки) собирают отдельно в градуированную пробирку вместимостью 10 см^3 , а основную порцию – в градуированную пробирку с пришлифованной пробкой вместимостью 25 см^3 . Сульфат натрия и стенки колбы, в которой проводилась осушка экстракта, промывают первыми $3\text{--}4 \text{ см}^3$ элюата и после того, как уровень экстракта в колонке опустится до слоя сульфата натрия, переносят промывную порцию четыреххлористого углерода в колонку. Повторяют промывание колбы еще 1-2 раза (в зависимости от количества использованного для осушки сульфата натрия) порциями по $2\text{--}2,5 \text{ см}^3$ чистого четыреххлористого углерода и пропускают смывы через колонку, собирая их в ту же пробирку вместимостью 25 см^3 . Измеряют объем собранного элюата, закрывают пробирку пробкой и перемешивают. Общий объем элюата не должен превышать 25 см^3 . При очистке экстракта необходимо следить, чтобы уровень четыреххлористого углерода в колонке не опускался ниже поверхности сульфата натрия.

Предварительно через одну из колонок пропускают 25 см^3 четыреххлористого углерода, который в дальнейшем используют в качестве раствора сравнения при измерении концентрации нефтепродуктов в элюатах (см.11.4.10.4).

Оксид алюминия в колонке используют один раз.

11.4.10.4. Измерение

Перед выполнением измерений на ИК-фотометре необходимо промыть кювету несколько раз четыреххлористым углеродом. Промывание продолжают до тех пор, пока показания прибора перестанут уменьшаться.

Помещают элюат в чистую кювету ИК-фотометра и производят измерение концентрации нефтепродуктов в соответствии с руководством по эксплуатации конкретного прибора.

Если оптическая плотность элюата и соответственно концентрация нефтепродуктов в нем выходит за пределы диапазона, в котором проводилась градуировка, разбавляют элюат и повторяют измерение. Разбавление элюатов следует проводить таким образом, чтобы концентрация нефтепродуктов после разбавления находилась в пределах 0,05-0,1 мг/см³.

11.4.11. Вычисление и оформление результатов измерений

11.4.11.1. Массовую концентрацию нефтепродуктов в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, находят по формуле

$$X = \frac{C \cdot V_1}{V} \cdot \eta, \quad (11.3)$$

где C – концентрация нефтепродуктов в элюате, найденная по показаниям прибора или градуировочной зависимости, мг/см³;

V_1 – объем элюата, см³;

V – объем пробы воды, дм³;

η – степень разбавления элюата; если разбавление не проводилось, $\eta = 1$.

11.4.11.2. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \text{ (} P = 0,95 \text{)}, \quad (11.4)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности измерений для данной массовой концентрации нефтепродуктов (таблица 11.3).

11.4.11.3. См. 2.4.2.2.2.

11.4.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

11.4.12.1. Общие положения

11.4.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

11.4.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

11.4.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5.

11.4.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

11.5. РД 52.24.440. Сумма массовых концентраций 4-7-ядерных полициклических ароматических углеводородов в водах. Методика выполнения измерений люминесцентным методом с использованием тонкослойной хроматографии

11.5.1. Область применения

11.5.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) суммы массовых концентраций 4-7 ядерных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 30 до 300 нг/дм³ в пересчете на 3,4-бензпирен люминесцентным методом. Допускается анализ проб воды с массовой концентрацией ПАУ превышающей 300 нг/дм³ при соответствующем разбавлении элюата или использовании уменьшенной аликвоты пробы.

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

11.5.2. Приписанные характеристики погрешности измерений

11.5.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 11.5.

Таблица 11.5

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации ПАУ X , нг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_R , нг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , нг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, нг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, нг/дм ³
От 30 до 120 включ.	$3+0,067 \cdot X$	$3+0,067 \cdot X$	10	$6+0,17 \cdot X$
Св. 120 до 180 включ.	$3+0,067 \cdot X$	$3+0,067 \cdot X$	15	$6+0,17 \cdot X$
Св. 180 до 300 включ.	$3+0,067 \cdot X$	$3+0,067 \cdot X$	$-64+0,43 \cdot X$	$-49+0,48 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией ПАУ свыше 300 нг/дм³ при разбавлении элюата или уменьшении объема анализируемой пробы погрешность измерения не превышает величины, рассчитанной по зависимости, приведенной в таблице 11.5.

Предел обнаружения ПАУ люминесцентным методом 20 нг/дм³.

11.5.2.2. См. 4.2.2.2.2.

11.5.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

11.5.3.1. Средства измерений, вспомогательное оборудование

11.5.3.1.1. Флюориметр лабораторный «Квант-5», «Квант-7», «Флюорат-02» или другой с аналогичными характеристиками.

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

11.5.3.1.3. Государственный стандартный образец раствора 3,4-бензпирена (бенз(а)пирена) с массовой концентрацией 100 мкг/см³ ГСО 7515-98 (далее – ГСО).

11.5.3.1.4. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 7шт.; 50 см³ – 2шт.; 100 см³ – 2 шт.

11.5.3.1.5. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 0,5 см³ – 1 шт.; 1 см³ – 2 шт.; 2 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 3 шт.

11.5.3.1.6. Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см³ – 1 шт.

11.5.3.1.7. Цилиндры мерные исполнения 1, 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

11.5.3.1.8. Пробирки градуированные исполнения 2, ХС, с притертыми пробками по ГОСТ 1770-74 вместимостью 5-10 см³ – 10 шт.

11.5.3.1.9. Колбы типа Кн исполнения 1, со взаимозаменяемым конусом 14/23, ТС, с притертыми стеклянными пробками по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 4 шт.; 250 см³ – 2 шт.

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

11.5.3.1.11. Стаканы, тип Н исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 5-10 см³ – 6 шт.; 50 см³ – 6 шт.

11.5.3.1.12. Воронки делительные ВД исполнения 1, 3, ХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1 дм³ – 4 шт.

11.5.3.1.13. Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром 25-36 мм – 10 шт.

11.5.3.1.14. Осветитель ртутно-кварцевый с лампой ПРК или СВД-120 и светофильтром УФС-6.

11.5.3.1.15. Приспособление для нанесения незакрепленного тонкого слоя оксида алюминия (рисунок 11.1).

11.5.3.1.16. Камера для хроматографирования или сосуда прямоугольной формы с размерами стенок длиной от 21см до 24 см, шириной от 19 см до 21 см, и высотой стенок от 6 см до 10 см, с притертой крышкой.

11.5.3.1.17. Пластинки стеклянные размером 2 x 18 см – 4 шт.

11.5.3.1.18. Капилляры стеклянные с внутренним диаметром 0,2-0,3 мм – 6 шт.

11.5.3.1.19. Стеклянные палочки длиной 12-15 см – 6 шт.

11.5.3.1.20. Чашка фарфоровая по ГОСТ 9147-80 вместимостью 100-150 см³ – 1шт.

11.5.3.1.21. Установка из стекла для перегонки растворителей (круглодонная колба типа К-1 со взаимозаменяемым конусом 29/32, ТС вместимостью 1 дм³, елочный дефлегматор длиной не менее 350 мм со взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1, аллонж АИ-14/23) по ГОСТ 25336-82, термометр лабораторный по ГОСТ 29224-91 с диапазоном от 0 °С до 100 °С.

11.5.3.1.22. Сито с диаметром отверстий 0,1 мм.

11.5.3.1.23. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 250 мм по ГОСТ 25336-82.

11.5.3.1.24. Флаконы стеклянные с притертыми пробками для хранения растворов и экстрактов вместимостью 50 см³ и 100 см³.

11.5.3.1.25. Посуда стеклянная с притертыми или корковыми, или пластиковыми пробками, обернутыми алюминиевой фольгой и двойным слоем тефлоновой пленки для хранения проб вместимостью 1 дм³.

11.5.3.1.26. Скрылки темного стекла для хранения растворителей вместимостью 1 дм³.

11.5.3.1.27. Скальпель.

11.5.3.1.28. Шпатель металлический.

11.5.3.1.29. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

11.5.3.1.30. Печь муфельная по ТУ 79 РСФСР 337-82 с регулируемым нагревом.

11.5.3.1.31. Электроплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

11.5.3.1.32. Холодильник бытовой.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 11.5.3.1.

11.5.3.2. Реактивы и материалы

11.5.3.2.1. 3,4-Бензпирен (бенз(а)пирен), не менее 98 % основного вещества (при отсутствии ГСО).

11.5.3.2.2. Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74, х.ч., или ТУ 6-09-3219-84, ос.ч.

11.5.3.2.3. Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

11.5.3.2.4. н-Гексан по ТУ 6-09-06-657-75, х.ч.

11.5.3.2.5. Натрий серноокислый, безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.

11.5.3.2.6. Оксид алюминия для хроматографии по ТУ 6-09-3916-75 или оксид алюминия активный по ГОСТ 8136-85, ч.д.а.

11.5.3.2.7. Кислота уксусная, ледяная по ГОСТ 61-75, ч.д.а.

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

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

11.5.3.2.10. 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 11.5.3.2.

11.5.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации ПАУ люминесцентным методом основано на извлечении их и сопутствующих гидрофобных соединений из воды экстракцией н-гексаном, концентрировании экстракта и хроматографическом отделении ПАУ в тонком слое оксида алюминия в системе подвижных растворителей гексан – четыреххлористый углерод – ледяная уксусная кислота. ПАУ элюируют из соответствующей зоны оксида алюминия на пластинке и количественно определяют по интенсивности люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 390 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{люм}} = 480 \text{ нм}$).

Мешающее влияние соэкстрагирующихся компонентов устраняется в ходе хроматографического разделения экстракта пробы.

11.5.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

11.5.5.2. См. 6.6.3.5.2.

11.5.5.3. См. 4.2.2.5.3.

11.5.5.4. См. 6.2.3.5.5.

11.5.5.5. Сливы растворителей (н-гексана, хлороформа и четыреххлористого углерода), а также неиспользованные растворы ПАУ

запрещается выливать в канализацию. Их собирают в специальную тару и утилизируют в соответствии с действующими правилами.

11.5.5.6. 3,4-Бензпирен относится к вредным веществам 1 класса опасности. К работе с ним допускаются лица, прошедшие специальный инструктаж согласно ГОСТ 12.0.004.

11.5.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием, освоившие методику.

11.5.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

11.5.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. При отборе должен быть исключен захват поверхностной пленки воды. Пробы помещают в стеклянную посуду, которая закрывается притертыми или корковыми или пластиковыми (не резиновыми!) пробками, обернутыми алюминиевой фольгой и двойным слоем тефлоновой пленки. Объем отбираемой пробы должен быть от 0,8 до 1,0 дм³. При отборе заведомо загрязненных проб допускается отбор пробы объемом 0,5 дм³. Экстракция проб должна быть выполнена в течение 1 сут. после отбора. Если это невозможно, пробы консервируют, добавляя 5 см³ н-гексана. Если предполагается проводить одновременное определение ПАУ и нефтяных компонентов, то для консервации проб следует добавлять не н-гексан, а хлороформ или четыреххлористый углерод в таком же количестве.

Хранят законсервированные пробы в холодильнике не более 2 недель, экстракты в хорошо закрытой посуде – до 1 месяца.

11.5.9. Подготовка к выполнению измерений

11.5.9.1. Приготовление растворов и реактивов

11.5.9.1.1. Оксид алюминия

Оксид алюминия просеивают через сито 0,1 мм, используют мелкую фракцию. Перед употреблением оксид алюминия прокаливают при 600 °С в течение 4 ч. Хранят в эксикаторе в колбе с притертой пробкой 1 мес.

11.5.9.1.2. Углерод четыреххлористый

Проверяют чистоту каждой партии растворителя, выполняя измерение концентрации соединений, люминесцирующих в УФ-свете (см.11.5.10.4), используя для сравнения очищенный четыреххлористый углерод. Если концентрация этих соединений превышает 3 нг/см³, четыреххлористый углерод перегоняют, отбирая фракцию с $t_{\text{кип}} = 76,7\text{-}76,8$ °С. Хранят в склянке из темного стекла до повышения значения холостого опыта.

11.5.9.1.3. Хлороформ

Проверяют чистоту каждой партии хлороформа, выполняя измерение концентрации соединений, люминесцирующих в УФ-свете, в соответствии с 11.5.10.4. Если концентрация этих соединений превышает 3 нг/см³, выполняют перегонку хлороформа, отбирая фракцию с $t_{\text{кип}} = 61,2$ °С. Хранят в склянке из темного стекла в темном месте не более 1 мес.

11.5.9.1.4. н-Гексан

Проверяют каждую партию н-гексана, выполняя измерение концентрации соединений, люминесцирующих в УФ-свете, в соответствии с 11.5.10.4. При недостаточной чистоте (концентрация люминесцирующих соединений более 3 нг/см³) н-гексан перегоняют, отбирая фракцию с $t_{\text{кип}} = 68,8\text{-}68,9$ °С.

Примечание — Если не удастся очистить н-гексан указанным способом, следует приобрести гексан ос.ч. после криоочистки.

11.5.9.1.5. Сульфат натрия (безводный)

Для удаления органических примесей сульфат натрия прокаливают при 400 °С в течение 8 ч. Хранят в эксикаторе 1 мес.

11.5.9.1.6. Дистиллированная вода, очищенная н-гексаном

Дистиллированную воду экстрагируют в делительной воронке н-гексаном из расчета 20 см³ растворителя на 1 дм³ воды. После расслоения фаз гексан отбрасывают в специальную емкость для слива, а дистиллированную воду выливают в чистую склянку. Используется только свежеочищенная дистиллированная вода.

11.5.9.2. Подготовка посуды

При выполнении измерений чувствительным люминесцентным методом существенные погрешности часто возникают из-за использо-

вания недостаточно чистой посуды при приготовлении растворов и выполнении измерений массовой концентрации ПАУ в пробах воды. Для очистки посуду промывают концентрированной серной кислотой, затем отмывают водопроводной водой и ополаскивают дистиллированной водой. Серную кислоту используют многократно. Для проверки чистоты посуды на присутствие люминесцирующих примесей ее ополаскивают небольшими порциями н-гексана (5-10 см³) и измеряют люминесценцию смыва. Концентрация люминесцирующих примесей должна быть менее 3 нг/см³.

11.5.9.3. Подготовка хроматографической пластинки

На чисто вымытую стеклянную пластинку насыпают немного оксида алюминия и с помощью специального приспособления – валика (рис. 11.1) – наносят 6 полос шириной 10 мм. Толщина слоя оксида алюминия должна составлять 1 мм. Избыток оксида алюминия между полосами и по краям пластинки счищают скальпелем.

11.5.9.4. Подготовка подвижной фазы

В мерный цилиндр с притертой пробкой вместимостью 50 см³ добавляют 35 см³ гексана, 15 см³ четыреххлористого углерода, 1 см³ ледяной уксусной кислоты и перемешивают. Смесь готовят перед использованием.

11.5.9.5. Подготовка флюориметра

Включение и вывод прибора на режим осуществляют в соответствии с руководством по его эксплуатации.

11.5.9.6. Приготовление градуировочных растворов ПАУ

11.5.9.6.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО состава раствора 3,4-бензпирена с концентрацией 100 мкг/см³.

Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку. Отбирают 1,5 см³ образца с помощью чистой сухой пипетки вместимостью 2 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³. Доводят объем в колбе до метки н-гексаном и перемешивают. Массовая концентрация 3,4-бензпирена в градуировочном растворе № 1 составляет 6,0 мкг/см³. При хранении в плотно закрытой посуде в холодильнике раствор устойчив не менее 3 мес.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 отбирают 2,5 см³ градуировочного раствора № 1 с помощью чистой сухой пи-

петки вместимостью 5 см³ и переносят его в мерную колбу вместимостью 50 см³. Доводят объем в колбе до метки н-гексаном и перемешивают. Массовая концентрация 3,4-бенз(а)пирена в градуировочном растворе № 2 составляет 300 нг/см³. При хранении в плотно закрытой посуде в холодильнике раствор устойчив не менее 1 мес.

Если концентрация 3,4-бензпирена в ГСО не равна точно 100 мкг/см³, рассчитывают массовую концентрацию 3,4-бенз(а)пирена в градуировочном растворе соответственно концентрации конкретного экземпляра ГСО.

11.5.9.6.2. При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор ПАУ, приготовленный из 3,4-бензпирена. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении Д.

11.5.9.7. Установление градуировочной зависимости

Отбирают последовательно 0; 0,50; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ градуировочного раствора № 2 с концентрацией 3,4-бенз(а)пирена 300 нг/см³ с помощью чистой сухой пипетки вместимостью 5 см³ и переносят в мерные колбы вместимостью 25 см³. Растворяют в 10 см³ н-гексана, доводят объемы в колбах до метки н-гексаном и перемешивают. Массовые концентрации ПАУ в полученных градуировочных образцах равны соответственно 0; 6,0; 12; 24; 36; 48; 60 нг/см³.

Заполняют кювету флюориметра каждым из градуировочных образцов и измеряют интенсивность его люминесценции. При работе на приборе «Флюорат – 02» используются следующие светофильтры: в канале возбуждения № 13, в канале регистрации – № 15. При работе на приборе типа «Квант-5» устанавливаются светофильтры: в канал возбуждения – УФС-6, в канал регистрации – ЖС11+СЗС8. За результат принимают среднее из трех измерений для каждого образца.

Если необходимо, рассчитывают градуировочную зависимость интенсивности люминесценции от массовой концентрации ПАУ, нг/см³, методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают не реже 1 раза в квартал, а также при замене флюориметра.

11.5.9.8. Контроль стабильности градуировочной характеристики

См. 2.5.3 и таблицу 11.6.

Допускаемые расхождения между измеренным и приписанным значениями массовой концентрации ПАУ в образцах

Приписанные значения массовой концентрации ПАУ в образцах C , нг/см ³	6,0	12	24	36	48	60
Допускаемое расхождение d , нг/см ³	1,0	1,5	2,2	3,0	3,8	4,6

11.5.10. Выполнение измерений

11.5.10.1. Холостое измерение

От 800 до 1000 см³ очищенной дистиллированной воды (см. 11.5.9.1.6) помещают в делительную воронку и обрабатывают ее, как описано в 11.5.10.2-11.5.10.4, одновременно с анализом проб воды. Результат холостого измерения вычитают из результата анализа пробы. Если при измерении анализируемой пробы проводилось разбавление элюата, то аналогичным образом разбавляют холостую пробу и проводят ее повторное измерение.

При высокой величине холостого измерения (более 15 нг/дм³ ПАУ) повторно проверяют на чистоту используемые реактивы и материалы и, в случае необходимости, находят и устраняют причину загрязнения.

11.5.10.2. Экстракция

Пробу воды из транспортной склянки целиком переносят в делительную воронку (не допускается отбор аликвоты пробы из склянки!). В склянку приливают н-гексан с таким расчетом, чтобы его объем вместе с использованным для консервации пробы составил 15 см³. Тщательно ополаскивают гексаном стенки склянки, в которой находилась проба, и переносят его в делительную воронку. Выполняют экстракцию, энергично встряхивая воронку в течение 3 мин. После расслоения фаз нижний слой (вода) сливают обратно в транспортную склянку, а экстракт – в колбу с притертой пробкой вместимостью 50 см³. Затем вновь переносят пробу воды в делительную воронку, ополаскивают склянку 15 см³ н-гексана, переносят последний в делительную воронку и выполняют повторную экстракцию. Экстракты объединяют и подвергают обработке, как описано в 11.5.10.3, или оставляют на хранение в темном месте. После отделения экстракта измеряют объем пробы воды мерным цилиндром.

При необходимости одновременного с ПАУ определения нефтяных компонентов пробу воды экстрагируют дважды по 15 см³ хлоро-

форма или четыреххлористого углерода. В этом случае сливают нижний слой (экстракт), не удаляя пробу воды из делительной воронки.

11.5.10.3. Выделение ПАУ с помощью тонкослойной хроматографии

Экстракты обезвоживают сульфатом натрия, добавляя его в колбу небольшими порциями при перемешивании содержимого стеклянной палочкой или встряхиванием. Добавление сульфата натрия прекращают после полного исчезновения эмульсии.

Обезвоженный экстракт переносят в стакан вместимостью 50 см³, ополаскивают стенки колбы с сульфатом натрия небольшими порциями растворителя, которые присоединяют к основной порции экстракта. Экстракт оставляют в вытяжном шкафу при комнатной температуре для упаривания. После уменьшения объема экстракта примерно до 2 см³ количественно переносят его в стаканчик вместимостью 5-10 см³, обмывая стенки н-гексаном, и оставляют до полного упаривания. Остаток растворяют в 0,2 см³ н-гексана, ополаскивая им стенки стаканчика.

При одновременном определении нефтяных компонентов остаток растворяют аналогичным образом в 0,2 см³ хлороформа или четыреххлористого углерода.

Подвижную фазу, подготовленную в соответствии с 11.5.9.4, наливают в хроматографическую камеру и оставляют не менее, чем на 10 мин до начала хроматографирования для насыщения камеры парами подвижной фазы.

Сконцентрированную пробу с помощью капилляра малыми порциями (0,01-0,02 см³) наносят на полосу с оксидом алюминия на расстоянии 6-7 мм от края хроматографической пластинки в виде пятна диаметром не более 2 мм. Пластинку помещают в хроматографическую камеру под углом приблизительно 20°.

Через 3-5 мин, когда фронт подвижной фазы достигнет верхнего края оксида алюминия, пластинку вынимают и после испарения растворителя (через 5-10 мин) облучают ультрафиолетовым светом (не более 10 с!), отмечая скальпелем хроматографическую зону ПАУ ($R_f = 0,7-0,8$), интенсивно люминесцирующую голубым или сине-зеленым цветом.

Отмеченный участок оксида алюминия с помощью скальпеля счищают в воронку с бумажным фильтром и элюируют ПАУ тремя небольшими (по 1,4-1,6 см³) порциями н-гексана в пробирку с при-

тертой пробкой. Окончательный объем элюата в пробирке доводят н-гексаном до 5 см³.

11.5.10.4. Измерение

Элюат ПАУ помещают в кювету флюориметра и измеряют интенсивность его люминесценции, используя на флюориметре «Квант» в канале возбуждения светофильтр УФС-6 с максимумом пропускания в диапазоне 300-400 нм и в канале регистрации светофильтры ЖС11+СЗС8 с максимумом пропускания в диапазоне 430-480 нм. При работе на приборе «Флюорат – 02» в канале возбуждения используется светофильтр № 13, в канале регистрации – № 15. Концентрацию ПАУ в элюате находят по градуировочной зависимости.

Если интенсивность люминесценции элюата и соответственно концентрация ПАУ в нем превышают интенсивность люминесценции, соответствующую верхней точке градуировочной зависимости, элюат разбавляют таким образом, чтобы после разбавления концентрация ПАУ в растворе находилась в пределах от 100 до 300 нг/дм³, и повторяют измерение.

Если в растворе, полученном после элюирования из пятна, интенсивно люминесцирующего при облучении УФ-светом (см.11.5.10.3), рассчитанная концентрация ПАУ получается низкой, следует проверить возможность тушения люминесценции из-за слишком высокой концентрации ПАУ. Для этого следует разбавить элюат в 2-4 раза и снова провести измерение. Если при этом концентрация ПАУ уменьшается соответственно степени разбавления, за результат принимают первую величину. При увеличении концентрации или уменьшении, но не соразмерно степени разбавления, проводят разбавление элюата и повторное измерение до тех пор, пока уменьшение концентрации ПАУ при очередном разбавлении будет соответствовать степени разбавления. За результат при этом принимают концентрацию ПАУ, полученную при предпоследнем разбавлении.

11.5.11. Вычисление и оформление результатов измерений

11.5.11.1. Массовую концентрацию ПАУ в анализируемой воде и холостой пробе X, нг/дм³, находят по формуле

$$X = \frac{C \cdot V_1 \cdot 1,25}{V} \cdot \eta, \quad (11.5)$$

где C – концентрация ПАУ в элюате, найденная по градуировочной зависимости, нг/см^3 ;

V_1 – объем элюата, см^3 ;

V – объем пробы воды, дм^3 ;

η – степень разбавления элюата; если разбавление не проводилось, $\eta = 1$;

1,25 – коэффициент, учитывающий потери ПАУ при анализе.

11.5.11.2. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ нг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (11.6)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности измерений для данной массовой концентрации ПАУ (таблица 11.5).

11.5.11.3. См. 2.4.2.2.2.

11.5.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

11.5.12.1. Общие положения

11.5.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

11.5.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

11.5.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5.

11.5.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

12. Фенолы

12.1. Общая характеристика

Фенолы – общий термин для обозначения производных ароматических углеводов с одной или несколькими гидроксильными группами. Группа моногидроксипроизводных бензола, объединяемая термином "летучие фенолы", включает в себя ряд соединений, перегоняющихся с водяным паром. Обычно к ним относят собственно фенол, метилфенолы (крезолы), диметилфенолы (ксиленолы), этилфенолы, гваякол, моноклорфенолы и некоторые другие производные фенола с небольшими алкильными радикалами или другими заместителями. В том случае, когда летучие фенолы определяют фотометрическим методом, выражая результат анализа в пересчете на собственно фенол, полученную величину согласно стандарту ИСО 6439 обозначают также термином «фенольный индекс». Производные фенола, имеющие в пара-положении такие заместители как алкильные, арильные или нитрогруппы, не вступают в реакцию с 4-аминоантипирином, поэтому даже при высокой концентрации их в воде они не будут определяться в составе летучих фенолов, определяемых фотометрическим методом (фенольного индекса). Моногидроксипроизводные бензола также называют одноатомными фенолами; к двухатомным и трехатомным фенолам относятся соединения, имеющие, соответственно, две или три гидроксигруппы, непосредственно соединенные с ароматическим кольцом (пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол). Гидроксипроизводные нафталина также называют нафтолами.

Фенолы в незначительном количестве могут образовываться в природных водах в результате естественных процессов метаболизма водных организмов, при биохимическом распаде и трансформации органических веществ, в том числе высокомолекулярных веществ природного происхождения – гуминовых и фульвокислот, лигнина. При отмирании некоторых видов растений и водорослей содержащиеся в них прижизненно клеточные фенолы также могут поступать в воду, особенно в период цветения. Содержание фенолов в незагрязненных поверхностных водах, как правило, не превышает $0,3 \text{ мкг/дм}^3$ [53, 54]. Повышение содержания фенолов свидетельствует о загрязнении водного объекта.

Основными источниками антропогенного поступления фенолов в водные объекты являются сточные воды многих отраслей промышленности – химической, коксо- и нефтехимической, лесохимической, текстильной, целлюлозно-бумажной, лакокрасочной, производства пластмасс и др. [55].

Многие фенолы являются сырьем для получения физиологически активных веществ – бактерицидов, инсектицидов, фунгицидов. Физиологическая активность фенолов возрастает при введении в ароматический радикал различных заместителей, например, галогена, нитрогрупп или алкильного остатка. В сельском хозяйстве активно используются ядохимикаты (пестициды) на основе нитрофенолов, крезолов и хлорфенолов. Производные фенола используются в качестве антисептиков для неметаллических материалов и дезинфекционных средств для обработки древесины.

Фенолы являются слабыми кислотами, в водах они могут находиться в растворенном состоянии как в виде фенолятов, так и свободных фенолов.

Фенолы являются неустойчивыми веществами, они сравнительно легко окисляются химическим путем и подвергаются биохимической деградации. Вследствие этого даже в загрязненных водах в существенных концентрациях они могут наблюдаться лишь при дефиците кислорода, при низких температурах, а также при отсутствии фенолразрушающих бактерий либо условий для их жизнедеятельности. Одним из наименее устойчивых одноатомных фенолов является сам фенол, большинство его производных более устойчивы.

Попадание фенолов в природные воды оказывает неблагоприятное воздействие на гидрохимический режим водного объекта – уменьшается содержание кислорода, увеличивается цветность, окисляемость; в результате химической и биохимической деструкции фенолов могут образоваться соединения более токсичные, чем сами фенолы. Фенолы опасны для гидробионтов. При большой концентрации они проявляют токсическое действие. Систематическое загрязнение воды фенолами даже при низких концентрациях приводит к появлению у рыб характерного фенольного привкуса, вследствие чего они теряют потребительскую ценность [56]. При использовании воды, загрязненной фенолами, для получения питьевой воды с применением хлорирования могут образоваться хлорпроизводные фенола, обладающие характерным «аптечным» запахом и неприятным привкусом даже при очень низких концентрациях (1 мкг/дм^3), поэтому содержание фенола и его производных в природных водах нормируют. ПДК

для индивидуальных фенолов приведены в таблице 12.1 [10, 28]. Для суммы летучих фенолов, выраженной в пересчете на фенол (фенольного индекса), для водных объектов хозяйственно-питьевого водопользования при условии применения хлора для обеззараживания воды в процессе ее очистки и при определении условий сброса сточных вод, подвергающихся обеззараживанию хлором, установлена ПДК 0,001 мг/дм³. В других случаях допускается присутствие летучих фенолов в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно бытового водопользования в концентрации 0,1 мг/ дм³, однако согласно [57] при оценке загрязнения природных вод фенолами во всех случаях в качестве ПДК рекомендовано использовать величину 0,001 мг/дм³.

Таблица 12.1

ПДК фенола и его производных в природных водах

Вещество	ПДК в воде водных объектов, мг/дм ³ [10, 28]	
	Рыбохозяйственного назначения	Хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования
Фенол (гидроксibenзол)	0,001	0,001*(0,1)
2-метилфенол	0,003	-
3-метилфенол	-	0,004
4-метилфенол	-	0,004
3,5-диметилфенол	0,01	0,25
2-пропилфенол	-	0,01
4-пропилфенол	-	0,01
2-хлорфенол	0,0001	0,001

2,4-дихлорфенол	0,0001	-
2,4,6-трихлорфенол	0,0001	0,004
Пентахлорфенол	0,0005**	0,01

* при условии применения хлора для обеззараживания на станциях водоподготовки (водоочистки)

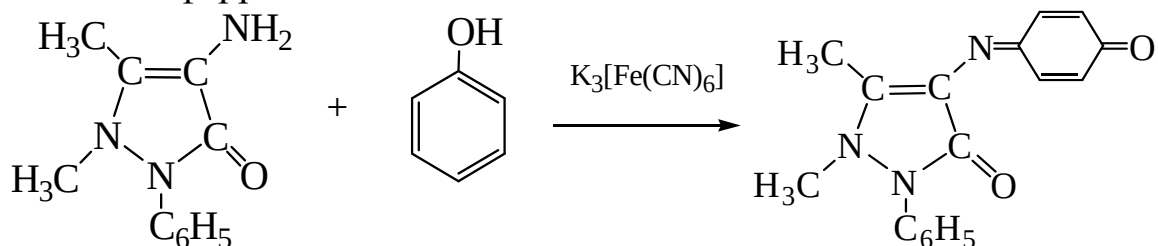
** для пентахлорфенолята натрия

12.2. Методы определения

Для оценки загрязнения природных и сточных вод соединениями, относящимися к группе фенолов, используется два подхода. Первый включает такую характеристику, как "сумма летучих с паром фенолов" или "фенольный индекс", другой основан на оценке содержания каждого индивидуального фенола. Очевидно, что второй подход является более корректным, поскольку опасность различных производных фенола для человека и окружающей природной среды весьма различна.

Для определения индивидуальных фенолов используются преимущественно разные варианты газовой или жидкостной хроматографии, которые доступны пока не всем лабораториям, осуществляющим анализ вод, а иногда и экономически нецелесообразны. Поэтому в настоящее время определение суммарного содержания летучих фенолов сохраняет свою актуальность, хотя показатель этот является достаточно неопределённым и малоинформативным.

В качестве реагентов для фотометрического определения летучих фенолов наиболее часто используются реагенты антипиринового ряда в присутствии окислителя. Ранее для этой цели использовали диметиламиноантипирин (пирамидон) в присутствии персульфата аммония, сейчас чаще используют 4-аминоантипирин в присутствии гексацианоферрата калия:



В результате реакции образуются соединения, имеющие преимущественно оранжево-розовую окраску в водном растворе и желто-оранжевую в экстракте. Несмотря на то, что реакция с диметиламиноантипирином и персульфатом аммония несколько более чувствительна, результаты определения характеризуются худшей воспроизводимостью, чем при использовании 4-аминоантипирина и гексацианоферрата калия, поэтому последние реагенты являются предпочтительными.

Интенсивность окраски соединений, образуемых фенолами с хромогенными реагентами, для различных фенолов значительно отличается, а при наличии некоторых заместителей в пара-положении (алкила, арила, нитрогруппы, карбоксила) окрашенный комплекс не образуется вовсе. Поскольку общепринятым стандартом для установления градуировочных зависимостей при определении летучих фенолов является собственно фенол (карболовая кислота), очевидно, что результат определения будет зависеть как от концентрации конкретных фенолов, так и их соотношения в анализируемой пробе. В таблице 12.2 показано, каков будет результат анализа пробы (без отгонки), если в ней присутствует лишь один из производных фенола в концентрации 10 мкг/дм³.

Таблица 12.2

Зависимость результата определения фенолов в водном растворе фотометрическим методом с 4-аминоантипирином от природы введенного фенола (введено 10 мкг каждого соединения)

Соединение	Найдено, мкг	Соединение	Найдено, мкг
Фенол	10	2,3,5-триметилфенол	1,0
2-метилфенол	6,2	β-нафтол	0,5
3-метилфенол	5,6	4-хлорфенол	4,0
4-метилфенол	Не обнаружено	2-бромфенол	4,8
2-этилфенол	3,8	2,4-дихлорфенол	2,4
4-этилфенол	Не обнаружено	3,4-дихлорфенол	1,1

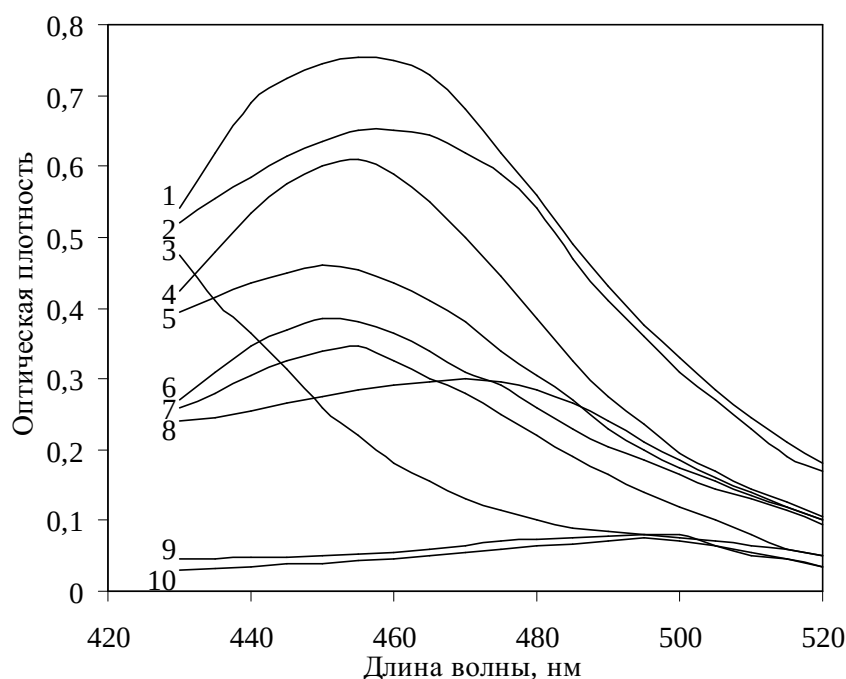
2,4- диметилфенол	Не обнаружено	Гваякол (2- метоксифенол)	5,9
2,5- диметилфенол	3,0	Резорцин	1,9
3,5- диметилфенол	1,9	Пирокатехин	0,8
2- изопропилфенол	2,1	Гидрохинон	0,6

Поскольку концентрация фенолов в природных водах невелика, прямое определение фенолов фотометрическим методом обычно невозможно. Как правило, окрашенное соединение концентрируют экстракцией в органический растворитель. Устранение большей части мешающих влияний матрицы пробы и одновременно выделение группы летучих фенолов осуществляют предварительной отгонкой их с водяным паром. Серьёзным недостатком метода отгонки является его длительность (до нескольких часов), что не позволяет оперативно получать информацию о содержании фенолов и обрабатывать в короткий срок большое количество проб, что важно из-за неустойчивости фенолов. Кроме того, не исключено, что в результате довольно жёсткой обработки пробы (длительное кипячение в сильно-кислой среде) фенолы могут образовываться вследствие распада содержащихся в воде органических соединений, либо, напротив, окисляться, если параметры отгонки отличаются от оптимальных.

Для устранения этого недостатка в Гидрохимическом институте была разработана ускоренная экстракционная методика определения летучих фенолов (фенольного индекса) без отгонки. Суть разработки заключалась в выборе таких условий анализа, при которых состав фенолов, определяемых фотометрическим методом с отгонкой, был бы практически идентичен их составу, определяемому вновь разработанным экстракционным методом.

Учитывая, что с водяным паром отгоняются лишь одноатомные фенолы, а двух- и трехатомные не отгоняются, кроме того, довольно плохо отгоняются нафтолы, задача заключалась в том, чтобы при вы-

полнении процедуры анализа исключить указанные вещества, а также другие мешающие влияния. Это удалось достичь при использовании выделения фенолов экстракцией бутилацетатом из воды, последующей реэкстракции их раствором щелочи, образовании окрашенного соединения и экстракции последнего бутилацетатом. При этом не экстрагируются окрашенные соединения, образуемые многоатомными фенолами. Выполнение измерений при длине волны 470 - 490 нм позволяет практически отсечь нафтолы, максимум поглощения для которых находится в более коротковолновой области (рис. 12.1).



1 - фенол; 2 - 2-метилфенол; 3 - β -нафтол; 4 - гваякол; 5 - 4-хлорфенол; 6 - 2,5-диметилфенол; 7 - 2-этилфенол; 8 - 2,4-дихлорфенол; 9 - 2,4,6-трихлорфенол; 10 - 2,3,5-триметилфенол

Рис. 12.1. Спектры поглощения продуктов реакции фенолов с 4-аминоантипирином в бутилацетате

Наибольшие погрешности при использовании ускоренной экстракционной методики возникают за счёт соэкстракции окрашенных веществ. Для поверхностных вод это преимущественно гуминовые кислоты, а также нафтеносодержащие вещества, которые в больших концентрациях могут присутствовать в сточных водах нефтеперерабатывающих предприятий и в районах

нефтедобычи. Данные соединения имеют выраженную желто-коричневую окраску и по кислотно-основным свойствам близки к фенолам, вследствие чего не отделяются от последних при процедуре экстракции-реэкстракции. В значительной степени их влияние устраняется при экстракции продуктов реакции фенолов с 4-аминоантипирином бутилацетатом. Поскольку оптимальная среда для их образования щелочная (pH 10), переход в бутилацетат окрашенных соединений кислого характера, т.е. гуминовых и нафтеносодержащих кислот, затруднён. Из данных, приведённых в таблице 12.3, видно,

что предложенный приём позволяет в значительной степени устранить мешающее влияние этих веществ.

Хотя основная часть гуминовых и нафтенowych кислот устраняется при такой процедуре, все же при высокой концентрации заметное количество их переходит в экстракт, поэтому были проверены дополнительные операции по устранению этого влияния. Наиболее эффективным приёмом оказалось промывание первого бутилацетатного экстракта раствором карбоната натрия. При этом гуминовые кислоты практически полностью переходят в раствор карбоната, в то время как фенолы остаются в бутилацетате, откуда далее извлекаются раствором щелочи. Тем самым мешающее влияние гуминовых кислот полностью устраняется. Нафтенowe кислоты раствором карбоната натрия из бутилацетата реэкстрагируются гораздо хуже и устранить их мешающее влияние при концентрации более 1 мг/л не удаётся. В таких случаях целесообразно использовать метод с отгонкой (следует отметить, однако, что при очень высоком содержании нафтенowych кислот они также способны частично перегоняться с водяным паром).

Таблица 12.3

Систематическая погрешность, вызываемая гуминовыми и нафтенowymi кислотами, при определении фенола в водном растворе и экстракте

Концентрация гуминовых кислот, мг/дм ³	Погрешность опре- деления фенола, мкг/дм ³		Концентрация нафтенowych кислот, мг/дм ³	Погрешность оп- ределения фенола, мкг/дм ³	
	В вод- ном рас- творе	В экс- тракте		В вод- ном рас- творе	В экс- тракте
20	78	7,5	20	42	14
5	21	5,8	5	29	13
2	6,2	0	2	10	5

0,5	5	0	0,5	6,2	0

В настоящем Руководстве приводятся обе фотометрические методики определения летучих фенолов – после предварительной отгонки и ускоренная экстракционная. Градуировочные графики для определения фенолов по этим методикам приведены на рис. 12.2 и 12.3.

Наряду с фотометрическими методиками в последнее время используется флюориметрическая, основанная на измерении интенсивности флюоресценции самих фенолов [58]. Отделение летучих фенолов проводят отгонкой, концентрирование – экстракцией, затем фенолы реэкстрагируют в раствор щелочи. Однако результат флюориметрического определения не является, строго говоря, "фенольным индексом", поскольку чувствительность определения разных производных фенола различна при использовании фотометрического и флюориметрического методов. Например, производные, содержащие в пара-положении алкильные группы, не образуют окрашенных соединений, но определяются флюориметрическим методом. Так что в некоторых случаях могут наблюдаться существенные расхождения в результатах, полученных этими методами.

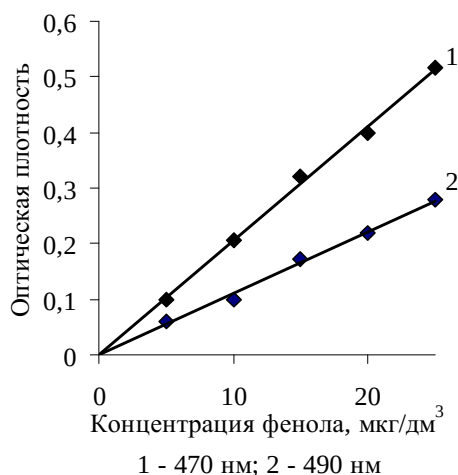


Рис. 12.2. Градуировочные зависимости для определения фенолов ускоренным экстракционно-фотометрическим методом

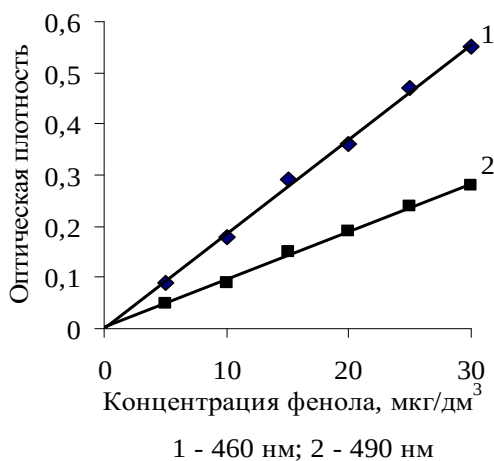


Рис. 12.3. Градуировочные зависимости для определения фенолов фотометрическим методом после отгонки

При определении индивидуальных фенолов хроматографическими методами требуется минимум 1000-кратное (а часто и более значительное) концентрирование пробы, что достигается использо-

ванием разных вариантов жидкостной или твердофазной экстракции с применением селективных сорбентов.

Поскольку фенолы являются полярными соединениями, при использовании газовой хроматографии более воспроизводимые результаты получаются при предварительном переводе фенолов в менее полярные производные, например эфиры. Лучшим дериватизирующим агентом для фенолов является уксусный ангидрид, который способен с большим или меньшим выходом ацилировать подавляющее большинство фенолов и в то же время давать минимум побочных продуктов. Методики газохроматографического определения фенола, алкилфенолов, моно- и полихлорфенолов будут приведены во второй части Руководства.

Фенолы являются весьма неустойчивыми соединениями, поэтому их необходимо определять как можно быстрее после отбора проб. Грубой ошибкой является консервирование проб гидроксидом натрия, которое широко практиковалось ранее. Такое консервирование приводит к появлению в пробе фенолов, причем тем большему, чем дольше хранилась проба. По-видимому, это связано с разложением высокомолекулярных веществ, в том числе и природного происхождения, под действием щелочи. Возможно такое разложение, но уже в результате биохимических процессов, происходит и в герметично закрытых (при дефиците кислорода) неконсервированных пробах.

Для проб, предназначенных для определения фенолов фотометрическим методом, приемлемого способа консервации не существует. При охлаждении пробы ее допустимо хранить лишь в течение суток. Однако если предполагается использовать определение методом газовой хроматографии, может использоваться консервант, состоящий из сульфита натрия, сульфата меди и серной кислоты. Такой консервант устраняет возможность химического окисления фенолов при хранении за счет присутствия сульфита натрия, а также подавляет деятельность микроорганизмов действием сульфата меди и серной кислоты. Пробы при этом можно хранить до двух недель. К сожалению, использовать такой консервант при фотометрическом определении невозможно, поскольку при определении с отгонкой мешает сульфит натрия, а при экстракционном – сульфат меди.

12.3. РД 52.24.488. Массовая концентрация летучих фенолов в водах. Методика выполнения измерений

экстракционно-фотометрическим методом после отгонки с паром

12.3.1. Область применения

12.3.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации летучих фенолов (в сумме) в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 2,0 до 30,0 мкг/дм³ в пересчете на фенол экстракционно-фотометрическим методом после отгонки с паром.

Допустимо выполнение измерений в пробах воды с массовой концентрацией летучих фенолов, превышающей 30,0 мкг/дм³, после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

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

12.3.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

12.3.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 12.4.

Таблица 12.4

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации фенолов X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
От 2,0 до 24,0 включ. Св. 24,0 до 30,0 включ.	$0,3+0,030 \cdot X$ 0,7	$0,4+0,043 \cdot X$ 0,9	$0,2+0,081 \cdot X$ 1,5	$0,6+0,15 \cdot X$ 2,3

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией летучих фенолов свыше 30 мкг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ –

погрешность измерения концентрации летучих фенолов в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

12.3.2.2. См. 4.2.2.2.2.

12.3.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

12.3.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

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

12.3.3.1.4. рН-метр или иономер любого типа с измерительным стеклянным и вспомогательным хлорсеребряным электродами.

12.3.3.1.5. Государственный стандартный образец состава раствора фенола в этаноле ГСО 7270-96 (далее – ГСО).

12.3.3.1.6. Термометры лабораторные по ГОСТ 29224-91 с взаимозаменяемым конусом 14/23 с диапазоном измеряемых температур до 100 °С и с взаимозаменяемым конусом 19/26 с диапазоном измеряемых температур до 200 °С и ценой деления не более 1 °С.

12.3.3.1.7. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 2 шт.

12.3.3.1.8. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или пробирки исполнения 2 с притертыми стеклянными пробками по ГОСТ 1770-74 вместимостью 25 см³ – 8-10 шт.

12.3.3.1.9. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 2 шт.; 2 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 5 шт.; 10 см³ – 2 шт.

12.3.3.1.10. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 5 см³ – 2 шт.

12.3.3.1.11. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см³ – 3 шт.; 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 3 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

12.3.3.1.12. Пробирка коническая (исполнения 1) по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 1 шт.

12.3.3.1.13. Воронки делительные ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1 дм³ – 5 шт.

12.3.3.1.14. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 3 шт.; 600 см³ – 2 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

12.3.3.1.15. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром: 25-36 мм – 4 шт.; 56 мм – 2 шт.

12.3.3.1.16. Установки для отгонки фенолов (колбы круглодонные К-1 или плоскодонные П-1, ТХС, со взаимозаменяемым конусом 29/32 вместимостью 1000 см³; колбы плоскодонные П-2 вместимостью 500 см³; переходы П1 исполнения 1 со взаимозаменяемыми конусами керна 29/32, муфты 14/23; каплеуловители типа КО-14/23 – 100, холодильник типа ХПТ исполнения 3) по ГОСТ 25336-82.

12.3.3.1.17. Колба круглодонная для перегонки КП исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см³ – 1 шт.

12.3.3.1.18. Стаканчики для взвешивания СВ-19/9, СВ-24/10, СВ-34/12, СН 45/13 по ГОСТ 25336-82.

12.3.3.1.19. Установка из термически стойкого стекла (ТС) для перегонки растворителей (колба круглодонная К-1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1 дм³, елочный дефлегматор длиной не менее 250 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка Н1-19/26-14/23-14/23, холодильник с прямой трубкой ХПТ-1 с взаимозаменяемыми конусами 14/23, аллонж АИ-14/23) по ГОСТ 25336-82.

12.3.3.1.20. Пробирки П1, диаметром 12 мм, высотой 60 мм и пробки резиновые 12,5 мм – 3-4 шт.

12.3.3.1.21. Палочки стеклянные длиной 15-18 см и 25-30 см.

12.3.3.1.22. Шпатели.

12.3.3.1.23. Слянки для хранения проб вместимостью 1 дм³ с заворачивающейся пробкой и полиэтиленовым вкладышем.

12.3.3.1.24. Слянки для хранения растворов и растворителей вместимостью 100 см³, 0,5 дм³, 1,0 дм³ из светлого и темного стекла.

12.3.3.1.25. Посуда полиэтиленовая для хранения растворов с заворачивающейся пробкой вместимостью 0,5 дм³, 1,0 дм³.

12.3.3.1.26. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

12.3.3.1.27. Электроплитки с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83, колбонагреватели.

12.3.3.1.28. Холодильник бытовой.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 12.3.3.1.

12.3.3.2. Реактивы и материалы

12.3.3.2.1. Фенол кристаллический по ТУ 6-09-40-3245-90, ч.д.а. (при отсутствии ГСО).

12.3.3.2.2. Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

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

12.3.3.2.4. Аммоний хлористый (хлорид аммония) по ГОСТ 3773-72, ч.д.а.

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

12.3.3.2.6. Калий железосинеродистый (гексацианоферрат калия) по ГОСТ 4206-75, ч.д.а.

12.3.3.2.7. 4-Аминоантипирин по ТУ 6-09-3948-75, ч.д.а.

12.3.3.2.8. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

12.3.3.2.9. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, ч.д.а.

12.3.3.2.10. Медь (II) сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165-78, ч.д.а.

12.3.3.2.11. Железо (II) сернокислое 7-водное (сульфат железа(II)) по ГОСТ 4148-78, ч.д.а.

12.3.3.2.12. Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87.

12.3.3.2.13. Тoluол по ГОСТ 5789-78, ч.д.а.

12.3.3.2.14. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

12.3.3.2.15. Универсальная индикаторная бумага pH 1-12 по ТУ 6-09-1181-76.

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

12.3.3.2.17. Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556-81 или вата стеклянная.

12.3.3.2.18. Пленка тефлоновая или полиэтиленовая.

12.3.3.2.19. Стеклоткань или асбестовое полотно.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 12.3.3.2.

12.3.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации летучих фенолов (в сумме) основано на отгонке фенолов с паром из подкисленной пробы воды, взаимодействии фенолов в отгоне с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия и экстракции окрашенного соединения хлороформом. Оптическую плотность экстракта

измеряют на фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 460 нм. При его отсутствии допустимо использование фотометра со светофильтром, имеющим максимум пропускания в диапазоне от 460 до 490 нм.

12.3.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

12.3.5.2. См. 4.3.2.5.2.

12.3.5.3. См. 4.2.2.5.3.

12.3.5.4. Сливы хлороформа запрещается выливать в канализацию. Их собирают в специальную тару и регенерируют или утилизируют в соответствии с действующими правилами. Непригодный к использованию градуировочный раствор фенола сливают в канализацию, разбавляя большим объемом воды.

12.3.5.5. Работу с кристаллическим фенолом следует проводить в вытяжном шкафу с использованием средств индивидуальной защиты – очков, резиновых перчаток и фартука. При попадании фенола на кожу, его следует немедленно снять ватным тампоном, обильно смоченным этиловым спиртом, затем тщательно промыть водой с мылом.

12.3.5.6. Оператор, использующий кристаллический фенол для приготовления градуировочного раствора, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности.

12.3.6. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 1 года, освоившие методику.

12.3.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

12.3.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы отбирают в склянки с завинчивающимися пробками вместимостью 1 дм³. Анализ проб желательно выполнить не позднее 4 ч с момента отбора пробы. В течение суток пробы можно хранить в холодильнике при температуре не выше 5 °С.

12.3.9. Подготовка к выполнению измерений

12.3.9.1. Приготовление растворов и реактивов

12.3.9.1.1. Аммонийно-аммиачный буферный раствор с рН 10,0-10,2

Растворяют 50 г хлорида аммония в 50 см³ дистиллированной воды, добавляют 350 см³ концентрированного раствора аммиака и проверяют рН раствора с помощью рН-метра. Если значение рН раствора отличается от величины 10,1±0,1, необходимо добавить раствор аммиака (при рН<10), либо хлорид аммония или соляную кислоту (при рН>10,2). На следующий день необходимо опять провести контроль рН и, при необходимости, довести его до нужной величины. Контроль следует осуществлять каждые 7 дней. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде.

12.3.9.1.2. Раствор 4-аминоантипирина, 2 %-ный

Растворяют 1,0 г 4-аминоантипирина в 49 см³ дистиллированной воды, фильтруют и переносят в посуду из темного стекла. Раствор хранят в холодильнике в течение 7 дней, при комнатной температуре в темном месте не более 3 дней. Изменение окраски раствора является признаком его непригодности.

Для приготовления раствора пригоден реактив, имеющий бледно-желтую или кремовую окраску (почти бесцветный). Если реактив имеет темно-желтую или бурую окраску, следует провести его очистку. Для этого в стакан вместимостью 50 см³ поместить реактив (не более ¼ по высоте), прилить 25-30 см³ толуола и хорошо перемешать палочкой. Дать отстояться, слить толуол и, при необходимости, повторять промывание до тех пор, пока реактив не приобретет бледно-желтую (кремовую) окраску. После окончательного удаления толуола сушат реактив в вытяжном шкафу, периодически перемешивая, до полного удаления толуола. Хранят в плотно закрытой темной склянке.

12.3.9.1.3. Раствор гексацианоферрата(III) калия, 8 %-ный

Растворяют 4 г гексацианоферрата(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ в 46 см³ дистиллированной воды, фильтруют, переносят в склянку из темного стекла. Раствор хранят в холодильнике в течение 5-7 дней, при комнатной температуре в темном месте не более 3 дней.

12.3.9.1.4. Раствор серной кислоты, 10 %-ный

К 450 см³ дистиллированной воды, помещенной в термостойкий химический стакан вместимостью 600 см³, при непрерывном перемешивании приливают 28 см³ концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждают. Срок хранения не ограничен.

12.3.9.1.5. Раствор сульфата меди, 10 %-ный

Растворяют 50 г сульфата меди в 450 см³ дистиллированной воды. Раствор устойчив.

12.3.9.1.6. Раствор гидроксида натрия, 0,05 моль/дм³

Растворяют 2 г гидроксида натрия в 1 дм³ дистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде. Срок хранения не ограничен.

12.3.9.2. Приготовление градуировочных растворов

12.3.9.2.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией фенола $(1,00 \pm 0,01)$ мг/см³.

Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Для приготовления градуировочного раствора № 1 отбирают 5,0 см³ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Доводят объем в колбе до метки этиловым спиртом и перемешивают. Массовая концентрация фенола в градуировочном растворе № 1 составляет 0,100 мг/см³. Хранят раствор в холодильнике не более месяца.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают 5,0 см³ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация фенола в градуировочном растворе № 2 составляет $(5,00 \pm 0,07)$ мкг/см³. Хранят раствор в холодильнике не более 3 сут.

12.3.9.2.2. При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор, приготовленный из фенола кристаллического. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении Д.

12.3.9.3. Установление градуировочной зависимости

Для приготовления образцов для градуировки в делительные воронки вместимостью 1 дм^3 с помощью мерного цилиндра вместимостью 500 см^3 помещают 500 см^3 свежeproкипяченной и быстро охлажденной дистиллированной воды. Градуированными пипетками вместимостью 1 и 5 см^3 в воду вносят 0; 0,20; 0,50; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; $3,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора с массовой концентрацией фенола $5,00 \text{ мкг/см}^3$. Массовая концентрация фенола в полученных образцах составит соответственно 0; 2,0; 5,0; 10; 15; 20; 25; 30 мкг/дм^3 . Приготовленные образцы анализируют, как описано в разделе 12.3.10. Градуировочную зависимость оптической плотности от содержания фенолов рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при приготовлении нового буферного раствора или замене измерительного прибора.

12.3.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

См. 2.5.3.

12.3.10. Выполнение измерений

12.3.10.1. Мерным цилиндром вместимостью 500 см^3 отбирают 500 см^3 анализируемой воды и помещают ее в плоскодонную (при использовании электроплитки) или круглодонную (при использовании колбонагревателя) колбу для отгонки. Добавляют 5 см^3 10 %-ного раствора сульфата меди и 10 см^3 10 %-ного раствора серной кислоты. Колбу помещают на электроплитку или в колбонагреватель, присоединяют каплеуловитель и холодильник. При использовании электроплитки для уменьшения теплообмена колбу оборачивают асбестовым полотном или стеклотканью. Выходной отросток холодильника опускают в плоскодонную колбу вместимостью 500 см^3 , в которую предварительно помещают 10 см^3 раствора гидроксида натрия $0,05 \text{ моль/дм}^3$. Нижний конец трубки холодильника должен быть погружен в этот раствор. При необходимости его можно удлинить, пристыковав вплотную к трубке холодильника с помощью трубки из силиконовой резины или полихлорвинила стеклянную трубку нужной длины.

Нагрев колбы должен быть достаточно сильным так, чтобы отгонка пробы не превышала 3 ч, однако кипение пробы должно быть равномерным, спокойным; бурное кипение недопустимо. При необ-

ходимости можно добавить в колбу кипятильные камешки или капилляры.

По мере увеличения объема отгона колбу опускают так, чтобы трубка холодильника не была погружена в отгон более чем на 3 см. Когда объем отгона в колбе составит около 460 см³ (на колбе заранее следует сделать соответствующую метку), отгонку прекращают.

12.3.10.2. Отгон переносят в делительную воронку вместимостью 1 дм³, ополаскивают колбу 30-40 см³ дистиллированной воды и переносят ее в ту же воронку. Приливают 10 см³ буферного раствора, 3 см³ 2 %-ного раствора 4-аминоантипирина и 3 см³ 8 %-ного раствора гексацианоферрата (III) калия, перемешивая пробу после добавления каждого раствора, и оставляют на 10-15 мин. Затем дважды экстрагируют пробу хлороформом, используя для первой экстракции 20 см³, второй – 10 см³ хлороформа. Первую экстракцию выполняют в течение 2 мин, вторую – 1 мин. После расслоения фаз хлороформные экстракты фильтруют через комочек хлопковой или стеклянной ваты в мерную колбу или градуированную пробирку вместимостью 25 см³ и доводят объем до метки чистым хлороформом.

12.3.10.3. Оптическую плотность экстракта измеряют в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно чистого хлороформа на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 460 нм; на фотометре, снабженном светофильтрами, используют светофильтр с максимумом пропускания в диапазоне от 460 нм до 490 нм. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

12.3.10.4. Мешающие влияния на выполнение измерений массовой концентрации фенолов могут оказать высокие концентрации интенсивно окрашенных соединений кислого характера, а также сильных восстановителей (например, сульфитов), способных отгоняться с паром. Первые могут привести к завышению результата измерений, вторые – к занижению. Если в пробе присутствует активный хлор, сразу после отбора его следует восстановить, добавляя избыток сульфата железа (II). Присутствие высоких концентраций указанных веществ в природных водах маловероятно, но при анализе очищенных сточных вод возможность мешающего влияния следует учитывать. Мешающее влияние других веществ устраняется в процессе отгонки.

12.3.10.5. Если массовая концентрация фенола в анализируемой пробе воды превышает 30 мкг/дм³, отбирают аликвоту исходной пробы, содержащую не менее 10 мкг фенолов, разбавляют ее свежepro-

кипяченной дистиллированной водой до 500 см³ и повторяют измерение.

12.3.10.6. Хлороформные экстракты после выполнения измерений, а также другие сливы хлороформа собирают в отдельную темную склянку с небольшим количеством дистиллированной воды и затем регенерируют. Описание процедуры регенерации приведено в приложении С.

12.3.11. Вычисление и оформление результатов измерений

12.3.11.1. Массовую концентрацию летучих фенолов в анализируемой пробе воды X , мкг/дм³, находят по градуировочной зависимости. Если выполнение измерений проводилось после разбавления пробы, результат, найденный по градуировочной зависимости, умножают на коэффициент $\eta = 500/V$, где V – аликвота пробы воды, взятая для анализа, см³.

12.3.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (12.1)$$

где $\pm\Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации фенолов, мкг/дм³ (таблица 12.4).

12.3.11.3. См. 2.4.2.2.2.

12.3.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

12.3.12.1. Общие положения

12.3.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

12.3.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

12.3.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля

См. 2.5.2.6. В качестве образцов для контроля используют аттестованные растворы фенола, методика приготовления которых приведена в приложении Д. Анализ образцов выполняется так же, как и рабочих проб, включая процедуру отгонки.

12.3.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

12.4. РД 52.24.480. Массовая концентрация летучих фенолов в водах. Методика выполнения измерений ускоренным экстракционно-фотометрическим методом без отгонки

12.4.1. Область применения

12.4.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации летучих фенолов (в сумме) в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 2,0 до 25,0 мкг/дм³ в пересчете на фенол экстракционно-фотометрическим методом без отгонки.

Допустимо выполнение измерений в пробах воды с массовой концентрацией летучих фенолов, превышающей 25,0 мкг/дм³, после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

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

12.4.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

12.4.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результа-

та измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 12.5.

Таблица 12.5

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации фенолов X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
От 2,0 до 18,0 включ.	$0,2+0,04 \cdot X$	$0,3+0,065 \cdot X$	$0,1+0,048 \cdot X$	$0,6+0,14 \cdot X$
Св.18,0 до 25,0 включ.	0,8	1,2	$0,1+0,048 \cdot X$	2,6

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией летучих фенолов свыше 25,0 мкг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения концентрации летучих фенолов в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

12.4.2.2. См. 4.2.2.2.2.

12.4.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

12.4.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

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

12.4.3.1.4. рН-метр или иономер любого типа с измерительным стеклянным и вспомогательным хлорсеребряным электродами.

12.4.3.1.5. Термометры лабораторные по ГОСТ 29224-91 с взаимозаменяемым конусом 14/23 с диапазоном измерения температур до 150 °С и с взаимозаменяемым конусом 19/26 и с диапазоном измерения температур до 200 °С и ценой деления не более 1 °С.

12.4.3.1.6. Государственный стандартный образец состава раствора фенола в этаноле ГСО 7270-96 (далее – ГСО).

12.4.3.1.7. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 2 шт.

12.4.3.1.8. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или пробирки исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 с притертыми стеклянными пробками вместимостью 25 см³ – 8-10 шт.

12.4.3.1.9. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 4 шт.; 2 см³ – 3 шт.; 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 2 шт.

12.4.3.1.10. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 5 см³ – 2 шт.

12.4.3.1.11. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 2 шт.; 50 см³ – 5 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 2 шт.

12.4.3.1.12. Пробирка коническая (исполнения 1) по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 1 шт.

12.4.3.1.13. Воронки делительные ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 4 шт.; 250 см³ – 4 шт.; 1 дм³ – 5 шт.

12.4.3.1.14. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 4 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 600 см³ – 2 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

12.4.3.1.15. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром: 25-36 мм – 4 шт.; 56 мм – 2 шт.

12.4.3.1.16. Колбы конические Кн-2 или плоскодонные П-2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 2 дм³ – 4 шт.

12.4.3.1.17. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, 24/10, СН 45/13 по ГОСТ 25336-82.

12.4.3.1.18. Колба круглодонная для перегонки КП исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см³ – 1 шт.

12.4.3.1.19. Установка из термически стойкого стекла (ТС) для перегонки растворителей (колба круглодонная К-1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1 дм³, елочный дефлегматор длиной не менее 250 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка Н1-19/26-14/23-14/23, холодильник с прямой трубкой ХПТ-1 с взаимозаменяемыми конусами 14/23, аллонж АИ-14/23) по ГОСТ 25336-82.

12.4.3.1.20. Пробирки П1, диаметром 12 мм, высотой 60 мм и пробки резиновые 12,5 мм – 3-4 шт.

12.4.3.1.21. Палочки стеклянные длиной 15-18 см и 25-30 см.

12.4.3.1.22. Шпатели.

12.4.3.1.23. Склянки для хранения проб вместимостью 1 дм³ с за-
винчивающейся пробкой и полиэтиленовым вкладышем.

12.4.3.1.24. Флаконы аптечные для хранения экстрактов вмести-
мостью 50 см³ с завинчивающейся пробкой и плотным полиэтилено-
вым вкладышем.

12.4.3.1.25. Склянки для хранения растворов вместимостью
50 см³, 100 см³, 500 см³ из светлого и темного стекла.

12.4.3.1.26. Посуда полиэтиленовая для хранения растворов с за-
винчивающейся пробкой вместимостью 0,5 дм³, 1,0 дм³.

12.4.3.1.27. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

12.4.3.1.28. Электроплитки с закрытой спиралью и регулируемой
мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83 и (или) колбонагреватели.

12.4.3.1.29. Холодильник бытовой.

Допускается использование других типов средств измерений,
посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с
характеристиками не хуже, чем у приведенных в 12.4.3.1.

12.4.3.2. Реактивы и материалы

12.4.3.2.1. Фенол кристаллический по ТУ 6-09-40-3245-90, ч.д.а.
(при отсутствии ГСО).

12.4.3.2.2. Эфир бутиловый уксусной кислоты (бутилацетат) по
ГОСТ 22300-76, х.ч., ч.

12.4.3.2.3. Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

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

12.4.3.2.5. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77,
ч.д.а. или ч.

12.4.3.2.6. Натрий углекислый (карбонат натрия) по ГОСТ 83-79,
или натрий углекислый 10-водный (карбонат натрия, декагидрат) по
ГОСТ 84-76, ч.д.а.

12.4.3.2.7. Натрий сернокислый, безводный (сульфат натрия) по
ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

12.4.3.2.8. Аммоний хлористый (хлорид аммония) по
ГОСТ 3773-72, ч.д.а.

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

12.4.3.2.10. Калий железосинеродистый (гексацианоферрат ка-
лия) по ГОСТ 4206-75, ч.д.а.

12.4.3.2.11. 4-Аминоантипирин по ТУ 6-09-3948-75, ч.д.а.

12.4.3.2.12. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

12.4.3.2.13. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, ч.д.а.

12.4.3.2.14. Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300-87.

12.4.3.2.15. Тoluол по ГОСТ 5789-78, ч.д.а.

12.4.3.2.16. Натрий серноватистокиcлый (тиосульфат натрия) 5-водный по ГОСТ 27068-86, ч.д.а.

12.4.3.2.17. Универсальная индикаторная бумага рН 1-12 по ТУ 6-09-1181-76.

12.4.3.2.18. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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

12.4.3.2.20. Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556-81 или вата стеклянная.

12.4.3.2.21. Пленка тефлоновая или полиэтиленовая.

12.4.3.2.22. Стеклоткань или асбестовое полотно.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 12.4.3.2.

12.4.4. Метод измерения

Выполнение измерений массовой концентрации летучих фенолов (в сумме) основано на экстракции фенолов из воды бутилацетатом, реэкстракции их щелочью и образовании в реэкстракте окрашенных соединений при взаимодействии фенолов с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия. Полученные соединения вновь экстрагируются бутилацетатом и оптическая плотность экстракта измеряется на фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны $\lambda = 470$ нм. При его отсутствии допустимо использование фотометра со светофильтром, имеющим максимум пропускания в диапазоне от 470 до 490 нм.

12.4.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

12.4.5.1. См. 12.3.5.1.

12.4.5.2. См. 4.3.2.5.2.

12.4.5.3. См. 4.2.2.5.3.

12.4.5.4. Сливы растворителей (бутилацетата, хлороформа) запрещается выливать в канализацию. Их собирают в специальную тару и регенерируют или утилизируют в соответствии с действующими

правилами. непригодный к использованию градуировочный раствор фенола сливают в канализацию, разбавляя большим объемом воды.

12.4.5.5. См. 12.3.5.5.

12.4.5.6. См. 12.3.5.6.

12.4.6. Требования к квалификации оператора

См. 12.3.6.

12.4.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

12.4.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы отбирают в склянки с завинчивающимися пробками вместимостью 1 дм³. Анализ проб желательно выполнить не позднее 4 ч с момента отбора пробы. В течение суток пробы можно хранить в холодильнике при температуре не выше 5 °С. Если полный анализ не может быть выполнен в указанное время, следует провести экстракцию пробы бутилацетатом согласно разделу 12.4.10, экстракт перенести в аптечный флакон вместимостью 50 см³ с завинчивающейся пробкой и плотным полиэтиленовым вкладышем. Экстракт может храниться в темном прохладном месте в течение месяца.

12.4.9. Подготовка к выполнению измерений

12.4.9.1. Приготовление растворов и реактивов

12.4.9.1.1. Аммонийно-аммиачный буферный раствор с рН 10,0-10,2

См. 12.3.9.1.1.

12.4.9.1.2. Раствор 4-аминоантипирина, 2 %-ный

См. 12.3.9.1.2.

12.4.9.1.3. Раствор гексацианоферрата калия, 8 %-ный

См. 12.3.9.1.3.

12.4.9.1.4. Раствор соляной кислоты, 1:1

К 250 см³ дистиллированной воды прибавляют 250 см³ концентрированной соляной кислоты. Раствор устойчив.

12.4.9.1.5. Раствор серной кислоты, 1:1

К 100 см³ дистиллированной воды, помещенной в термостойкий химический стакан вместимостью 600 см³, при непрерывном перемешивании приливают 100 см³ концентрированной серной кислоты. После охлаждения раствор переносят в толстостенную склянку. Раствор устойчив.

12.4.9.1.6. Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм³

Растворяют 40 г гидроксида натрия в 1 дм³ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

12.4.9.1.7. Раствор гидроксида натрия, 5 моль/дм³

Растворяют 100 г гидроксида натрия в 0,5 дм³ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

12.4.9.1.8. Раствор карбоната натрия, 0,1 моль/дм³

Растворяют 10,6 г безводного препарата или 28,6 г декагидрата в 1 дм³ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

12.4.9.1.9. Проверка и очистка бутилацетата

Чистоту бутилацетата оценивают по величине холостого опыта. Если при использования очищенного 4-аминоантипирина и чистой дистиллированной воды оптическая плотность холостого опыта превышает 0,10 при 470 нм или 0,05 при 490 нм, его следует очистить в соответствии с приложением С.

12.4.9.2. Приготовление градуировочных растворов

См. 12.3.9.2.

12.4.9.3. Установление градуировочной зависимости

Для приготовления образцов для градуировки в делительные воронки вместимостью 1 дм³ помещают с помощью мерного цилиндра 800 см³ свежeproкипяченной и быстро охлажденной дистиллированной воды. Градуированными пипетками вместимостью 1 и 5 см³ в воду вносят 0; 0,40; 0,80; 1,2; 1,6; 2,4; 3,2; 4,0 см³ градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией фенола 5,00 мкг/см³. Массовая концентрация фенола в полученных образцах составит соответственно 0; 2,5; 5,0; 7,5; 10; 15; 20; 25 мкг/дм³. Приготовленные образцы анализируют, как описано в разделе 12.4.10. Градуировочную зависимость оптической плотности от массовой концентрации фенола рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при приготовлении нового буферного раствора или замене измерительного прибора.

12.4.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

См. 2.5.3.

12.4.10. Выполнение измерений

12.4.10.1. Мерным цилиндром вместимостью 1000 см³ отбирают 800 см³ анализируемой воды и помещают ее в делительную воронку вместимостью 1 дм³. Добавляют 40 г хлорида натрия, 1,5 см³ раствора серной кислоты 1:1, 50 см³ бутилацетата и экстрагируют фенолы в течение 3 мин. Дают пробе расслоиться в течение нескольких минут, сливают воду как можно полнее, затем круговыми движениями перемешивают экстракт и вновь удаляют отслоившуюся воду. Экстракт переносят в делительную воронку вместимостью 250 см³, добавляют 50 см³ гидроксида натрия, 1 моль/дм³, и реэкстрагируют фенолы в течение 1,5 мин. После расслоения нижний водный слой переносят в делительную воронку вместимостью 100 см³, приливают 6-7 см³ раствора соляной кислоты 1:1, затем эту же кислоту по каплям до pH 7-9 по универсальной индикаторной бумаге. Приливают 2 см³ буферного раствора, затем по 1 см³ растворов 4-аминоантипирина и гексацианоферрата калия, перемешивая пробу после добавления каждого раствора. Через 5 мин добавляют 23 см³ бутилацетата и экстрагируют окрашенное соединение в течение 1 мин. После расслоения фаз нижний водный слой отбрасывают, а экстракт перемешивают круговыми движениями и еще дают отстояться 2-3 мин. Вновь удаляют водную фазу, а экстракт фильтруют через комочек хлопковой или стеклянной ваты в мерную колбу или пробирку вместимостью 25 см³. Объем экстракта доводят до метки бутилацетатом, одновременно промывая вату, через которую фильтровали экстракт. Аналогично выполняют холстой опыт, используя 800 см³ свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воды.

12.4.10.2. В тех случаях, когда при экстракции окрашенного соединения образуется очень стойкая эмульсия, не расслаивающаяся в течение 20 - 30 мин., экстракт из делительной воронки переносят в стакан вместимостью 50 см³ и добавляют при непрерывном перемешивании палочкой сульфат натрия до тех пор, пока не образуется прозрачный экстракт, который осторожно сливают в мерную колбу

или пробирку. Сульфат натрия в стакане промывают 1-2 раза небольшим количеством бутилацетата, который переносят в ту же колбу или пробирку.

12.4.10.3. Оптическую плотность экстракта измеряют в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно чистого бутилацетата на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 470 нм; на фотометре, снабженном светофильтрами, используют светофильтр с максимумом пропускания в диапазоне от 470 до 490 нм. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

12.4.10.4. Если массовая концентрация фенола в анализируемой воде превышает 25 мкг/дм³, отбирают аликвоту исходной пробы, содержащую не менее 10 мкг фенолов, разбавляют ее свежeproкипяченной дистиллированной водой до 800 см³ и повторяют измерение.

12.4.10.5. При выполнении измерений массовой концентрации фенолов в сильно загрязненных и сильно эмульгирующихся водах, пробу следует предварительно промыть хлороформом. Для этого к пробе в делительной воронке добавляют 16 см³ раствора гидроксида натрия, 5 моль/дм³, хлорид натрия, затем 50 см³ хлороформа и экстрагируют 2 мин. После расслоения фаз нижний хлороформный слой сливают, добавляют к пробе 6 см³ раствора серной кислоты 1:1, бутилацетат и далее проводят выполнение измерений, как описано в 12.4.10.1-12.4.10.4.

12.4.10.6. При таком промывании минерализованных проб на границе раздела фаз может образоваться объемный осадок гидроксидов, затрудняющий отделение хлороформа. В этом случае отделяют хлороформ до границы осадка, затем приливают 4 см³ раствора серной кислоты и осторожно перемешивают пробу, не переворачивая и не встряхивая воронку. Отслоившийся хлороформ быстро удаляют, после этого приливают остальное количество раствора серной кислоты.

12.4.10.7. Мешающее влияние на выполнение измерений массовой концентрации фенолов могут оказать интенсивно окрашенные соединения кислого характера, в частности нафтеновые кислоты при концентрации более 1 мг/дм³ (в природных водах такие концентрации их, как правило, не наблюдаются), а также гуминовые кислоты при содержании более 2 мг/дм³. Мешающее влияние нафтеновых и гуминовых кислот устраняют промыванием бутилацетатного экстракта перед рекстракцией щелочью 50 см³ раствора карбоната натрия, 0,1 моль/дм³, в течение 1 мин.

Если в пробе присутствует активный хлор, сразу после отбора пробы его следует восстановить, добавляя тиосульфат натрия.

12.4.10.8. Бутилацетатные экстракты после выполнения измерений, а также другие сливы бутилацетата собирают в отдельную склянку, а затем регенерируют. Описание процедуры регенерации приведено в приложении С.

12.4.11. Вычисление и оформление результатов измерений

12.4.11.1. Массовую концентрацию летучих фенолов в анализируемой пробе воды X , мкг/дм³, находят по градуировочной зависимости. Если выполнение измерений проводилось после разбавления пробы, результат, найденный по градуировочной зависимости, умножают на коэффициент $\eta = 800/V$, где V – аликвота пробы воды, взятая для анализа, см³.

12.4.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (12.2)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации фенолов, мкг/дм³ (таблица 12.5).

12.4.11.3. См. 2.4.2.2.2.

12.4.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

12.4.12.1. Общие положения

12.4.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

12.4.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

12.4.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля

См. 2.5.2.6. В качестве образцов для контроля используют аттестованные растворы фенола, методика приготовления которых приведена в приложении Д.

12.4.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

13. Синтетические поверхностно-активные вещества

13.1. Общая характеристика

Синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) в настоящее время широко используются как в быту, так и в промышленности в качестве основных компонентов синтетических моющих средств, эмульгаторов, смачивателей, присадок к смазкам, флотореагентов и т.п.

СПАВ представляют собой большую группу соединений, весьма различных по химическому составу и свойствам. Общим их свойством является способность к пенообразованию и понижению поверхностного натяжения воды, обусловленная строением молекулы СПАВ – наличием на одном конце более или менее гидрофильной (полярной) группы, на другом – длинного гидрофобного алкильного или алкиларильного радикала. Обычно их делят на четыре довольно ёмкие группы: анионные, катионные, неионогенные, амфолитные в зависимости от способности образовывать или не образовывать в водном растворе анионы или катионы. Внутри каждой из этих групп насчитываются десятки веществ, имеющих как общие свойства, так и различия, что вносит существенные сложности в групповое определение их в природных водах.

Наиболее широко используются анионные и неионогенные СПАВ, причем последние постепенно выходят на лидирующие позиции. Неионогенные СПАВ достаточно широко используются при добыче и переработке нефти, газа, в металлургии, текстильной, химической и других областях промышленности в качестве моющих и чистящих средств, эмульгаторов, присадок. Значительные количества неионогенных СПАВ используются в быту, а также в составе пестицидов, используемых для различных целей в сельском хозяйстве.

Объем производства и применения катионных СПАВ значительно уступает анионным и неионогенным СПАВ (они используются прежде всего как бактерицидные препараты). Еще менее распространены амфолитные СПАВ.

Анионные СПАВ представляют собой главным образом вещества двух классов – соли органических сульфокислот (I) и соли сернокислых эфиров спиртов (II) с общими формулами:



Радикал может быть алкильным, алкиларильным, содержать двойные связи и функциональные группировки. Обычно алкильная цепь содержит 12-18 атомов углерода. В водном растворе анионные СПАВ диссоциируют с образованием отрицательно заряженных органических анионов.

Подавляющая часть неионогенных СПАВ представляет собой продукты присоединения оксида этилена к веществам, имеющим подвижный атом водорода (фенолам, спиртам, кислотам, аминам, амидам). Общая формула их $R-X-(CH_2-CH_2O)_nH$ где R – алкильный или алкиларильный радикал; X – -O-; -COO-; -CONH и др. Общим для этой группы СПАВ является присутствие полиоксиэтиленовой цепи, на реакциях которой и основано определение суммарного содержания неионогенных СПАВ.

Катионные СПАВ чаще всего представляют собой четвертичные аммониевые или пиридиниевые соли, реже используются фосфониевые или сульфониевые соединения.

Причиной появления СПАВ в природных водах являются, главным образом, сбросы неочищенных сточных вод, некоторое количество СПАВ может поступать с грунтовыми водами, куда они попадают в процессе очистки на полях фильтрации, а также с атмосферными осадками.

Попадая в воду, СПАВ оказывают неблагоприятное влияние на её органолептические показатели. Наиболее неприятным свойством СПАВ является их способность к пенообразованию. В пене на поверхности водоёма концентрируются как сами СПАВ, так и другие загрязняющие вещества и микроорганизмы, в том числе патогенные. При наличии пены в водоёмах ухудшается аэрация воды, следствием чего является замедление процессов самоочищения, угнетение деятельности гидробионтов.

Содержание СПАВ в воде нормируется, но поскольку СПАВ представляют собой большую группу соединений различных классов, значения ПДК для индивидуальных веществ имеют достаточно большой разброс. Так, для неионогенных СПАВ оксиэтиленового типа для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования ПДК для синтанолов и оксиэтиленалкилфенолов составляет 0,1 мг/дм³, неололов – 0,1-0,3 мг/дм³, стеароксов – 0,5-1 мг/дм³ [10]. Для водных объектов рыбохозяйственного назначения ПДК различных синтанолов колеблется от 0,0005 до 0,002 мг/дм³, неололов – от 0,0001 до 0,3 мг/дм³, ПДК стеарокса-980 составляет 0,08 мг/дм³ [28]. Такая же ситуация и с анионными СПАВ. На группу в це-

лом ПДК отсутствует, а ПДК на отдельные подгруппы или вещества колеблются от 0,01 мг/дм³ до 0,5 мг/дм³ [10, 28]. Например, ПДК додецилсульфата натрия (натриевой соли сернокислого эфира додецилового спирта) равна 0,1 мг/дм³, ПДК алкилбензолсульфоната натрия – 0,03 мг/дм³, алкилсульфатов и алкилсульфонатов натрия – 0,5 мг/дм³. По этой причине при определении суммарной концентрации анионных и неионогенных СПАВ в водах условно принята ПДК, равная 0,1 мг/дм³ [57].

Понижение концентрации растворённых в воде СПАВ связано, в основном, с двумя процессами – сорбцией на взвешенных частицах и донных отложениях и биохимическим разложением. В слабозагрязнённых природных водах СПАВ, как правило, отсутствуют. Значительное превышение ПДК СПАВ может наблюдаться при поступлении их со сточными водами в маловодные реки или водоёмы.

Полиэтиленгликоли в природных водах обычно не обнаруживаются, наиболее вероятно их присутствие в сточных водах предприятий по производству неионогенных СПАВ.

13.2. Методы определения

Для определения анионных СПАВ в водах разработано достаточно большое количество методик, главным образом экстракционно-фотометрических. Основную часть их можно разделить на две группы. Первая группа – методики, основанные на экстракции ассоциатов анионных СПАВ с объемными катионами различных красителей, в частности метиленового синего [3, 11, 59], толуидинового синего [60], азура [61] и других. Сравнение этих методик по чувствительности и селективности не выявило существенного различия между ними [60]. Ко второй группе относятся методики, основанные на извлечении анионных СПАВ из воды с помощью катионных комплексов металлов, в частности бис(этилендиамин)меди (II) [62]. В настоящее время в практике мониторинга загрязнения природных вод используется главным образом методика определения анионных СПАВ с метиленовым синим в модификации Лонгвелла – Маница [3, 59]. Суть методики заключается в трехкратной экстракции хлороформом ассоциата из щелочной среды и последующего одно-трехкратного промывания экстракта кислым раствором метиленового синего. Такая схема, по мнению авторов, существенно повышает избирательность определения, однако все же она остается недостаточной, причем более часто

встречается положительная погрешность за счет соэкстракции веществ, не являющихся анионными СПАВ. В связи с этим при интерпретации результата анализа рекомендуется в ряде методик говорить об определении не анионных СПАВ, а «веществ, активных по отношению к метиленовому синему». Аналогичными недостатками обладают и другие методики, основанные на экстракции анионных СПАВ из воды объемными катионами красителей.

Преимуществом в отношении повышения селективности определения анионных СПАВ в воде обладает экстракция их в виде ассоциата с бис(этилендиамин)медью (II). Сравнительно небольшой размер катиона и высокая степень гидрофильности способствуют тому, что в качестве противоионов для образования этим катионом ассоциата, экстрагирующегося в органический растворитель, требуются анионы достаточно большого размера, имеющие гидрофобный радикал, какими и являются анионные СПАВ. Аналогичные ассоциаты, кроме анионных СПАВ, могут образовывать в щелочной среде также карбоновые кислоты алифатического ряда с числом атомов углерода 12 и более. Однако, из-за низкой растворимости в воде и малой степени диссоциации соэкстракция их невелика и влияние на определение анионных СПАВ они начинают оказывать при довольно больших концентрациях.

Ассоциат анионных СПАВ с бис(этилендиамин)медью (II) имеет очень слабую окраску и не может использоваться для фотометрического измерения, однако, при подкислении экстракта он разрушается и все его компоненты переходят в водную фазу. Далее в полученном кислом реэкстракте можно определить непосредственно анионные СПАВ по реакции с одним из интенсивно окрашенных красителей, например, азуром I. Методика, основанная на данном принципе, приведена в настоящем Руководстве. На рис. 13.1 приведен типичный вид градуировочных зависимостей при определении анионных СПАВ по этой методике.

Известно, что анионные СПАВ способны в значительной мере сорбироваться на границе раздела фаз, в том числе и на взвешенных веществах. В особенности сорбция усиливается в кислой среде [63]. Поскольку все экстракционно-фотометрические методы на той или иной стадии включают экстракцию в кислой среде, то присутствие взвешенных веществ может существенно исказить результаты анализа вплоть до полной потери анионных СПАВ. Однако практически во всех упомянутых выше методиках влиянием взвешенных веществ пренебрегают.

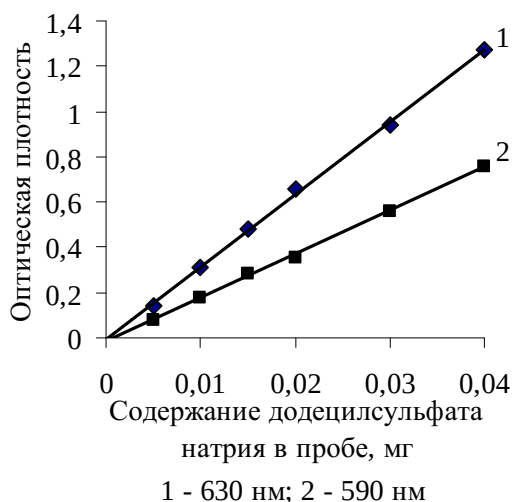


Рис. 13.1. Градуировочные зависимости для определения анионных СПАВ по РД 52.24.368

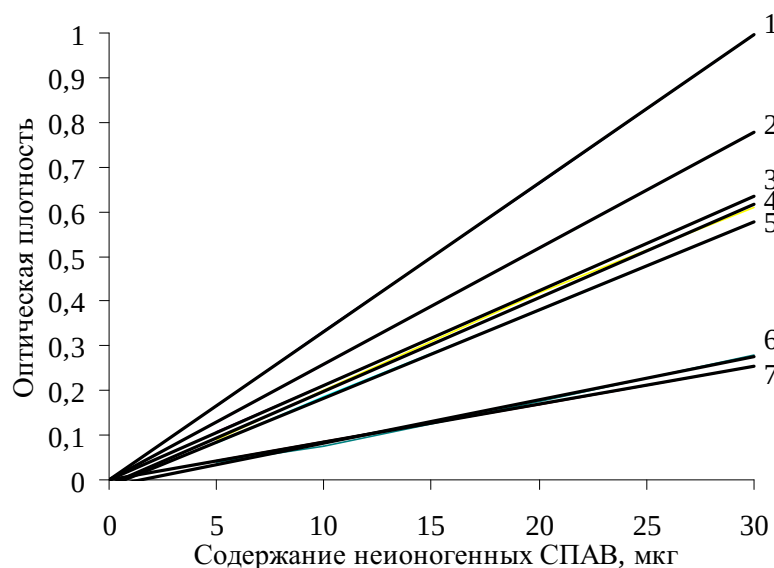
которой объединяет эти, довольно разнородные, соединения. В качестве реагентов наиболее часто используют реактив Несслера [3], иодовисмутат кадмия (реактив Драгендорфа) [11], тиоцианат кобальта [11], фосфорновольфрамовую [3, 11] и фосформолибденовую [65] кислоты. Образовавшиеся комплексы отделяют в виде осадка или экстрагируют органическим растворителем. Однако устойчивость образующихся соединений невелика и реакции могут протекать лишь при довольно высоких концентрациях реагирующих веществ. Кроме того, при прямом определении неионогенных СПАВ в воде наблюдаются существенные мешающие влияния со стороны сопутствующих компонентов природных вод, также взаимодействующих с используемыми реагентами.

С целью повышения чувствительности и селективности определения неионогенных СПАВ их предварительно извлекают из воды и концентрируют экстракцией (в основном хлорсодержащими растворителями) [66, 67], флотацией в этилацетат [67, 68], сорбцией на полимерных сорбентах [69]. Самым простым и достаточно эффективным приемом является экстракция полярными органическими растворителями. Далее экстрагированные неионогенные СПАВ реэкстрагируют и определяют, используя упомянутые выше реагенты, гравиметрическим, потенциометрическим, фотометрическим или другими методами. Тем не менее, большинство этих методик не обеспечивает определение неионогенных СПАВ на уровне единиц и особенно долей принятой в настоящее время ПДК (0,1 мг/дм³). Помимо этого, ни

Исследования показали [64], что при анализе природных вод фильтрование (или центрифугирование) мутных проб является обязательной стадией анализа. Для устранения некоторой погрешности за счет потерь анионных СПАВ на фильтре и взвешенных частицах достаточно промыть их 2-3 раза 5-7 см³ горячего 70%-ного этилового спирта.

Практически все методики определения неионогенных СПАВ основаны на реакциях с участием полиоксиэтиленовой цепи, наличие

в одной методике не учитывается возможное влияние полиэтиленгликолей.



1 - препарат ОС-20 (20 ОЭГ); 2 - оксиэтилированный алкилфенол АФ-14 (14 ОЭГ); 3 - оксиэтилированный нонилфенол (10 ОЭГ); 4 - неонол 2В13-17 (оксиэтилированный спирт C₁₃-C₁₇ с 12ОЭГ); 5 - Тритон-Х-100 (10 ОЭГ); 6 - Синтанол ДТ-7 (7 ОЭГ); 7 - Стеарокс-6 (6 ОЭГ)

Рис. 13.2. Градуировочные зависимости для разных неионогенных СПАВ

препараты, содержащие 10-12 ОЭГ, и именно такие вещества целесообразно использовать в качестве стандарта, поскольку в природной воде равновероятно присутствие неионогенных СПАВ как с большим, так и меньшим содержанием ОЭГ. Размер алкильного или алкиларильного радикала на величину оптической плотности влияет в не-большой степени.

В настоящем Руководстве приводится наиболее чувствительная и селективная фотометрическая методика определения неионогенных СПАВ и полиэтиленгликолей, основанная на предварительном экстракционном выделении и концентрировании их из воды с последующим осаждением фосфорномолибденовой кислотой в экстракте. Примерный вид градуировочной зависимости при использовании в качестве стандарта оксиэтилированного нонилфенола (ОЭНФ) с 10-12 ОЭГ приведен на рис. 13.3.

Существующие в настоящее время методики определения катионных СПАВ (в основном фотометрические) нельзя признать вполне удовлетворительными для анализа поверхностных вод суши, поскольку по чувствительности и селективности они не позволяют

При определении неионогенных СПАВ, как и в других случаях определения групповых показателей, важно решить вопрос о выборе подходящего стандарта для установления градуировочной зависимости. На рис. 13.2 представлены градуировочные зависимости, полученные при использовании препаратов с разным количеством оксиэтильных групп (ОЭГ) в молекуле. Как можно видеть, средний наклон градуировочной зависимости имеют

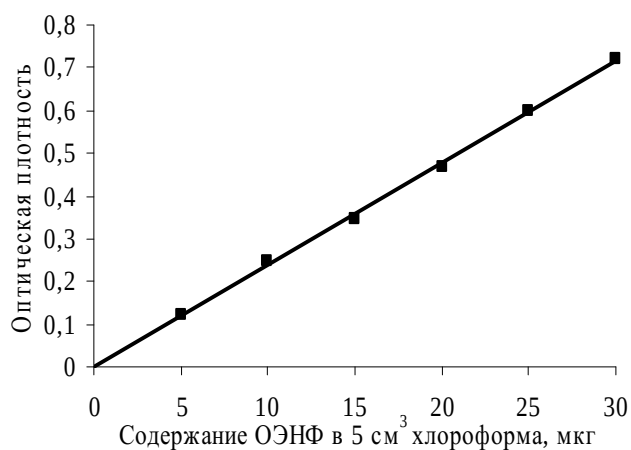


Рис. 13.3. Градуировочная зависимость для определения неионогенных СПАВ по РД 52.24.439 при 690 нм

определять низкие концентрации катионных СПАВ на фоне сложной водной матрицы. В частности, в методиках практически не упоминается о влиянии анионных СПАВ, которые образуют с катионными СПАВ экстрагируемые органическими растворителями ассоциаты, конкурируя с используемыми для их определения реагентами. Поскольку присутствие анионных СПАВ в водах более вероятно,

чем катионных, игнорировать их влияние нельзя.

13.3. РД 52.24.368. Массовая концентрация анионных синтетических поверхностно-активных веществ в водах. Методика выполнения измерений экстракционно-фотометрическим методом

13.3.1. Область применения

13.3.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации анионных синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,010 до 0,400 мг/дм³ экстракционно-фотометрическим методом в пересчете на додецилсульфат натрия. Допускается выполнение измерений в пробах воды с массовой концентрацией анионных СПАВ, превышающей 0,400 мг/дм³, после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

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

13.3.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

13.3.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 13.1.

Таблица 13.1

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации анионных СПАВ 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) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 0,010 до 0,050 включ. Св. 0,050 до 0,400 включ.	0,002 0,04·X	0,004 0,07·X	0,002 0,02·X	0,007 0,14·X

При выполнении измерений анионных СПАВ в пробах с массовой концентрацией свыше 0,400 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения концентрации анионных СПАВ в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения анионных СПАВ составляет 0,006 мг/дм³.

13.3.2.2. См. 4.2.2.2.2.

13.3.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

13.3.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

13.3.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

13.3.3.1.4. рН-метр или иономер любого типа со стеклянным измерительным и вспомогательным хлорсеребряным электродами.

13.3.3.1.5. Термометр лабораторный по ГОСТ 29224-91 с диапазоном от 0 °С до 100 °С.

13.3.3.1.6. Государственный стандартный образец состава раствора додецилсульфата натрия ГСО 7348-96 (далее – ГСО).

13.3.3.1.7. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 3 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

13.3.3.1.8. Пробирки градуированные исполнения 2 или колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 с притертыми стеклянными пробками по ГОСТ 1770-74 вместимостью 25 см³ – 7 шт.

13.3.3.1.9. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 2 см³ – 2 шт.; 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 2 шт.

13.3.3.1.10. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 20 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 1 шт.

13.3.3.1.11. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 3 шт.; 50 см³ – 3 шт.; 100 см³ – 4 шт.; 250 см³ – 4 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

13.3.3.1.12. Воронки делительные ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 4 шт.; 250 см³ – 4 шт.; 500 см³ – 4 шт.

13.3.3.1.13. Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 см³ – 2 шт.

13.3.3.1.14. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ 34/12 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

13.3.3.1.15. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром: 25-36 мм – 7 шт.; 56 мм – 4 шт.; 100 мм – 1 шт.

13.3.3.1.16. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 3 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

13.3.3.1.17. Пробирка исполнения 1 (коническая) по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³.

13.3.3.1.18. Колонка ионообменная стеклянная с краном и пористой пластиной высотой 350-400 мм, диаметром 18-20 мм – 1 шт.

13.3.3.1.19. Установка из стекла для перегонки растворителей (круглодонная колба типа К-1 со взаимозаменяемым конусом 29/32, ТС, вместимостью 1 дм³, елочный дефлегматор длиной не менее 350 мм со взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1, аллонж АИ-14/23) по ГОСТ 25336-82.

13.3.3.1.20. Посуда стеклянная из темного и светлого стекла для хранения проб, градуировочных и вспомогательных растворов с за-

винчивающимися или притертыми пробками вместимостью 50 см³, 100 см³, 250 см³, 500 см³ и 1000 см³.

13.3.3.1.21. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения растворов вместимостью 1000 см³.

13.3.3.1.22. Холодильник бытовой.

13.3.3.1.23. Шпатель.

13.3.3.1.24. Электроплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

13.3.3.1.25. Баня водяная.

13.3.3.1.26. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 13.3.3.1.

13.3.3.2. Реактивы и материалы

13.3.3.2.1. Додecilсерной кислоты натриевая соль (додecilсульфат натрия) по ТУ 6-09-07-1816-93, ч. (при отсутствии ГСО).

13.3.3.2.2. Азур I по ТУ 6-09-4937-80, ч.д.а.

13.3.3.2.3. Этилендиамин по ТУ 6-09-10-645-77, ч. (допустима замена на этилендиамина дигидрохлорид по ТУ 6-09-11-1305-79, ч. или этилендиамина дигидробромид по ТУ 6-09-30-41-76, ч. или этилендиамина сульфат по ТУ 6-09-25-75, ч.).

13.3.3.2.4. Калий-натрий виннокислый 4-водный (тарtrat калия-натрия) по ГОСТ 5845-79, ч., или аммоний виннокислый (тарtrat аммония) по ТУ 6-09-08-271-80, ч. или натрий виннокислый 2-водный (тарtrat натрия) по ГОСТ 3656-78, ч.

13.3.3.2.5. Медь сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165-78, ч.д.а.

13.3.3.2.6. Аммоний сернокислый (сульфат аммония) по ГОСТ 3769-78, ч.д.а.

13.3.3.2.7. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, х.ч.

13.3.3.2.8. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, ч.д.а.

13.3.3.2.9. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

13.3.3.2.10. Хлороформ (трихлорметан) по ГОСТ 20015-88, очищенный.

13.3.3.2.11. Изобутиловый спирт по ГОСТ 6016-72, ч.

13.3.3.2.12. Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87.

13.3.3.2.13. Натрий гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а. (допустимо ч.).

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

13.3.3.2.15. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

13.3.3.2.16. Фильтры обеззоленные "белая лента" или "красная лента" по ТУ 6-09-1678-86.

13.3.3.2.17. Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 12233-77 (или стекловата).

13.3.3.2.18. Катионит сильнокислотный КУ-2-8 или КРС-5п-Т40 по ТУ 6-09-10-829-79 или другой, равноценный по характеристикам.

13.3.3.2.19. Универсальная индикаторная бумага (рН 1-10) по ТУ 6-09-1181-76.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 13.3.3.2.

13.3.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации анионных СПАВ экстракционно-фотометрическим методом основано на взаимодействии их с катионом бис(этилендиамин)меди (II) с образованием ионного ассоциата, экстрагируемого хлороформом из щелочной среды. Экстракт затем отделяют и встряхивают с кислым раствором азура I, в результате чего катион бис(этилендиамин)меди (II) замещается на интенсивно окрашенный катион азура I. Максимум оптической плотности полученного ассоциата наблюдается при 630 нм.

13.3.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

13.3.5.2. См. 4.3.2.5.2.

13.3.5.3. См. 4.2.2.5.3.

13.3.5.4. См. 5.2.2.5.4.

13.3.5.5. См. 6.2.3.5.5.

13.3.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 1 года, освоившие методику.

13.3.7. Условия выполнения измерений

13.3.7.1. См. 4.2.2.7.

13.3.7.2. В помещении, где проводится определение анионных СПАВ, а также подготовительные работы, включая мытье посуды, не допускается использование порошкообразных синтетических моющих средств. Запрещается использовать любые синтетические моющие средства для подготовки посуды, предназначенной для отбора проб и выполнения измерений массовой концентрации анионных СПАВ. Для мытья посуды следует использовать кальцинированную соду, хромовую смесь. Синий налет на посуде, обусловленный сорбцией азура I, можно удалить промыванием раствором азотной кислоты 1:1.

13.3.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы помещают в стеклянную посуду. Объем отбираемой пробы не менее 0,5 дм³.

Из-за биохимической нестойкости анионных СПАВ анализ проб следует выполнить в тот же день. Если это невозможно, пробу консервируют, добавляя 2-3 см³ хлороформа на 1 дм³ воды, и хранят в холодильнике при температуре, не превышающей 6 °С, не более недели. Хранение законсервированной пробы при комнатной температуре допускается не более суток.

Если пробу хранили в холодильнике, перед отбором аликвоты для анализа ее подогревают до комнатной температуры и тщательно перемешивают в течение 2-3 мин.

13.3.9. Подготовка к выполнению измерений

13.3.9.1. *Приготовление растворов и реактивов*

13.3.9.1.1. Раствор этилендиамина, 50 %-ный

Смешивают 100 см³ этилендиамина со 100 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в герметично закрытой темной склянке в прохладном месте. Срок хранения не ограничен.

13.3.9.1.2. Раствор бис(этилендиамин)меди (II)

Последовательно растворяют в дистиллированной воде 62 г сульфата меди (II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 50 г сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 90 см³ 50 %-ного раствора этилендиамина и доводят объем раствора до 1 дм³. Раствор фильтруют и хранят в темной склянке в прохладном месте. Срок хранения не ограничен.

При отсутствии свободного этилендиамина, раствор бис(этилендиамин)меди(II) можно приготовить из его соли. Для этого растворяют в дистиллированной воде последовательно 62 г сульфата меди, 50 г сульфата аммония и 99 г дигидрохлорида этилендиамина или 118 г сульфата этилендиамина или 168 г дигидробромида этилендиамина и 64 г гидроксида натрия, объем раствора доводят до 1 дм³. Раствор должен иметь рН 9,0-9,5, в противном случае следует добавить дополнительное количество гидроксида натрия или серной кислоты до получения нужного значения рН.

Вместо гидроксида натрия можно использовать для приготовления раствора 140 см³ концентрированного раствора аммиака. Сульфат аммония в этом случае не добавляют.

13.3.9.1.3. Раствор азура I

В 1 дм³ дистиллированной воды растворяют 0,4 г азура I. Раствор фильтруют и хранят в темной склянке. Раствор пригоден к использованию до появления розового окрашивания холостой пробы. Перед использованием раствор азура I смешивают с равным объемом раствора серной кислоты 0,1 моль/дм³.

13.3.9.1.4. Раствор серной кислоты, 1 моль/дм³

В 470 см³ дистиллированной воды растворяют 28 см³ концентрированной серной кислоты. Раствор устойчив.

13.3.9.1.5. Раствор серной кислоты, 0,1 моль/дм³

Разбавляют 100 см³ раствора серной кислоты с концентрацией 1 моль/дм³ 900 см³ дистиллированной воды. Раствор устойчив.

13.3.9.1.6. Раствор тартрата калия-натрия или тартрата натрия (тартрата аммония)

В 0,5 дм³ дистиллированной воды растворяют 25 г тартрата калия-натрия или 20 г тартрата натрия или аммония. Раствор устойчив в течение месяца.

13.3.9.1.7. Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм³

В 915 см³ дистиллированной воды растворяют 85 см³ концентрированной соляной кислоты. Раствор устойчив.

13.3.9.1.8. Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм³

В дистиллированной воде растворяют 40 г гидроксида натрия, охлаждают и доводят объём раствора до 1 дм³. Хранят раствор в полиэтиленовой посуде.

13.3.9.1.9. Раствор этилового спирта, 70 %-ный

Смешивают 90 см³ этилового спирта с 30 см³ дистиллированной воды.

13.3.9.1.10. Подготовка колонки с катионитом в Н⁺-форме

Подготовка к работе и регенерация колонки с катионитом приведены в приложении П.

13.3.9.2. Приготовление градуировочных растворов

13.3.9.2.1. Градуировочный раствор с массовой концентрацией анионных СПАВ 1,00 мг/см³ готовят из ГСО с концентрацией анионных СПАВ (додецилсульфата натрия) 10,0 мг/см³. Вскрывают ампулу ГСО додецилсульфата натрия и переносят ее содержимое в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают 5,0 см³ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 15 см³ дистиллированной воды и 25 см³ этилового спирта. Раствор охлаждают до комнатной температуры, доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Раствор хранят в плотно закрытой посуде при комнатной температуре до помутнения.

13.3.9.2.2. С помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 10 см³ помещают 10,0 см³ раствора додецилсульфата натрия с концентрацией 1,00 мг/см³ в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию анионных СПАВ 0,100 мг/см³.

Раствор хранят в плотно закрытой посуде при комнатной температуре не более недели.

13.3.9.2.3. С помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см³ помещают 5,0 см³ раствора додецилсульфата натрия с массовой концентрацией 0,100 мг/см³ в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию анионных СПАВ 0,0050 мг/см³.

Раствор используют в течение рабочего дня.

13.3.9.2.4. При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованные растворы анионных СПАВ, приготовленные из додецилсульфата натрия. Методика приготовления аттестованных растворов приведена в приложении Д.

13.3.9.3. Установление градуировочной зависимости

Для приготовления градуировочных образцов в делительные воронки вместимостью 250 см³, содержащие 100 см³ дистиллированной воды, с помощью градуированных пипеток вместимостью 2 см³ и 10 см³ помещают 0; 0,50; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 см³ градуировочного раствора с концентрацией 0,0050 мг/см³. Содержание додецилсульфата натрия в образцах составит соответственно 0; 0,0025; 0,0050; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040 мг. Полученные образцы анализируют, как описано в разделе 13.3.10.

Поскольку раствор тартрата калия-натрия применяют для устранения влияния ионов металлов, при установлении градуировочной зависимости добавление его не является обязательным.

Градуировочную зависимость оптической плотности от содержания анионных СПАВ в образце рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при замене прибора или использовании новых партий реактивов азур^А I и этилендиамина.

13.3.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

См. 2.5.3. и таблицу 13.2.

Таблица 13.2

Допустимые расхождения между измеренными и приписанными значениями содержания анионных СПАВ в образцах при контроле стабильности градуировочной характеристики

Приписанное значение содержания анионных СПАВ в образце, мг	0,0025	0,0050	0,010	0,020	0,030	0,040
Допустимое расхождение d, мг	0,0010	0,0010	0,0010	0,0014	0,0021	0,0028

13.3.10. Выполнение измерений

13.3.10.1. Выполнение измерений при отсутствии мешающего влияния катионных СПАВ

Пробу тщательно перемешивают, отбирают цилиндром необходимую аликвоту пробы воды (250 см^3 при содержании анионных СПАВ менее $0,1\text{ мг/дм}^3$ и 100 см^3 при содержании анионных СПАВ от $0,1\text{ мг/дм}^3$ до $0,4\text{ мг/дм}^3$) и помещают в делительную воронку вместимостью 500 см^3 или 250 см^3 , соответственно.

В присутствии заметного (визуально) количества взвешенных веществ отмеренную для анализа пробу предварительно фильтруют через небольшой (диаметром 8-9 см) складчатый бумажный фильтр. Фильтр промывают 10 см^3 дистиллированной воды, присоединяя промывную воду к пробе. Затем дважды промывают осадок на фильтре $5-7\text{ см}^3$ 70 %-ного этилового спирта, нагретого до кипения. Спиртовой фильтрат также присоединяют к пробе. Добавляют 5 см^3 раствора тартрата калия-натрия (или другого раствора по 13.3.9.1.6), 15 см^3 или 6 см^3 (при объёме пробы 250 см^3 или 100 см^3 , соответственно) раствора бис(этилендиамин)меди(II), 20 см^3 хлороформа, встряхивают воронку и сразу приоткрывают пробку воронки для сброса избыточного давления. Повторяют встряхивание воронки и сброс избыточного давления до тех пор, пока давление не сравняется с атмосферным, после чего проводят экстракцию в течение 1 мин.

После расслоения фаз нижний хлороформный слой сливают в делительную воронку вместимостью 100 см^3 , в которую предварительно вносят 25 см^3 кислого раствора азура I. Проводят повторную экстракцию в течение 1 мин. После расслоения фаз хлороформный экстракт сливают через комочек ваты, смоченной хлороформом, в мерную колбу (или градуированную пробирку) вместимостью 25 см^3 . Промывают вату хлороформом, сливая его в ту же колбу (или пробирку), доводят объём экстракта до 25 см^3 и перемешивают. Окраска хлороформного экстракта устойчива при хранении в темном месте.

Одновременно с серией проб выполняют холостой опыт с 250 см^3 или 100 см^3 дистиллированной воды.

Оптическую плотность экстрактов измеряют на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 630 нм, на фотометре, снабженном светофильтрами, при длине волны от 590 нм до 630 нм, в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно хлороформа. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности пробы.

Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, следует повторить определение, используя меньшую аликвоту исходной пробы воды, разбавленную до 100 см^3 . Аликвоту выбирают таким образом, чтобы содержание

анионных СПАВ в ней находилось в пределах от 0,010 до 0,040 мг. Если объем аликвоты менее 50 см³, ее следует отбирать пипеткой.

Если при экстракции пробы воды образуется эмульсия, не расслаивающаяся длительное время, в пробу перед первой экстракцией следует добавить 10 см³ (при объеме пробы 250 см³) или 5 см³ (при объеме пробы 100 см³) изобутилового спирта. Установление градуировочной зависимости и выполнение холостого опыта в этом случае осуществляют также с добавлением изобутилового спирта.

Сливы хлороформа после выполнения измерений собирают в отдельную темную склянку с надписью "Слив хлороформа", содержащую небольшое количество дистиллированной воды, и затем регенерируют в соответствии с приложением С или утилизируют согласно установленным правилам.

13.3.10.2. Выполнение измерений при наличии мешающего влияния катионных СПАВ

Выполнению измерений массовой концентрации анионных СПАВ мешают катионные СПАВ типа четвертичных аммониевых и пиридиниевых солей при содержании их более 0,02 мг/дм³. В связи с тем, что объём производства и потребления катионных СПАВ невелик, в природных водах в таком количестве они, как правило, не встречаются.

Другие вещества в концентрациях, встречающихся в природных и очищенных сточных водах, влияния не оказывают.

Если в пробе предполагается присутствие более 0,02 мг/дм³ катионных СПАВ, их отделяют пропусканием пробы через колонку с катионитом.

В том случае, когда проба воды прозрачная, её пропускают через колонку с катионитом со скоростью 1-2 капли в секунду. Первые 50 см³ воды, прошедшей через колонку, отбрасывают, затем отбирают необходимую аликвоту и анализируют, как описано в 13.3.10.1.

Если проба мутная, отбирают аликвоту пробы 100 или 200 см³ в зависимости от предполагаемого содержания анионных СПАВ. Отмеренную пробу фильтруют. Фильтрат пропускают через колонку с катионитом.

Промывают фильтр и колбу, в которую производилось фильтрование, 50 см³ дистиллированной воды. Осадок на фильтре промывают дважды по 5-7 см³ 70 %-ного спирта, нагретого до кипения. Спиртовый фильтрат присоединяют к 50 см³ промывной воды, которую также пропускают через колонку. Если объем взятой для анализа пробы

составил 100 см³, колонку еще дважды промывают 50 см³ дистиллированной воды. Промывные воды присоединяют к основной пробе. Далее проводят выполнение измерений, как описано в 13.3.10.1 при объеме пробы 250 см³.

13.3.11. Вычисление и оформление результатов измерений

13.3.11.1. По градуировочной зависимости находят содержание анионных СПАВ q , мг, в анализируемой аликвоте пробы.

Массовую концентрацию анионных СПАВ в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{q \cdot 1000}{V}, \quad (13.1)$$

где q – содержание анионных СПАВ в аликвоте, найденное по градуировочной зависимости, мг;

V – объем аликвоты анализируемой воды, см³.

13.3.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (13.2)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерения для данной массовой концентрации анионных СПАВ, мг/дм³ (таблица 13.1).

13.3.11.3. См. 2.4.2.2.2.

13.3.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.3.12.1. Общие положения

13.3.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13.3.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

13.3.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок
См. 2.5.2.5.

13.3.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

13.4. РД 52.24.439. Массовая концентрация неионогенных синтетических поверхностно-активных веществ и полиэтиленгликолей в водах. Методика выполнения измерений экстракционно-фотометрическим методом

13.4.1. Область применения

13.4.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации неионогенных СПАВ, имеющих полиоксиэтиленовые фрагменты в молекуле, а также полиэтиленгликолей (ПЭГ) с молекулярной массой более 400 в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 20 до 500 мкг/дм³ экстракционно-фотометрическим методом.

Допускается выполнение измерений в пробах воды с массовой концентрацией неионогенных СПАВ и ПЭГ, превышающей 500 мкг/дм³ после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

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

13.4.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

13.4.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблицах 13.3, 13.4.

Таблица 13.3

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при измерении массовой концентрации неионогенных СПАВ без отделения ПЭГ при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измеряемых концентраций неионогенных СПАВ X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм ³
От 20 до 150 включ.	$1+0,069 \cdot X$	$1+0,099 \cdot X$	$2+0,011 \cdot X$	$10+0,13 \cdot X$
Св. 150 до 500 включ.	9	13	$2+0,011 \cdot X$	$10+0,13 \cdot X$

Таблица 13.4

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при измерении массовой концентрации неионогенных СПАВ с отделением ПЭГ при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измеряемых концентраций СПАВ X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм ³
От 40 до 500 включ.	$2 + 0,046 \cdot X$	$2 + 0,066 \cdot X$	$10+0,078 \cdot X$	$6+0,19 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией неионогенных СПАВ и ПЭГ свыше 500 мкг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения массовой концентрации неионогенных СПАВ Δ , мкг/дм³, в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (13.3)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации неионогенных СПАВ в разбавленной пробе, рассчитанный по уравнению таблицы 13.3;

η – степень разбавления.

Предел обнаружения неионогенных СПАВ составляет 10 мкг/дм³, ПЭГ – 20 мкг/дм³.

13.4.2.2. См. 4.2.2.2.2.

13.4.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

13.4.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

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

13.4.3.1.4. Государственный стандартный образец состава оксиэтилированного изононилфенола ГСО 7197-95.

13.4.3.1.5. Термометры лабораторные по ГОСТ 29224-91 с диапазоном от 0 °С до 100 °С и от 0 °С до 200 °С.

13.4.3.1.6. Колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 10 шт.; 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 3 шт.

13.4.3.1.7. Пипетки градуированные 2-го класса точности, исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 4 шт.; 2 см³ – 2 шт.; 5 см³ – 7 шт.; 10 см³ – 3 шт.

13.4.3.1.8. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 1 шт.

13.4.3.1.9. Пробирки градуированные исполнения 2 с взаимозаменяемым конусом 14/23 с притертой стеклянной пробкой по ГОСТ 1770-74 вместимостью 25 см³ – 10 шт.

13.4.3.1.10. Пробирки конические исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 20 шт.

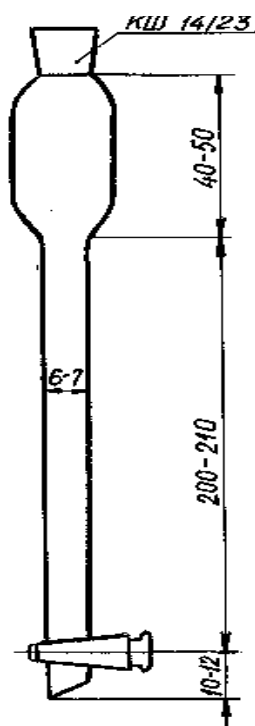
13.4.3.1.11. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

13.4.3.1.12. Колбы конические Кн, исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 10 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.

13.4.3.1.13. Воронки делительные ВД, исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 3 шт.; 1 дм³ – 3 шт.

13.4.3.1.14. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром: 25-36 мм – 4 шт.; 75-100 мм – 1 шт.

13.4.3.1.15. Воронки фильтрующие ВФО с отводом и взаимозаменяемым конусом 19/26, с пористой пластиной (ПОР 160; ПОР 250) или воронка фильтрующая ВФ исполнения 2 и колба с тубусом (Бунзена) исполнения 1,2 вместимостью 0,1-0,25 дм³ или пробирка П40 с



Размеры даны в миллиметрах

Рис. 13.4. Хроматографическая колонка

взаимозаменяемым конусом 19/26 и отводом, высотой 150 мм по ГОСТ 25336-82.

13.4.3.1.16. Стаканы, тип В исполнения 1, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 3 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 400 см³ – 1 шт.; 600 см³ – 1 шт.

13.4.3.1.17. Стаканы, тип Н исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 см³ – 1 шт.

13.4.3.1.18. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

13.4.3.1.19. Эксикатор исполнения 2, диаметром 190 мм по ГОСТ 25336-82.

13.4.3.1.20. Хроматографическая колонка (рисунок 13.4).

13.4.3.1.21. Установка из термически стойкого стекла для перегонки рас-

творителей (круглодонная колба К-1 вместимостью 1 дм³ с конусным шлифом 29/32, елочный дефлегматор длиной не менее 250 мм с конусными шлифами 19/26-29/32, насадка Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник прямой ХПТ, исполнения 1, длиной не менее 400 мм и аллонж АИ-14/23) по ГОСТ 25336-82.

13.4.3.1.22. Слянки вместимостью 1 дм³ и флаконы (аптечные) вместимостью 40-50 см³ с завинчивающимися пробками с полиэтиленовыми вкладышами для хранения водных проб и экстрактов.

13.4.3.1.23. Посуда полиэтиленовая и стеклянная (светлого и темного стекла) для хранения растворов.

13.4.3.1.24. Воронка Бюхнера №1 или №2 по ГОСТ 9147-80.

13.4.3.1.25. Колба с тубусом (колба Бунзена) исполнения 1 или 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 0,5-1,0 дм³.

13.4.3.1.26. Ступка № 4 или № 5 по ГОСТ 9147-80.

13.4.3.1.27. Чашки выпарительные № 3 или № 4 по ГОСТ 9147-80 – 2 шт.

13.4.3.1.28. Палочки фторопластовые или стеклянные – 2 шт.

13.4.3.1.29. Шпатели – 2 шт.

13.4.3.1.30. Шприц стеклянный медицинский без силиконовых уплотнений с иглой длиной около 10 см.

- 13.4.3.1.31. Штатив для делительных воронок.
 - 13.4.3.1.32. Штатив металлический для пробирок.
 - 13.4.3.1.33. Центрифуга лабораторная типа ОПн-ЗУхл4.2 по ТУ 5.375-4260-76.
 - 13.4.3.1.34. Насос вакуумный лабораторный любого типа.
 - 13.4.3.1.35. Электроплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.
 - 13.4.3.1.36. Сита с размером отверстий 0,1 и 0,25 мм.
 - 13.4.3.1.37. Баня водяная.
 - 13.4.3.1.38. Шкаф сушильный общелабораторного назначения с рабочей температурой до 200 °С.
 - 13.4.3.1.39. Аппарат для встряхивания делительных воронок вместимостью 1 дм³ любого типа.
 - 13.4.3.1.40. Респиратор.
- Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 13.4.3.1.

13.4.3.2. Реактивы и материалы

- 13.4.3.2.1. Фосфорномолибденовая кислота водная (ФМК) по ТУ 6-09-3540-78, ч.д.а.
- 13.4.3.2.2. Пирокатехиновый фиолетовый (ПКФ) индикатор по ТУ 6-09-07-1087-78, ч.д.а.
- 13.4.3.2.3. N–додецилпиридиний бромистый (ДДП) по ТУ 6-09-13-620-77, ч. или N–цетилпиридиний бромистый (хлористый) (ЦП) по ТУ 6-09-09-70-77, ч.
- 13.4.3.2.4. Барий хлорид 2-водный по ГОСТ 4108-72, ч.д.а.
- 13.4.3.2.5. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.
- 13.4.3.2.6. Кислота уксусная по ГОСТ 61-75, ч.д.а.
- 13.4.3.2.7. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.
- 13.4.3.2.8. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, ч.д.а.
- 13.4.3.2.9. Натрий серноокислый, безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.
- 13.4.3.2.10. Силикагель крупнопористый КСК-2 или другой марки с аналогичными характеристиками, гранулированный или измельченный (фракция 0,1-0,25 мм).
- 13.4.3.2.11. Хлороформ (трихлорметан) по ГОСТ 20015-88, очищенный.

13.4.3.2.12. Спирт изобутиловый (изобутанол) по ГОСТ 6016-77, ч. или бутанол-1 по ГОСТ 6006-78, ч.

13.4.3.2.13. Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-72.

13.4.3.2.14. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

13.4.3.2.15. Фильтры обеззоленные "белая лента" и "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

13.4.3.2.16. Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556-81.

13.4.3.2.17. Стеклоткань или стекловата.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 13.4.3.2.

13.4.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации неионогенных СПАВ экстракционно-фотометрическим методом основано на экстракции их из воды смесью изобутанол (бутанол)-хлороформ, осаждении неионогенных СПАВ в экстракте раствором ФМК в присутствии хлорида бария, отделении осадка центрифугированием, растворении его в щелочи и определении эквивалентного неионогенным СПАВ молибдена (VI) по его реакции с ПКФ в присутствии катионного СПАВ – ДДП или ЦП, в результате чего образуется комплекс синего (сине-зеленого) цвета. Максимум оптической плотности полученного соединения наблюдается при $\lambda = 690$ нм.

Угол наклона градуировочной зависимости преимущественно определяется числом оксиэтильных групп в молекуле. Влияние алкильного или алкиларильного радикала менее существенно. При выполнении измерений суммарного содержания неионогенных СПАВ и ПЭГ для приготовления градуировочных растворов могут использоваться оксиэтилированные алкилфенолы или спирты с 10-12 оксиэтильными группами, имеющие средний угол наклона градуировочной зависимости по отношению к другим неионогенным СПАВ (например, препараты ОП-10, АФ-12, а также государственные стандартные образцы неионогенных СПАВ, изготавливаемые на основе индивидуальных веществ с 10-12 оксиэтильными группами в молекуле).

Поскольку осаждение комплекса неионогенных СПАВ с ФМК происходит при достижении определенной их концентрации, то часто наблюдается искривление начальной части градуировочной зависи-

мости. Для устранения влияния этого фактора во все пробы, в том числе и холостые, добавляется точно отмеренный объем градуировочного раствора, содержащий 10 мкг неионогенных СПАВ.

Если в пробе воды присутствуют ПЭГ с молекулярной массой более 400, также имеющие полиоксиэтиленовые фрагменты в молекуле, то они определяются совместно с неионогенными СПАВ. Для отделения ПЭГ экстракт пропускают через колонку с силикагелем, а затем элюируют из колонки неионогенные СПАВ. ПЭГ остаются сорбированными на силикагеле. Определяют содержание ПЭГ по разности.

13.4.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

13.4.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации неионогенных СПАВ и ПЭГ в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

13.4.5.2. См. 5.3.3.3.2.

13.4.5.3. См. 4.2.2.5.3.

13.4.5.4. См. 5.2.2.5.4.

13.4.5.5. Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции. При измельчении и просеивании силикагеля следует пользоваться респиратором.

13.4.6. Требования к квалификации операторов

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

13.4.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

13.4.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответство-

вать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы помещают в стеклянную посуду. Из-за биохимической нестойкости и возможности необратимой сорбции неионогенных СПАВ на стенках посуды и на взвешенных веществах при длительном хранении, анализ проб следует проводить в течение 3-4 ч после отбора. Если анализ не может быть выполнен в указанное время, то отмеривают 0,70 дм³ воды, помещают в склянку вместимостью 1 дм³, приливают 30 см³ экстракционной смеси (см. 13.4.9.1.7) и закрывают завинчивающейся пробкой с полиэтиленовым вкладышем. Встряхивают пробу несколько раз, открывая пробку после каждого встряхивания, до тех пор, пока при следующем встряхивании не будет избыточного давления в склянке. Законсервированную таким образом пробу можно хранить до 10 дней при комнатной температуре. При необходимости хранения проб более длительное время следует провести полную экстракцию в соответствии с разделом 13.4.10. Экстракты отделяют от воды и помещают во флаконы (аптечные) вместимостью 40-50 см³ с завинчивающимися пробками и полиэтиленовыми вкладышами и хранят в темноте.

Объем отбираемой пробы не менее 0,7 дм³.

13.4.9. Подготовка к выполнению измерений

13.4.9.1. Приготовление растворов и реактивов

13.4.9.1.1. Раствор гидроксида натрия, 2 моль/дм³

В 0,25 дм³ дистиллированной воды растворяют 20 г гидроксида натрия. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

13.4.9.1.2. Раствор уксусной кислоты, 2 моль/дм³

К 440 см³ дистиллированной воды приливают 60 см³ уксусной кислоты и перемешивают. Раствор устойчив.

13.4.9.1.3. Раствор ФМК водный

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 0,50 г ФМК, приливают 30-40 см³ дистиллированной воды и перемешивают. Добавляют в ту же колбу 0,25 г хлорида бария, 3 см³ концентрированной соляной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. На следующий день раствор фильтруют через фильтр "синяя лента" и хранят в склянке из темного стекла в холодильнике не более 4 мес.

13.4.9.1.4. Раствор ФМК спиртовый

Смешивают 2 см³ водного раствора ФМК с 98 см³ этилового спирта. Хранят в холодильнике в склянке с притертой пробкой. Раствор пригоден до появления зеленого или голубого оттенка.

ВНИМАНИЕ! ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЙ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАСТВОРА ФМК ДОЛЖЕН СТРОГО СООТВЕТСТВОВАТЬ ТРЕБОВАНИЯМ ГОСТ 18300 ПО СОДЕРЖАНИЮ ВОДЫ. ПРИСУТСТВИЕ ИЗБЫТКА ВОДЫ ПРЕПЯТСТВУЕТ ОСАЖДЕНИЮ НЕИОНОГЕННЫХ СПАВ И ДЕЛАЕТ НЕВОЗМОЖНЫМ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ.

13.4.9.1.5. Раствор ПКФ, 0,05 %-ный

В 100 см³ дистиллированной воды растворяют 0,050 г ПКФ. Фильтруют через фильтр "белая лента". Хранят раствор в темной склянке не более 3 дней.

13.4.9.1.6. Раствор ДДП, 0,15 %-ный

В 100 см³ этилового спирта растворяют 0,30 г ДДП или ЦП, добавляют к раствору 100 см³ дистиллированной воды и перемешивают. Полученный раствор хранят не более 3 мес.

13.4.9.1.7. Экстракционная смесь

Смешивают 100 см³ изобутанола (н-бутанола) с 400 см³ хлороформа. Смесь хранят в темной склянке.

13.4.9.1.8. Приготовление элюента

Смешивают 25 см³ этилового спирта, 100 см³ хлороформа и 0,3 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в колбе с притертой пробкой не более недели.

13.4.9.1.9. Подготовка силикагеля и хроматографической колонки

Подготовка силикагеля и хроматографической колонки описана в приложении III.

13.4.9.2. Приготовление градуировочных растворов

13.4.9.2.1. Градуировочный раствор с массовой концентрацией неионогенных СПАВ 1,00 мг/см³ готовят из ГСО, содержащего (0,1000±0,0005) г оксиэтилированного изононилфенола с содержанием основного вещества не менее 99,8 %. Вскрывают ампулу ГСО, количественно переносят ее содержимое в мерную колбу вместимостью 100 см³, тщательно обмывая внутреннюю поверхность ампулы этиловым спиртом из пипетки. Доводят раствор в колбе до метки спиртом и перемешивают.

Полученный раствор хранят в течение года во флаконе с хорошо притертой пробкой или завинчивающейся пробкой с плотным полиэтиленовым вкладышем, обеспечивающими достаточную герметичность флакона.

13.4.9.2.2. Для приготовления раствора с массовой концентрацией неионогенных СПАВ 200 мкг/см³ с помощью пипетки с одной от-

меткой вместимостью 10 см³ помещают 10,0 см³ раствора неионогенных СПАВ с массовой концентрацией 1,00 мг/см³ в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят до метки этиловым спиртом и перемешивают.

Раствор хранят в склянке с хорошо притертой или завинчивающейся пробкой с плотным полиэтиленовым вкладышем не более 3 мес.

13.4.9.2.3. Для приготовления раствора с массовой концентрацией неионогенных СПАВ 10,0 мкг/см³ с помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см³ помещают 5,00 см³ раствора неионогенных СПАВ с массовой концентрацией 200 мкг/см³ в сухую мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки хлороформом и перемешивают.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 дней.

13.4.9.2.4. Допускается использовать для приготовления градуировочного раствора ГСО других типов, изготовленные на основе оксиэтилированных алкилфенолов или спиртов с 10-12 оксиэтильными группами. При использовании ГСО состава водных растворов неионогенных СПАВ в хлороформный раствор после доведения его до метки следует добавить немного безводного сульфата натрия для осушения.

13.4.9.3. Установление градуировочной зависимости

Для приготовления градуировочных образцов в конические (центрифужные) пробирки с помощью градуированной пипетки вместимостью 5 см³ помещают 0; 0; 0,50; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 см³ раствора с массовой концентрацией неионогенных СПАВ 10,0 мкг/см³. Доводят объём раствора в каждой пробирке до 5 см³ хлороформом. Содержание неионогенных СПАВ в образцах будет равно соответственно 0; 0; 5,0; 10; 15; 20; 25; 30 мкг. Добавляют в каждую пробирку ещё 1,0 см³ того же раствора неионогенных СПАВ, 2 см³ спиртового раствора ФМК и далее проводят определение в соответствии с 13.4.10.2.

Примечание — Отсутствие явного светложелтого осадка в двух-трех последних образцах после центрифугирования прежде всего может быть вызвано присутствием избыточной воды в этиловом спирте, использованном для приготовления раствора ФМК; в таких случаях спирт следует осушить и перегнать (см. приложение С.3).

Усреднённую оптическую плотность двух первых образцов, которые являются холостыми, вычитают из оптической плотности остальных образцов. Процедуру повторяют дважды и для установления

градуировочной характеристики используют средние значения оптических плотностей.

Градуировочную зависимость оптической плотности от содержания неионогенных СПАВ в образце рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при замене прибора или использовании новых партий ФМК и ПКФ, но не реже одного раза в квартал.

13.4.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

13.4.9.4.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед анализом проб воды.

13.4.9.4.2. См. 2.5.3 и таблицу 13.5.

Таблица 13.5

Допустимые расхождения между измеренными и приписанными значениями содержания неионогенных СПАВ в образце при контроле стабильности градуировочной характеристики

Приписанное значение содержания неионогенных СПАВ в образце, мкг	5,0	10	15	20	25	30
Допустимое расхождение d, мкг	0,7	1,2	1,6	2,2	1,9	1,9

13.4.10. Выполнение измерений

13.4.10.1. Выделение неионогенных СПАВ из воды

В делительную воронку вместимостью 1 дм³ помещают 0,70 дм³ воды, добавляют 30 г хлорида натрия, 30 см³ экстракционной смеси и экстрагируют неионогенные СПАВ в течение 10 мин вручную или с помощью аппарата для встряхивания. После расслаивания экстракт вместе с эмульсией сливают в коническую колбу с притёртой пробкой. К водной пробе добавляют 5 см³ хлороформа и экстрагируют ещё 2 мин. Экстракт после расслаивания сливают в ту же колбу.

Если проба была законсервирована на месте отбора экстракционной смесью, то её переносят из склянки в делительную воронку вместе с растворителем, добавляют 30 г хлорида натрия и проводят экстракцию, не добавляя больше экстракционную смесь. Склянку, в которой хранилась проба, споласкивают 5 см³ хлороформа и используют его для проведения второй экстракции.

Для разрушения эмульсии полученный экстракт фильтруют под небольшим вакуумом через воронку с пористой пластиной, на которую дополнительно кладут фильтр "белая лента", вырезанный точно по размеру пластины. Если воронка имеет шлиф и отвод, то фильтрование проводят в делительную воронку вместимостью 100 см³. Если используется воронка без отвода, то фильтрат собирают в колбу Бунзена или пробирку с отводом вместимостью 100 см³, а затем переносят его в делительную воронку.

Осадок на фильтре промывают дважды по 5 см³ этилового спирта, нагретого почти до кипения. Первой порцией спирта промывают также колбу или флакон, в которых находился экстракт. К экстракту добавляют 50 см³ дистиллированной воды и промывают его, встряхивая воронку в течение 1,5-2 мин. После расслоения фаз хлороформный экстракт переносят через воронку с комочком хлопковой или стеклянной ваты, смоченной хлороформом, в мерную колбу или градуированную пробирку вместимостью 25 см³ с притертой пробкой. Промывают вату небольшим количеством хлороформа и доводят объём экстракта до метки. Если экстракт получился мутным, добавляют безводного сульфата натрия до осветления экстракта.

Если экстракт, полученный при экстракции исходной пробы воды, прозрачен, не содержит эмульсии или взвешенных частиц, то его можно сразу фильтровать через вату в мерную колбу или пробирку.

13.4.10.2. Анализ экстракта

С помощью сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см³ отбирают 5,0 см³ полученного экстракта, переносят в сухую центрифужную коническую пробирку, добавляют 1,0 см³ раствора с массовой концентрацией неионогенных СПАВ 10 мкг/см³, 2 см³ спиртового раствора ФМК и тщательно перемешивают содержимое пробирки фторопластовой (или стеклянной) палочкой. Оставляют пробирки стоять в течение 10 мин, затем центрифугируют их в течение 5 мин при скорости 1500 об/мин. После остановки центрифуги хлороформ из пробирок осторожно сливают, плавно переворачивая пробирку, или отбирают его с помощью шприца с длинной иглой так, чтобы не взмутить осадок. В пробирке при этом должно остаться около 0,2 см³ растворителя. Затем стенки пробирки из пипетки промывают 1,5 см³ смеси 3 частей хлороформа с 1 частью этилового спирта и вновь центрифугируют 5 мин. Промывной раствор также осторожно удаляют. В пробирки добавляют по 0,5 см³ раствора гидроксида натрия, 2 моль/дм³, и ставят на водяную баню с температурой 80-100 °С (низ-

кий стакан вместимостью 250 см³ с небольшим количеством дистиллированной воды).

Через 5 мин пробирки вынимают, содержимое пробирок разбавляют до 5-7 см³ дистиллированной водой и переносят в мерные колбы (или градуированные пробирки) вместимостью 25 см³, ополаскивая центрифужные пробирки еще дважды дистиллированной водой. Добавляют к полученному раствору 3,0 см³ раствора уксусной кислоты, 1,0 см³ раствора ПКФ, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Добавляют 1,0 см³ раствора ДДП или ЦП и вновь перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз (не встряхивать!).

Через 10 мин измеряют оптическую плотность полученных проб в кюветах с толщиной поглощающего слоя 3 см относительно дистиллированной воды на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 690 нм, на фотометре, снабженном светофильтрами – со светофильтром, максимум пропускания которого находится при длине волны от 670 до 700 нм.

Одновременно с пробами выполняют холостой опыт. Для этого в две центрифужные пробирки помещают 5 см³ хлороформа, добавляют 1,0 см³ хлороформного раствора с массовой концентрацией неионогенных СПАВ 10 мкг/см³, 2 см³ раствора ФМК и далее проводят те же операции, что и с пробами. Усреднённое значение холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

Если оптическая плотность пробы выходит за пределы градуировочной зависимости, следует выполнить повторное определение, используя меньшую аликвоту экстракта (от 1 до 3 см³), разбавленную хлороформом до 5 см³.

Анализ каждого экстракта выполняют дважды, полученные оптические плотности усредняют, если расхождение между ними не превышает 25 % по отношению к среднему значению при оптической плотности, соответствующей содержанию неионогенных СПАВ 10 мкг и менее, и 20 % при более высоких значениях оптической плотности.

В том случае, когда полученное по градуировочной зависимости содержание неионогенных СПАВ составляет 5 мкг или менее, для уточнения результата отбирают 10-15 см³ экстракта в стакан вместимостью 50 см³ и упаривают на водяной бане до объёма примерно 4 см³. Переносят упаренный экстракт в центрифужную пробирку, доводят объём до 5 см³, сполоснув стакан хлороформом, и вновь проводят определение.

Сливы хлороформа после выполнения измерений собирают в отдельную темную склянку с надписью "Слив хлороформа", содержащую небольшое количество дистиллированной воды, и затем регенерируют в соответствии с приложением С или утилизируют согласно установленным правилам.

13.4.10.3. Отделение ПЭГ

Если в пробе могут присутствовать ПЭГ, определяющиеся совместно с неионогенными СПАВ, последние отделяют пропусканьем экстракта через колонку с силикагелем, подготовленную, как описано в приложении Ш. Для этого пипеткой отбирают аликвоту экстракта от 2 до 8 см³, содержащую не более 30 мкг неионогенных СПАВ, и помещают её в хроматографическую колонку. Вносить пробу в колонку следует осторожно, так, чтобы не взмутить силикагель. Пробу пропускают через колонку со скоростью 0,5-1 см³/мин. Когда уровень растворителя в колонке достигнет уровня силикагеля, промывают стенки верхней части колонки 0,5-1 см³ хлороформа и также пропускают его через слой силикагеля. Необходимо следить, чтобы уровень растворителя в колонке не опускался ниже уровня силикагеля.

После пропускания пробы в колонку приливают около 10 см³ элюента и также пропускают его со скоростью 0,5-1 см³/мин. Первые 3 см³ элюата отбрасывают, последующие 4-5 см³ отбирают в центрифужную пробирку и проводят определение неионогенных СПАВ, как описано в 13.4.10.2. ПЭГ в этих условиях остаются в колонке.

13.4.11. Вычисление и оформление результатов измерений

13.4.11.1. По градуировочной зависимости находят содержание неионогенных СПАВ, мкг, во взятой аликвоте экстракта, соответствующее полученному значению оптической плотности.

Массовую концентрацию неионогенных СПАВ в анализируемой пробе воды в пересчете на используемый стандарт X, мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{q \cdot 25}{V_1 \cdot V_2}, \quad (13.4)$$

где X – массовая концентрация неионогенных СПАВ в анализируемой пробе, мкг/дм³;

q – содержание неионогенных СПАВ в аликвоте экстракта, найденное по градуировочной зависимости, мкг;

V_1 – объём аликвоты экстракта, см³;

V_2 – объём пробы воды, взятый для анализа, дм³.

Массовую концентрацию ПЭГ $X_{\text{ПЭГ}}$, мкг/дм³, в пересчете на тот же стандарт вычисляют по разности между массовой концентрацией неионогенных СПАВ, найденной до и после пропускания экстракта через колонку с силикагелем.

13.4.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (13.5)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристик погрешности результатов измерения для данной массовой концентрации неионогенных СПАВ или ПЭГ, мкг/дм³ (таблицы 13.3, 13.4).

13.4.11.3. Погрешность расчета массовой концентрации ПЭГ $\Delta_{\text{ПЭГ}}$, мкг/дм³, вычисляют по формуле

$$\Delta_{\text{ПЭГ}} = X_{\text{ПЭГ}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{X_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_2}{X_2}\right)^2}, \quad (13.6)$$

где Δ_1, Δ_2 – значения характеристик погрешности, соответствующие массовой концентрации неионогенных СПАВ, найденной до (X_1) и после (X_2) пропускания экстракта через колонку с силикагелем, мкг/дм³.

13.4.11.4. См. 2.4.2.2.2.

13.4.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.4.12.1. Общие положения

13.4.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13.4.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

13.4.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок
См. 2.5.2.5.

13.4.13.Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

14. Метанол, формальдегид

14.1. Общая характеристика и методы определения

Метанол (метиловый спирт) широко используется как сырье и растворитель в разных производствах; наибольшая часть его идет на получение формальдегида и муравьиной кислоты.

В поверхностные воды метанол поступает со сточными водами производств основного органического синтеза, синтетического каучука, пластмасс, искусственных волокон, лаков, красок, лекарственных препаратов; предприятий по переработке твердого топлива и др. Содержание метанола в загрязненных поверхностных водах может достигать десятых долей и даже единиц миллиграммов в кубическом дециметре. Снижение концентрации метанола в водных объектах происходит за счет биохимического и химического окисления, однако, при окислении метанола образуется формальдегид, обладающий не меньшей токсичностью и мутагенностью. Повышенное содержание метанола в воде приводит к нарушению кислородного режима, что отрицательно сказывается на нормальной жизнедеятельности гидробионтов, тормозит процессы нитрификации.

Содержание метанола в природных водах нормируется. Его ПДК в водных объектах рыбохозяйственного назначения составляет $0,1 \text{ мг/дм}^3$, хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования – $3,0 \text{ мг/дм}^3$ [10, 28].

Формальдегид в водных объектах образуется как продукт биохимической трансформации органических веществ, а также фотолитического окисления метана. Антропогенными источниками поступления формальдегида являются сточные воды производств формалина (40 %-ного водного раствора формальдегида), феноло-, меламино-, и мочевино-формальдегидных смол, синтетического каучука, уротропина, фармацевтических препаратов, взрывчатых веществ, красителей, а также предприятий кожевенной, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности. В заметных количествах формальдегид содержится и в сточных водах, прошедших биохимическую очистку, являясь продуктом жизнедеятельности микроорганизмов активного ила.

В водных растворах формальдегид может находиться как в мономерном состоянии, так и в виде полимеров (полиоксиметиленов) общей формулы $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$. При действии щелочи или

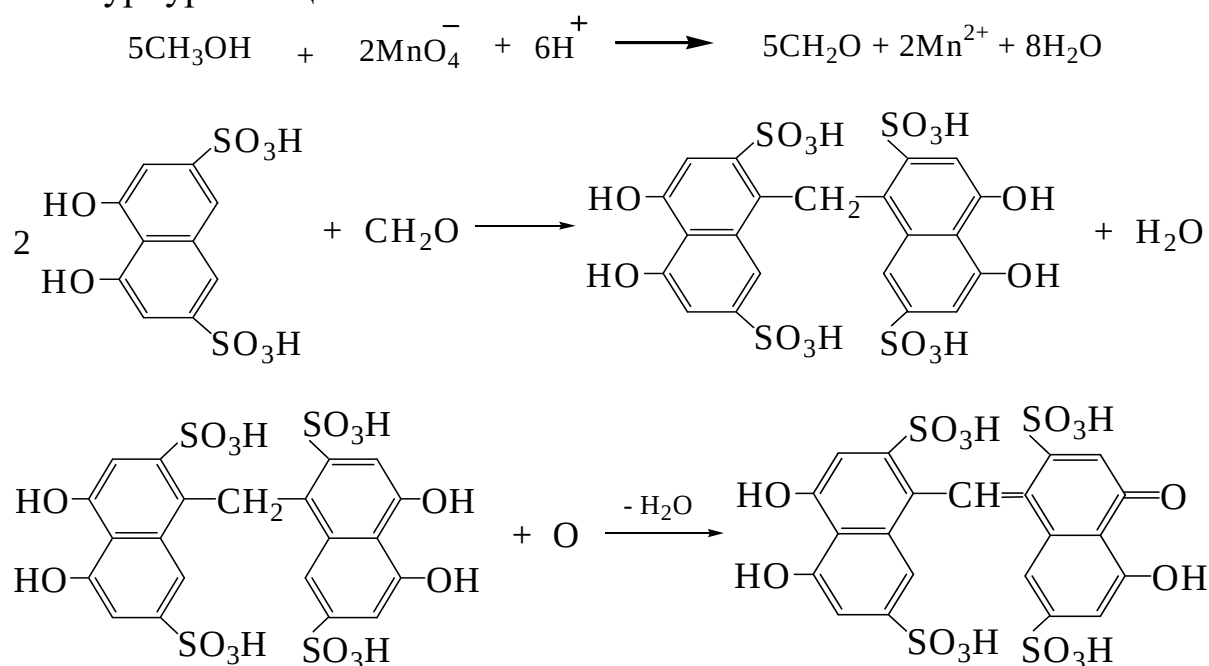
нагревании в сернокислой среде они деполимеризуются, превращаясь в формальдегид.

Уменьшение концентрации формальдегида в водной среде преимущественно связано с его биodeградацией. В аэробных условиях при 20 °С формальдегид разлагается в течение 30 ч, в анаэробных – примерно 48 ч.

Формальдегид обладает сильным раздражающим, аллергенным, мутагенным, эмбриотропным действиями [70]. Вследствие токсического воздействия на водные организмы, содержание свободного формальдегида в поверхностных водах нормируется.

Для водных объектов рыбохозяйственного назначения ПДК формальдегида составляет 0,1 мг/дм³, а для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования – 0,05 мг/дм³ [10, 28].

Для определения метанола в природных водах наиболее часто используется фотометрическая методика, приведенная в настоящем руководстве. Методика основана на окислении метанола до формальдегида перманганатом калия и последующем взаимодействии формальдегида с хромотроповой кислотой с образованием соединения пурпурного цвета



Типичная градуировочная зависимость для определения метанола по этой методике представлена на рис.14.1.

Другие методы используются реже из-за недостаточной чувствительности или потребности в сложном оборудовании. Например, можно определять метанол прямым хроматографированием пробы

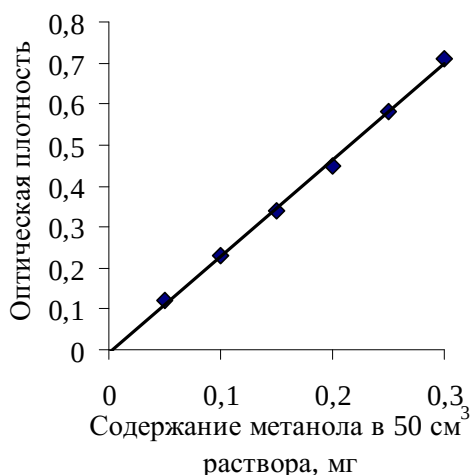


Рис. 14.1. Градуировочная зависимость для определения метанола с хромотроповой кислотой при 570 нм

ние с тремя первыми реагентами характеризуется либо недостаточной чувствительностью, либо худшей воспроизводимостью, чем определение с ацетилацетоном, поэтому предпочтительным реагентом для определения формальдегида является ацетилацетон. Градуировочная зависимость для определения формальдегида с ацетилацетоном по

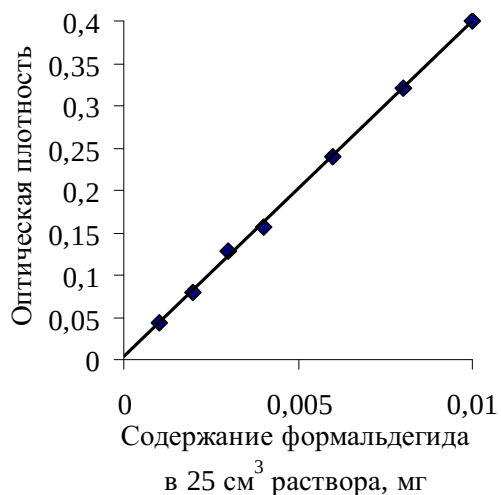


Рис. 14.2. Градуировочная зависимость для определения формальдегида с ацетилацетоном при 412 нм

РД 52.24.492 представлена на рис. 14.2.

Следует отметить, что все перечисленные реагенты недостаточно избирательны, поэтому определение формальдегида в природной воде следует проводить с предварительной отгонкой его из воды, в результате чего устраняется подавляющая часть мешающих влияний. При этом надо иметь в виду, что при отгонке из кислой среды кроме свободного формальдегида будет определяться формальдегид, находящийся в составе уротропина, если последний присутствует в пробе, поскольку при кипячении в сернокислой среде уротропин разлагается на исходные компоненты – формальдегид и аммиак.

Кроме фотометрических, для определения формальдегида предложена флюориметрическая методика [72], однако особыми преимуществами

воды, используя подходящую фазу, однако низкая чувствительность делает эту методику малоприменимой для анализа природных вод.

Для определения формальдегида фотометрические методики в настоящее время также являются наиболее приемлемыми. В качестве реактивов могут использоваться 2,4-динитрофенилгидразин, фенилгидразина гидрохлорид в присутствии гексацианоферрата (III) калия, хромотроповая кислота, ацетилацетон [11, 46, 71]. Определе-

ществами она не обладает. Для устранения мешающих влияний при этом также используется предварительная отгонка формальдегида из пробы воды.

14.2. РД 52.24.423. Массовая концентрация метанола в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с хромотроповой кислотой

14.2.1. Область применения

14.2.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации метанола в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,10 мг/дм³ до 1,50 мг/дм³ фотометрическим методом. При анализе проб воды с массовой концентрацией метанола, превышающей 1,50 мг/дм³, необходимо соответствующее разбавление пробы дистиллированной водой.

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

14.2.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

14.2.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 14.1.

Таблица 14.1

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности Р = 0,95

Диапазон измеряемых концентраций метанола Х, 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) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 0,10 до 1,50 включ.	0,01+0,035·С	0,01+0,053·С	0,03+0,085·С	0,03+0,13·С

При выполнении измерений метанола в пробах с массовой концентрацией свыше $1,50 \text{ мг/дм}^3$ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения концентрации метанола в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения метанола составляет $0,06 \text{ мг/дм}^3$.

14.2.2.2. См. 4.2.2.2.2.

14.2.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

14.2.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

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

14.2.3.1.4. Пипетки градуированные 2-го класса точности, исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см^3 – 4 шт.; 2 см^3 – 1 шт.; 5 см^3 – 2 шт.; 10 см^3 – 1 шт.

14.2.3.1.5. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см^3 – 2 шт.; 10 см^3 – 1 шт.

14.2.3.1.6. Пробирки градуированные исполнения 2 с взаимозаменяемым конусом 14/23 с притертой стеклянной пробкой по ГОСТ 1770-74 вместимостью $20\text{--}25 \text{ см}^3$ – 7 шт.

14.2.3.1.7. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см^3 – 2 шт.; 25 см^3 – 1 шт.; 50 см^3 – 1 шт.; 100 см^3 – 1 шт.; 250 см^3 – 1 шт.

14.2.3.1.8. Стаканы, тип В, исполнения 1, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см^3 – 1 шт.; 600 см^3 – 2 шт.

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

14.2.3.1.10. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром: $25\text{--}36 \text{ мм}$ – 3 шт.; 56 мм – 1 шт.

14.2.3.1.11. Установки из стекла для отгонки метанола (круглодонные колбы К-1 вместимостью 500 см^3 с конусным шлифом 29/32, переходы П-1–29/32–14/23, каплеуловители КО-14/23–60 или КО-

14/23–100, холодильники прямые ХПТ, исполнения 1, 2 длиной 250–400 мм) по ГОСТ 25336-82 – 3 шт.

14.2.3.1.12. Холодильники обратные ХПТ исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 – 3 шт.

14.2.3.1.13. Колбы конические Кн исполнения 2, ТХС, со стеклянной или пластиковой пробкой по ГОСТ 25336-82 вместимостью 25–50 см³ – 2 шт.

14.2.3.1.14. Палочки стеклянные длиной 25–30 см, диаметром 3–4 мм – 10 шт.

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

14.2.3.1.16. Баня водяная.

14.2.3.1.17. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 250 см³ и 500 см³.

14.2.3.1.18. Посуда из бесцветного и темного стекла для хранения проб и растворов вместимостью 50, 100 и 500 см³.

14.2.3.1.19. Холодильник бытовой.

14.2.3.1.20. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 14.2.3.1.

14.2.3.2. Реактивы и материалы

14.2.3.2.1. Метанол (метиловый спирт) по ГОСТ 6995-77, х.ч.

14.2.3.2.2. Динатриевая соль хромотроповой кислоты по ТУ 6-09-3749-74, ч.д.а.

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

14.2.3.2.4. Натрий сернистокислый безводный (сульфит натрия) по ГОСТ 195-77, ч.д.а.

14.2.3.2.5. Серная кислота по ГОСТ 4204-77, ч.д.а.

14.2.3.2.6. Серебро азотнокислое (нитрат серебра) по ГОСТ 1277-75, ч.д.а. (допустимо ч.) или медь сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165-78, ч.д.а., и калий-натрий виннокислый 4-водный (тарترات калия-натрия) по ГОСТ 5845-79, ч.д.а.

14.2.3.2.7. Натрий гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

14.2.3.2.8. Глицерин по ГОСТ 6259-75, ч.

14.2.3.2.9. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 14.2.3.2.

14.2.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации метанола фотометрическим методом основано на окислении его в кислой среде перманганатом калия до формальдегида и последующей реакции формальдегида с хромотроповой кислотой, с которой формальдегид в сильноокислой среде образует окрашенное в пурпурный (фиолетовый) цвет соединение. Максимум оптической плотности полученного соединения наблюдается при 570 нм. Реакция окисления метанола в формальдегид протекает не количественно, так как формальдегид далее может окисляться в муравьиную и угольную кислоты. В связи с этим, для получения воспроизводимых результатов важно строго соблюдать постоянство условий определения.

Отделение метанола от сопутствующих веществ производится путем предварительной отгонки его с водяным паром.

14.2.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

14.2.5.2. См. 4.3.2.5.2.

14.2.5.3. См. 4.2.2.5.3.

14.2.5.4. См. 5.2.2.5.4.

14.2.5.5. Оператор должен быть проинструктирован о специфических мерах безопасности при работе с метанолом.

14.2.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 6 месяцев, освоившие методику.

14.2.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

14.2.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы помещают в стеклянную посуду. Метанол является биохимически неустойчивым соединением, поэтому анализ пробы должен быть проведен не позднее 4 ч с момента отбора пробы. При охлаждении до 3-5 °С допускается хранение проб в течение суток. Более длительное хранение (до 5 сут.) возможно при замораживании пробы или при добавлении 2 см³ концентрированной серной кислоты на 1 дм³ воды и охлаждении пробы до температуры менее 10 °С.

Объем отбираемой пробы не менее 0,4 дм³.

14.2.9. Подготовка к выполнению измерений

14.2.9.1. Приготовление растворов и реактивов

14.2.9.1.1. Раствор динатриевой соли хромотроповой кислоты, 10 %-ный

В колбу вместимостью 25 см³ помещают 1,5 г динатриевой соли хромотроповой кислоты, добавляют 14 см³ дистиллированной воды и растворяют энергичным встряхиванием; полученный раствор фильтруют. Раствор готовят непосредственно перед использованием.

14.2.9.1.2. Раствор перманганата калия, 2 %-ный

2 г перманганата калия растворяют в 98 см³ дистиллированной воды. Хранят не более 1 мес. в темной склянке.

14.2.9.1.3. Раствор сульфита натрия, насыщенный

В стакан вместимостью 250 см³ приливают 100 см³ дистиллированной воды и вносят сульфит натрия до насыщения. Дают раствору отстояться, при необходимости охлаждают и осторожно сливают раствор над осадком в темную склянку. Хранят в темной склянке в холодильнике не более 1 мес.

14.2.9.1.4. Раствор серной кислоты, 1:3

50 см концентрированной серной кислоты осторожно при перемешивании добавляют к 150 см³ дистиллированной воды в стакане вместимостью 500 см³, затем охлаждают. Раствор устойчив.

14.2.9.1.5. Раствор гидроксида натрия, 30 %-ный

30 г гидроксида натрия растворяют в 70 см³ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде.

14.2.9.1.6. Раствор нитрата серебра, 10 %-ный

10 г нитрата серебра растворяют в 90 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в темной склянке.

14.2.9.1.7. Раствор сульфата меди, 14 %-ный

14 г сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) растворяют в 86 см³ дистиллированной воды.

14.2.9.1.8. Щелочной раствор тартрата меди

В стакан вместимостью 250 см³ приливают 75 см³ дистиллированной воды, добавляют 34,6 г тартрата калия-натрия ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), перемешивают, добавляют 20 г гидроксида натрия и вновь перемешивают до полного растворения. Хранят в полиэтиленовой посуде. Перед использованием две части щелочного раствора тартрата калия-натрия смешивают с одной частью раствора сульфата меди.

14.2.9.2. Приготовление градуировочного раствора

Градуировочный раствор с массовой концентрацией метанола 0,0500 мг/см³, аттестованный по процедуре приготовления, готовят из метанола квалификации х.ч. в соответствии с приложением Д.

14.2.9.3. Установление градуировочной зависимости

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 50 см³ помещают с помощью градуированной пипетки вместимостью 10 см³ 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 см³ раствора метанола с массовой концентрацией 0,0500 мг/см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Содержание метанола в полученных образцах равно соответственно 0; 0,050; 0,100; 0,150; 0,200; 0,250; 0,300 мг. Отбирают по 5,0 см³ каждого раствора в градуированные пробирки и далее проводят определение метанола, как указано в 14.2.10.1 (исключая процедуру отгонки).

Градуировочную зависимость оптической плотности от содержания метанола в образце рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при замене прибора или использовании хромотроповой кислоты из новой партии, но не реже одного раза в год.

14.2.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

14.2.9.4.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз при анализе серии проб воды (или 1 раз в день при анализе большого количества проб).

14.2.9.4.2. См. 2.5.3 и таблицу 14.2.

Таблица 14.2

Допустимые расхождения между измеренными и приписанными значениями содержания метанола в образце при контроле стабильности градуировочной характеристики

Приписанное значение содержания метанола в образце С, мг	0,050	0,100	0,150	0,200	0,250	0,300
Допустимое расхождение d, мг	0,004	0,006	0,008	0,011	0,013	0,015

14.2.10. Выполнение измерений

14.2.10.1. Выполнение измерений при отсутствии мешающих веществ

Отбирают 200 см³ анализируемой воды цилиндром вместимостью 250 см³ и помещают в круглодонную колбу вместимостью 500 см³. В колбу помещают несколько кипяtilьных камешков (кусочки неглазурованного фарфора или фаянса или пористого стекла) и добавляют 10 см³ концентрированной серной кислоты. Устанавливают колбу на электроплитку, подсоединяют каплеуловитель, холодильник, нагревают пробу и отгоняют 50 см³ в мерную колбу вместимостью 50 см³.

Отбирают 5,0 см³ отгона, помещают его в градуированную пробирку с притертой пробкой, добавляют 1 см³ раствора серной кислоты (1:3), 0,5 см³ раствора перманганата калия, после чего закрывают пробкой, встряхивают 5 раз и оставляют на 10 мин. Параллельно в другую пробирку с притертой пробкой наливают 5,0 см³ дистиллированной воды, добавляют те же реактивы, которые добавляли и в пробирку с анализируемой водой, и затем по каплям приливают раствор сульфита натрия до обесцвечивания (эта проба является холостым опытом). Столько же раствора сульфита натрия вводят в пробирку с анализируемой водой.

Затем в каждую пробирку добавляют 0,5 см³ свежеприготовленного раствора динатриевой соли хромотроповой кислоты, перемешивают тонкой палочкой, осторожно добавляют 5 см³ концентрированной серной кислоты и вновь перемешивают палочкой.

Пробирки без пробок (не вынимая палочки) ставят в нагретую водяную баню (стакан вместимостью 600 см³, содержащий 200 - 250 см³ дистиллированной воды) и кипятят 30 мин. После кипячения охлаждают до комнатной температуры, доводят объем раствора до 15 см³ дистиллированной водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность растворов в кюветах с толщиной поглощающего слоя 3 см на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 570 нм, на фотометре, снабженном светофильтрами, при длине волны 590 нм относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности пробы.

Если полученное значение оптической плотности пробы выходит за верхний предел градуировочной зависимости, следует повторить определение, используя меньшую aliquоту отгона (1,0-3,0 см³), доведенную до 5,0 см³ дистиллированной водой, или разбавляя исходную пробу перед отгонкой таким образом, чтобы содержание метанола в отгоне находилось в пределах от 0,15 до 0,30 мг.

14.2.10.2. Выполнение измерений в присутствии формальдегида и фенола

При отгонке устраняется мешающее влияние большинства компонентов матрицы пробы, за исключением формальдегида и фенола, перегоняющихся вместе с метанолом частично или полностью. Формальдегид оказывает мешающее влияние на определение метанола при концентрации его выше 0,2 мг/дм³, при меньшей концентрации влиянием формальдегида можно пренебречь. Фенол оказывает мешающее влияние при очень высоких концентрациях (более 10 мг/дм³), практически нереальных для природных вод и очищенных сточных вод.

Устранение влияния формальдегида проводят предварительным окислением его щелочным раствором нитрата серебра или тартрата меди. Для этого к пробе воды, отобранной в колбу для отгонки, приливают 10 см³ 10 %-ного раствора нитрата серебра и 20 см³ 30 %-ного раствора гидроксида натрия (или 30 см³ щелочного раствора тартрата меди) и кипятят с обратным холодильником на водно-глицериновой бане (1:1) в течение 25-30 мин. Формальдегид окисляется и далее не мешает определению; одновременно при этом устраняется возможное влияние фенолов при высоком их содержании. Затем отключают нагрев, охлаждают пробу до 30-35 °С и фильтруют пробу в другую круглодонную колбу той же вместимости через складчатый бумаж-

ный фильтр «белая лента». Колбу устанавливают на электроплитку и проводят измерение массовой концентрации метанола согласно 14.2.10.1. Если при кипячении пробы со щелочным раствором образуется незначительное количество осадка, не мешающее проведению отгонки, допускается исключать процедуру фильтрования.

14.2.11. Вычисление и оформление результатов измерений

14.2.11.1. По градуировочной зависимости находят содержание метанола в отгоне q , мг.

Массовую концентрацию метанола в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{q \cdot 1000 \cdot 1,2}{V}, \quad (14.1)$$

где q – содержание метанола в отгоне, найденное по градуировочной зависимости, мг;

1,2 – коэффициент, учитывающий степень отгонки метанола из пробы воды;

V – объем взятой для отгонки воды, см³.

Если измерение проводилось после разбавления отгона, то в полученный результат вводят соответствующую поправку.

14.2.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (14.2)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристик погрешности результатов измерения для данной массовой концентрации метанола, мг/дм³ (таблица 14.1).

14.2.11.3. См.2.4.2.2.2.

14.2.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

14.2.12.1. Общие положения

14.2.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

14.2.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

14.2.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5.

14.2.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

14.3. РД 52.24.492. Массовая концентрация формальдегида в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с ацетилацетоном

14.3.1. Область применения

14.3.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает фотометрическую методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации формальдегида в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,025 мг/дм³ до 0,250 мг/дм³. Допускается выполнение измерений в пробах с массовой концентрацией формальдегида, превышающей 0,250 мг/дм³ при соответствующем разбавлении пробы дистиллированной водой, не содержащей формальдегида.

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

14.3.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

14.3.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата

измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 14.3.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией формальдегида свыше 0,250 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения концентрации формальдегида в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Таблица 14.3

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации формальдегида 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) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 0,025 до 0,250 включ.	$0,001 + 0,03 \cdot X$	$0,001 + 0,05 \cdot X$	$0,001 + 0,05 \cdot X$	$0,003 + 0,11 \cdot X$

Предел обнаружения формальдегида составляет 0,01 мг/дм³.

14.3.2.2. См. 4.2.2.2.2.

14.3.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

14.3.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства.

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

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

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

14.3.3.1.4. Стандартный образец состава водных растворов формальдегида, ГСО 7347-96 (далее – ГСО).

14.3.3.1.5. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 7 шт.; 100 см³ – 3 шт.; 500 см³ – 1 шт.

14.3.3.1.6. Бюретка 2-го класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью 25 см³ – 1 шт.

14.3.3.1.7. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 5 шт.; 2 см³ – 4 шт.; 5 см³ – 6 шт.; 10 см³ – 1 шт.

14.3.3.1.8. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 3 шт.; 10 см³ – 3 шт.; 20 см³ – 1 шт.

14.3.3.1.9. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 3 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 4 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 2 шт.

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

14.3.3.1.11. Установки из стекла для отгонки формальдегида, включающие круглодонные колбы К-1 вместимостью 250 см³ с взаимозаменяемым конусом 29/32, переходы П-1–29/32–14/23, каплеуловители КО-14/23–60 или КО-14/23–100, холодильники прямые ХПТ, исполнения 1, 3 длиной 300-400 мм по ГОСТ 25336-82.

14.3.3.1.12. Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50-100 см³ – 10 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

14.3.3.1.13. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 10 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 600 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

14.3.3.1.14. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 4 шт.

14.3.3.1.15. Шпатели.

14.3.3.1.16. Палочки стеклянные длиной 25-30 см, диаметром 3-4 мм – 2 шт.

14.3.3.1.17. Посуда стеклянная из темного и светлого стекла для хранения проб, градуировочных и вспомогательных растворов с завинчивающимися или притертыми пробками вместимостью 50, 100 и 500 см³.

14.3.3.1.18. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения растворов вместимостью 100 или 250 см³.

14.3.3.1.19. Холодильник бытовой.

14.3.3.1.20. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

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

14.3.3.1.22. Баня водяная.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 14.3.3.1.

14.3.3.2. Реактивы и материалы

14.3.3.2.1. Формалин технический по ГОСТ 1625-89 (при отсутствии ГСО).

14.3.3.2.2. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, ч.д.а.

14.3.3.2.3. Кислота уксусная по ГОСТ 61-75, ч.д.а.

14.3.3.2.4. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

14.3.3.2.5. Калий гидроокись (гидроксид калия) по ГОСТ 24363-80, ч.д.а., или натрий гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

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

14.3.3.2.7. Ацетилацетон по ГОСТ 10259-78, ч.д.а., свежеперегнанный.

14.3.3.2.8. Йод кристаллический по ГОСТ 4159-79, ч.д.а.

14.3.3.2.9. Натрий серноватисто-кислый 5-водный (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068-86, ч.д.а.

14.3.3.2.10. Калий двухромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч.

14.3.3.2.11. Крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76.

14.3.3.2.12. Калий йодистый (йодид калия) по ГОСТ 4232-74, ч.д.а.

14.3.3.2.13. Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

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

14.3.3.2.15. 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 14.3.3.2.

14.3.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации формальдегида фотометрическим методом основано на отгонке его из пробы воды с водяным паром и последующем взаимодействии с ацетилацетоном в присутствии ионов аммония с образованием окрашенного в желтый

цвет продукта реакции. Максимум оптической плотности в спектре поглощения образовавшегося соединения наблюдается при 412 нм.

14.3.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

14.3.5.2. См. 4.3.2.5.2.

14.3.5.3. См. 4.2.2.5.3.

14.3.5.4. См. 5.2.2.5.4.

14.3.5.5. См. 5.2.2.5.5.

14.3.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, освоившие методику.

14.3.7. Условия выполнения измерений

См. 4.2.2.7.

14.3.8. Отбор и хранение проб

Отбор и хранение проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 0,4 дм³.

Анализ проб следует проводить не позднее 6 ч после отбора при хранении пробы при температуре выше 10 °С, либо в течение двух суток, если проба хранится при температуре ниже 10 °С; пробу, законсервированную серной кислотой из расчёта 2 см³ раствора кислоты (1:1) на 400 см³ воды, допустимо хранить до 2 недель.

14.3.9. Подготовка к выполнению измерений

14.3.9.1. Приготовление растворов и реактивов

14.3.9.1.1. Дистиллированная вода, очищенная от формальдегида
Дистиллированную воду кипятят в течение 30 мин и охлаждают до комнатной температуры.

14.3.9.1.2. Раствор серной кислоты, 1:1
К 100 см³ дистиллированной воды при постоянном перемешивании добавляют 100 см³ серной кислоты и охлаждают.

14.3.9.1.3. Раствор ацетилацетона, 5 %-ный
К 38 см³ дистиллированной воды добавляют 2 см³ ацетилацетона и перемешивают до полного растворения. Хранят в холодильнике в склянке с притёртой пробкой не более 10 дней.

14.3.9.1.4. Аммонийно-ацетатный буферный раствор
К 80 см³ уксусной кислоты при перемешивании добавляют 90 см³ концентрированного раствора аммиака. Оптимальное значение рН буферного раствора от 5.9 до 6.2, допустимо использовать буферный раствор с рН от 5,7. Хранят в плотно закрытой склянке.

14.3.9.2. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочный раствор готовят из ГСО с содержанием формальдегида 1,00 мг/см³.

14.3.9.2.1. Приготовление раствора с массовой концентрацией формальдегида 0,0500 мг/см³

Вскрывают ампулу ГСО формальдегида и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают 5,00 см³ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация формальдегида в полученном растворе составляет 0,0500 мг/см³.

Раствор хранят в плотно закрытой посуде в холодильнике в течение 3 сут.

14.3.9.2.2. Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией формальдегида 0,00500 мг/см³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ при помощи пипетки с одной отметкой приливают 10,0 см³ раствора формальдегида с концентрацией 0,0500 мг/см³. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация формальдегида в градуировочном растворе составляет 0,00500 мг/см³.

Раствор используют в течение рабочего дня.

14.3.9.2.3. При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованные растворы формальдегида, приготовленные из формалина.

Методика приготовления аттестованных растворов приведена в приложении Д.

14.3.9.3. Установление градуировочной зависимости

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 25 см³ вносят по 20 см³ дистиллированной воды (см. 14.3.9.1.1), градуированными пипетками вместимостью 1 и 2 см³ добавляют 0; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,2; 1,6; 2,0 см³ градуировочного раствора с массовой концентрацией формальдегида 0,00500 мг/см³ и доводят объемы растворов в колбах до метки. Содержание формальдегида в полученных образцах составляет 0; 0,0010; 0,0020; 0,0030; 0,0040; 0,0060; 0,0080; 0,010 мг.

Растворы переносят в конические колбы вместимостью 50-100 см³ и выполняют определение, как описано в разделе 14.3.10, исключая процедуру отгонки.

Градуировочную зависимость оптической плотности образцов от массовой концентрации формальдегида рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при замене измерительного прибора и использовании новой партии ацетилацетона.

14.3.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

14.3.9.4.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при приготовлении нового буферного раствора и раствора ацетилацетона.

14.3.9.4.2. См. 2.5.3 и таблицу 14.4.

Таблица 14.4

Допустимые расхождения между измеренными и приписанными значениями содержания формальдегида в образце при контроле стабильности градуировочной характеристики

Приписанное значение содержания формальдегида в образце, мг	0,0010	0,0020	0,0030	0,0040	0,0060	0,0080	0,010
Допустимое расхождение d, мг	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002	0,0003	0,0004	0,0004

14.3.9.5. Установление степени отгонки формальдегида из пробы воды

Степень отгонки формальдегида *b* может изменяться в зависимости от конфигурации конкретной установки для отгонки. Для опреде-

ления степени отгонки в круглодонную колбу помещают 200 см³ дистиллированной воды (см. 14.3.9.1.1), добавляют 4,0 см³ градуировочного раствора с массовой концентрацией формальдегида 0,00500 мг/см³ и 1,0 см³ раствора серной кислоты (1:1). Далее проводят отгонку и выполнение измерений массовой концентрации формальдегида в отгоне в соответствии с разделом 14.3.10.

Расчет коэффициента b , учитывающего степень отгонки формальдегида, выполняют по формуле

$$b = \frac{q}{4 \cdot q_0}, \quad (14.3)$$

где q – количество формальдегида, добавленное в пробу, мг;

q_0 – количество формальдегида в 25 см³ отгона, найденное по градуировочной зависимости, мг.

Процедуру повторяют 3-5 раз и за окончательную величину b принимают среднее арифметическое из полученных значений.

14.3.10. Выполнение измерений

Цилиндром вместимостью 250 см³ отбирают 200 см³ пробы воды, помещают ее в круглодонную колбу, соединяют элементы установки, включают нагревание и отгоняют в мерный цилиндр 100 см³ дистиллята. К неконсервированной пробе перед отгонкой добавляют 1 см³ серной кислоты (1:1).

Отгон в цилиндре тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Отбирают 25 см³ отгона и помещают в стакан или коническую колбу вместимостью 100 см³, добавляют 3 см³ ацетатно-аммонийного буферного раствора и 1,0 см³ раствора ацетилацетона. Смесь перемешивают и выдерживают на водяной бане в течение 30 мин при (40±3) °С. Одновременно выполняют холостой опыт (без отгонки), используя 25 см³ дистиллированной воды (см. 14.3.9.1.1).

Оптическую плотность водного раствора соединения формальдегида с ацетилацетоном измеряют на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 412 нм; на фотометре, снабженном светофильтрами, при длине волны 400 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности пробы.

Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, следует повторить измерение с меньшей аликвотой отгона (5,0 или 10 см³), разбавленной до объема

25 см³ дистиллированной водой, очищенной согласно 14.3.9.1.1 так, чтобы после разбавления содержание формальдегида в 25 см³ пробы было не менее 0,006 мг. Если и в этом случае оптическая плотность пробы превысит верхний предел градуировочной зависимости, следует повторить измерение, используя для отгонки меньшую аликвоту исходной пробы воды, разбавленную до 200 см³ очищенной дистиллированной водой.

Мешающее влияние мутности, цветности, а также ионов металлов, образующих с ацетилацетоном окрашенные комплексы, устраняется отгонкой формальдегида с водяным паром.

Более высокомолекулярные альдегиды, а также кетоны и другие соединения при концентрациях, реальных для природных и очищенных сточных вод, выполнению измерений массовой концентрации формальдегида не мешают.

14.3.11. Вычисление и оформление результатов измерений

14.3.11.1. По градуировочной зависимости находят содержание формальдегида в аликвоте отгона q_0 , соответствующее полученному значению оптической плотности пробы с учетом холостого опыта.

Массовую концентрацию формальдегида в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{100 \cdot q_0 \cdot b \cdot 1000}{V_0 \cdot V_v}, \quad (14.4)$$

где q – содержание формальдегида в аликвоте отгона, найденное по градуировочной зависимости, мг;

b – коэффициент, учитывающий степень отгонки формальдегида;

V_0 – объем аликвоты отгона, см³;

V_v – объем пробы воды, взятый для отгонки, см³.

14.3.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (14.5)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристик погрешности результатов измерения для данной массовой концентрации формальдегида, мг/дм³ (таблица 14.3).

14.3.11.3. См. 2.4.2.2.2.

14.3.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

14.3.12.1. Общие положения

14.3.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

14.3.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2.

14.3.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5.

14.3.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13.

Библиография

1. Алекин О.А. Химический анализ вод суши. – Л.: Гидрометеоздат, 1954. – 199 с.
2. Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. – Л.: Гидрометеоздат, 1973. – 270 с.
3. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши/Под ред. А.Д.Семенова. – Л.: Гидрометеоздат, 1977. – 542 с.
4. РД 52.24.309-2004. Рекомендации. Организация и проведение режимных наблюдений за загрязнением поверхностных вод суши на сети Росгидромета. – М.: Метеоагентство Росгидромета, 2005. – 128 с.
5. РД 52.24.353-94. Рекомендации. Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. – М.: Росгидромет, 1995. – 28 с.
6. РД 52.24.509-2005. Внутренний контроль качества гидрохимической информации. – М.: Метеоагентство Росгидромета, 2006. – 39 с.
7. Мусакин А.П., Рачинский Ф.Ю., Суглобова К.Д. Оборудование химических лабораторий. Справочник. – Л.: Химия, 1979. – 480 с.
8. Коростелев П.П. Лабораторная техника химического анализа. – М.: Химия, 1981. – 312 с.
9. Правдин П.В. Лабораторные приборы и оборудование из стекла и фарфора. – М.: Химия, 1988. – 332 с.
10. ГН 2.1.5.1315-03. Гигиенические нормативы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. – М., 2003.
11. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 447 с.
12. РМГ 61-2003. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – М.: Издательство стандартов, 2004. – 41 с.
13. МИ 2334-95. Рекомендация. ГСИ. Смеси аттестованные. Порядок разработки, аттестации и применения. – Екатеринбург, УНИИМ, 1995. – 17 с.
14. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Методы обнаружения и оценки ошибок. – Л.: Химия, 1984. – 167 с.
15. Иллмэн Д.Л., Ковальски Б.Р., Шараф М.А. Хемометрика. – Л.: Химия, 1989. – 270 с.

16. Алесковский В.Б., Яцимирский К.Б. Физико-химические методы анализа. – Л.: Химия, 1971. – 424 с.
17. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 431 с.
18. МИ 2335-2003. Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. – Екатеринбург, УНИИМ, 2003. – 45 с.
19. Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. – Л.: Гидрометеиздат, 1983. – 318 с.
20. Захаров Л.Н. Техника безопасности в химических лабораториях. – Л.: Химия, 1991. – 336 с.
21. Никаноров А.М. Гидрохимия. – Спб.: Гидрометеиздат, 2001. – 447 с.
22. СанПиН 2.1.4.1074-01. Санитарные правила и нормы. Питательная вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. – М., 2002. – 103 с.
23. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th ed. APHA. AWWA. WPCF. – Washington, 1985. – P. 492-496.
24. Алекин О.А. Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеиздат, 1970. – 444 с.
25. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериологической и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. – М.: Протектор, 2000. – 840 с.
26. Справочник по гидрохимии/ Под ред. А.М.Никанорова. Л.: Гидрометеиздат, 1983. – 391 с.
27. Методические рекомендации по пересчету суммы натрия и калия из мг-экв/л в мг/л при анализе речных вод. – Новочеркасск, 1977. – 9 с.
28. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно-допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. – М.: ВНИРО, 1999. – 304 с.
29. ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000. Методика выполнения измерений массовых концентраций катионов калия, натрия, лития, магния, кальция, аммония, стронция, бария в пробах питьевых, природных и сточных вод методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель». – М., 2000. – 26 с.

30. Химическая энциклопедия в 5 томах. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1988-1998.

31. Rounds S.A. Alkalinity and acid neutralizing capacity/ In: National field manual for the collection of water-quality data. Techniques of water-resources investigations. Book 9. Handbooks for water-resources investigations, 2006. – 50 p. – [http:// water.usgs.gov/owg/field manual/index/html](http://water.usgs.gov/owg/field_manual/index/html)

32. ПНД Ф 14.1:2:4.157-99. Методика выполнения измерений массовых концентраций хлорид-ионов, нитрит-ионов, сульфат-ионов, нитрат-ионов, фторид-ионов и фосфат-ионов в пробах питьевой, природной и сточной вод с применением системы капиллярного электрофореза «Капель». – М., 1999. – 26 с.

33. Никаноров А.М., Жулидов А.В. Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах. – Л.: Гидрометеиздат, 1991. – 312 с.

34. Яковлев В.А. Токсичность и аккумуляция Al в закисленной воде (на примере малых озер и водотоков Финской Лапландии // Водные ресурсы, 2001, том 28, № 4, с. 454-460.

35. МРПТХВ. Научные обзоры советской литературы по токсичности и опасности химических веществ. Вып.63. Бериллий /Под ред. Н.Ф.Измерова. – М., 1985. – 55 с.

36. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.

37. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах. – Новосибирск: Наука, 2000. – 222 с.

38. Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. – М.: Гидрометеиздат, 1984. – 560 с.

39. Антонович В. П., Безлуцкая И.В. Определение различных форм ртути в объектах окружающей среды//Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 51. – № 1. – С. 116-123.

40. Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах. Аналитический обзор. Часть II. Процессы биоаккумуляции и экотоксикологии. – Новосибирск, изд. ГПНТБ СО АН СССР, 1989. – 154 с.

41. Варшал Г.М., Буачидзе Н. С. Исследование сосуществующих форм ртути(II) в поверхностных водах //Журн. аналит. химии. – 1983. – Т. 38. – № 12. – с. 2155- 2167.

42. Гигиенические критерии состояния окружающей среды, вып. 61. Хром. ВОЗ, Женева, 1990, 168 с.

43. Зенин А.А., Белоусова Н.В. Гидрохимический словарь. Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 240 с.

44. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. – М.: ГНТИ литературы по геологии и охране недр, 1963. – 404 с.
45. GEMS/Water operational guide. Chapter III: Analytical methods. – WHO, Geneva, 1987. – 261 с.
46. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы определения вредных веществ в воде водоемов/ Под ред А.П. Шицковой. – М.: Медицина, 1981. – 376 с.
47. Семенов А.Д. Химическая природа органических веществ поверхностных вод // Гидрохимические материалы. – 1967. – Т. 45. – С. 155-172.
48. Готовцев А.В. О методике математической обработки результатов химического анализа вод. // Вода: химия и экология. 2009. № 7. С. 30–34.
49. Скопинцев Б.А., Гончарова И.А. Успехи советской гидрохимии в области изучения органического вещества природных вод // Гидрохимические материалы. – 1967. – Т. 45. – С. 133-154.
50. ПНД Ф 14.1:2:4.190-03. Методика определения бихроматной окисляемости (химического потребления кислорода) в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом с применением анализатора жидкости «Флюорат-02». – М., 2003. – 22 с.
51. Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов. Справочник/ Под ред. В.А. Филова и др. – Л.: Химия, 1990. – 732 с.
52. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. – М.: Химия, 1971. – 216 с.
53. Шлегель Г. Общая микробиология. – М.: Мир, 1987. – 556 с.
54. Сиренко Л.А., Козицкая В.Н. Биологически активные вещества водорослей и качество воды. – Киев: Наук. думка, 1988. – 256 с.
55. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: Справочник. – Л.: Химия, 1982. – 216 с.
56. МРПТХВ. Научные обзоры советской литературы по токсичности и опасности химических веществ. Вып.61. Фенол / Под ред. Н.Ф.Измерова. – М., 1984. – 36 с.
57. Инструкция по формированию и представлению оперативной информации об экстремально высоких и высоких уровнях загрязнения поверхностных вод, а также их аварийном загрязнении. – ИГКЭ, М., 2001 г.

58. ПНД Ф 14.1:2:4.182-02. Методика выполнения измерений массовых концентраций фенолов в пробах природной, питьевой и сточной воды на анализаторе «Флюорат-02». – М., 2002. – 17 с.

59. Longwell J., Maniece W.D. Determination of anionic detergents in Sewage, Sewage effluents and river waters. – *Analyst*, 1955, v. 80, N 988, p. 167 – 171.

60. Субботина Е.И., Гордеева Т.Л., Лурье Ю.Ю., Федорова Н.Е., Дедков Ю.М. Сравнение реагентов для экстракционно-фотометрического определения анионных синтетических поверхностно-активных веществ. – *Труды ВНИИВодГео*, 1977, вып. 65, с. 44 – 46.

61. Wang L.K., Ross K.G. The determination of anionic surfactants in water by an azure A method. – *Int. J. Environ. Anal. Chem*, 1976, v. 4, N 4, p. 285 – 300.

62. Crisp P.T., Eckert J.M., Gibson N.A. The determination of anionic detergents with the bis (ethylenediamine) copper (II) ion. – *Anal. Chim. Acta*, 1975, v. 78, p. 391–396.

63. Черняева Л.Е., Черняев А.М., Шаманаев Ш.Ш., Яковлева Н.А. *Гидрохимия СПАВ*. – Гидрометеиздат, 1982. – 142 с.

64. Боева Л.В., Винников Ю.Я., Уразова И.Н. Оценка селективности фотометрических методик определения анионных синтетических поверхностно-активных веществ в природных водах // *Гидрохимические материалы*. – 1989. – Т. 105. – С. 83-91.

65. Stevenson D.G. The Absorptiometric determination of a non-ionic detergent // *Analyst*. – 1954. – V. 79. – № 8. – P.504-507.

66. Stencher B., Tunis F. Chromatographic studies on the extraction polyethylene alkylphenyl ether non-ionic surfactants from water at trace levels // *J. Chromatogr.* – 1977. – V. 131. – P.309-316.

67. Patterson S.J., Hunt E.C., Tucker K.B.E. Determination of commonly used non-ionic detergents in sewage effluents and river waters by a thin-layer chromatographic method // *J. Proc. Inst. Sew. Purif.* – 1966. – № 2. – P.190-198.

68. Wickbold R. Zur analytischen Bestimmung kleiner Mengen nichtionischer Tenside // *Tenside, Detergents*. – 1973. – V.10 – № 4. – P.179-182.

69. Saito T., Haqiwara K. Analysis of traces of surfactants in water with anion-exchange resin and polymeric adsorbent // *Fresenius Z. anal. Chem.* – 1982. – V. 312. – № 6. – P. 533-535.

70. МРПТХВ. Научные обзоры советской литературы по токсичности и опасности химических веществ. Вып.13. Формальдегид / Под ред. Н.Ф.Измерова. – М., 1982. – 18 с.

71. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М., Химия. – 1975. – 360 с.

72. ПНД Ф 14.1:2:4.187-02. Методика выполнения измерений массовой концентрации формальдегида в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». – М., 2002. – 16 с.

Приложение А

Форма представления результатов анализа

Таблица А.1

Рекомендуемая форма представления результатов титриметрического анализа

Дата анализа	Проба (шифр или номер по журналу регистрации проб, либо полное описание пробы)	Объем аликвоты пробы, см ³ , или степень разбавления (концентрирования)	Концентрация титранта, моль/дм ³ КВЭ	Объем титранта V, см ³				Результат X _i без учета холостого опыта			Среднее значение с учетом холостого опыта X _{средн.}	Подпись исполнителя
				На титрование холостого опыта	На титрование пробы			1	2	3		
					1	2	3					

Таблица А.2

Рекомендуемая форма представления результатов фотометрического анализа

Дата ана- лиза	Проба (шифр или номер по журналу реги- страции проб, либо полное описание про- бы)	Объем алик- воты пробы, см ³ , или сте- пень разбав- ления (кон- центрирова- ния)	Измеренная оптическая плотность				Оптическая плот- ность пробы за выче- том холостого опыта и собственного по- глощения воды (при необходимости)	Результат, найден- ный по градуиро- вочной зависимости			Результат с учетом раз- бавления (концентри- рования) или других поправок	Подпись исполни- теля
			Хо- лос- того опы та	Собст- венное погло- щение воды	Пробы			X ₁	X ₂	X _{средн.}		
					1	2	A ₁					

Приложение Б

Равновесная концентрация растворенного кислорода

Равновесная концентрация растворенного кислорода в дистиллированной воде в зависимости от температуры воды (атмосферное давление 760 мм.рт.ст., парциальное давление O₂ 0,209 атм)

Температура, °C	Десятые доли, °C				
	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
	Равновесная концентрация, мг/дм ³				
0	14,65	14,57	14,49	14,41	14,33
1	14,25	14,17	14,09	14,02	13,94
2	13,86	13,79	13,71	13,64	13,56
3	13,49	13,42	13,35	13,28	13,20
4	13,13	13,06	13,00	12,93	12,86
5	12,79	12,72	12,66	12,59	12,53
6	12,46	12,40	12,33	12,27	12,21
7	12,14	12,08	12,02	11,96	11,90
8	11,84	11,78	11,72	11,67	11,61
9	11,55	11,49	11,44	11,38	11,33
10	11,27	11,22	11,16	11,11	11,06
11	11,00	10,95	10,90	10,85	10,80
12	10,75	10,70	10,65	10,60	10,55
13	10,50	10,45	10,40	10,36	10,31
14	10,26	10,22	10,17	10,12	10,08
15	10,03	9,99	9,95	9,90	9,86
16	9,82	9,77	9,73	9,69	9,65
17	9,61	9,56	9,52	9,48	9,44
18	9,40	9,36	9,32	9,29	9,25
19	9,21	9,17	9,13	9,10	9,06
20	9,02	8,98	8,95	8,91	8,88
21	8,84	8,81	8,77	8,74	8,70
22	8,67	8,63	8,60	8,56	8,53
23	8,50	8,46	8,43	8,40	8,37
24	8,33	8,30	8,27	8,24	8,21
25	8,18	8,14	8,11	8,08	8,05
26	8,02	7,99	7,96	7,93	7,90
27	7,87	7,84	7,81	7,78	7,75
28	7,72	7,69	7,66	7,64	7,61
29	7,58	7,55	7,52	7,49	7,47
30	7,44	7,41	7,38	7,35	7,32

Приложение В

Перевод величины рН в a_{H^+} и обратно ($pH = \lg \frac{1}{a_{H^+}}$)

pH-Q	$a_{H^+} \cdot 10^Q$	pH-Q	$a_{H^+} \cdot 10^Q$	pH-Q	$a_{H^+} \cdot 10^Q$
0,00	1,000	0,34	0,457	0,67	0,214
0,01	0,977	0,35	0,447	0,68	0,209
0,02	0,955	0,36	0,437	0,69	0,204
0,03	0,933	0,37	0,427	0,70	0,200
0,04	0,912	0,38	0,417	0,71	0,195
0,05	0,891	0,39	0,407	0,72	0,191
0,06	0,871	0,40	0,398	0,73	0,186
0,07	0,851	0,41	0,389	0,74	0,182
0,08	0,832	0,42	0,380	0,75	0,178
0,09	0,813	0,43	0,372	0,76	0,174
0,10	0,794	0,44	0,363	0,77	0,170
0,11	0,776	0,45	0,355	0,78	0,166
0,12	0,759	0,46	0,347	0,79	0,162
0,13	0,741	0,47	0,339	0,80	0,158
0,14	0,725	0,48	0,331	0,81	0,155
0,15	0,709	0,49	0,324	0,82	0,151
0,16	0,692	0,50	0,316	0,83	0,148
0,17	0,676	0,51	0,309	0,84	0,144
0,18	0,661	0,52	0,302	0,85	0,141
0,19	0,646	0,53	0,295	0,86	0,138
0,20	0,631	0,54	0,288	0,87	0,135
0,21	0,617	0,55	0,282	0,88	0,132
0,22	0,603	0,56	0,275	0,89	0,129
0,23	0,589	0,57	0,269	0,90	0,126
0,24	0,575	0,58	0,263	0,91	0,123
0,25	0,562	0,59	0,257	0,92	0,120
0,26	0,549	0,60	0,251	0,93	0,117
0,27	0,537	0,61	0,245	0,94	0,115
0,28	0,525	0,62	0,240	0,95	0,112
0,29	0,513	0,63	0,234	0,96	0,110
0,30	0,501	0,64	0,229	0,97	0,107
0,31	0,490	0,65	0,224	0,98	0,105
0,32	0,479	0,66	0,219	0,99	0,102
0,33	0,468				

Пример пользования таблицей

1. Найти a_{H^+} , если рН равно 8,33, где характеристика логарифма $Q = 8$, мантисса $pH - Q = 0,33$. По мантиссе 0,33 находим во второй графе коэффициент 0,468, который множим на 10 со степенью, равной характеристике Q , но с обратным знаком. Следовательно, $a_{H^+} = 0,468 \cdot 10^{-8}$.

2. Найти рН, если $a_{H^+} = 0,123 \cdot 10^{-7}$. По коэффициенту 0,123 находим в первой графе мантиссу 0,91, а за характеристику принимаем степенной показатель, взятый с обратным знаком. Следовательно, $pH = 7,91$.

Приложение Г

Пример вычисления массовой концентрации диоксида углерода расчетным методом

При анализе воды были установлены следующие величины массовых концентраций ионов (мг/дм³)

Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
47,5	19,7	34,5	170,8	71,6	38,3

Температура воды в момент взятия пробы была +4 °С, рН 7,82.

Переводим найденные массовые концентрации ионов (мг/дм³) в молярные (моль/дм³) путем деления на массу моля иона (г/моль):

Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
$1,19 \cdot 10^{-3}$	$0,81 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$2,80 \cdot 10^{-3}$	$0,75 \cdot 10^{-3}$	$1,08 \cdot 10^{-3}$

Рассчитываем ионную силу μ по формуле (5.18)

$$\mu = 0,5 \cdot (1,19 \cdot 4 + 0,81 \cdot 4 + 1,50 + 2,80 + 0,74 \cdot 4 + 1,08) \cdot 10^{-3} = 0,0082 .$$

Этому значению μ (таблица 5.6) соответствует $f_{\text{HCO}_3^-} = 0,91$. Ак-

тивность ионов водорода a_{H^+} , соответствующая рН 7,82 (приложение В) равна $1,51 \cdot 10^{-8}$.

Величину K_1 при температуре +4 °С находим по таблице 5.7 равной $0,296 \cdot 10^{-6}$.

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{1,51 \cdot 10^{-8} \cdot 0,91 \cdot 2,80 \cdot 10^{-3}}{0,296 \cdot 10^{-6}} = 1,30 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

$$\text{или } X' = 1,30 \cdot 10^{-4} \cdot 44,0 \cdot 10^3 = 5,72 \text{ мг/дм}^3.$$

Приложение Д

Методики приготовления аттестованных растворов

Д.1. Методика приготовления аттестованного раствора натрия AP1-Na

Д.1.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора натрия, предназначенного для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации натрия в природных и очищенных сточных водах потенциометрическим методом.

Д.1.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованного раствора приведены в таблице Д.1.

Таблица Д.1
Метрологические характеристики аттестованного раствора AP1-Na

Наименование характеристики		Значение характеристики для аттестованного раствора AP1-Na
Аттестованное значение концентрации натрия	массовой, г/дм ³	22,99
	молярной, моль/дм ³	1,000
Границы погрешности аттестованного значения концентрации натрия (P = 0,95)	массовой, г/дм ³	0,04
	молярной, моль/дм ³	0,002

Д.1.3. Средства измерений, вспомогательные устройства

Д.1.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.1.3.2. Колба мерная 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью 200 см³ – 1 шт.

Д.1.3.3. Стаканчик для взвешивания (бюкс) по ГОСТ 25336-82 СВ-24/10.

Д.1.3.4. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

Д.1.3.5. Чашка выпарительная № 2 по ГОСТ 9147-80.

Д.1.3.6. Промывалка.

Д.1.3.7. Шпатель.

Д.1.3.8. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82, заполненный обезвоженным хлоридом кальция.

Д.1.3.9. Шкаф сушильный общелабораторного назначения с диапазоном температур до 300 °С.

Д.1.4. Исходные компоненты аттестованного раствора

Д.1.4.1. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,9 %.

Д.1.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Д.1.5. Процедура приготовления аттестованного раствора натрия АР1-Na

Для приготовления аттестованного раствора АР1-Na взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 11,689 г хлорида натрия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре от 250 °С до 270 °С в течение 2 ч. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 200 см³, растворяют в дистиллированной воде, доводят объём раствора до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают молярную концентрацию натрия 1,000 моль/дм³ и массовую концентрацию 22,99 мг/см³ (г/дм³).

Д.1.6. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР1-Na

Д.1.6.1. Аттестованное значение молярной концентрации натрия M_1 , моль/дм³, и массовой концентрации C_1 , мг/см³ (г/дм³) рассчитывают по формулам

$$M_1 = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot 58,44}, \quad (\text{Д.1})$$

$$C_1 = \frac{m \cdot 22,99 \cdot 1000}{V \cdot 58,44}, \quad (\text{Д.2})$$

где m – масса навески хлорида натрия, г;
 V – вместимость мерной колбы, см³;
 22,99 и 58,44 – молярная масса иона натрия и хлорида натрия, соответственно, г/моль.

Д.1.6.2. Расчет значений погрешности приготовления аттестованного раствора Δ_{C1} , г/дм³, или Δ_{M1} , моль/дм³, выполняют по формулам

$$\Delta_{C1} = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}$$

или

$$\Delta_{M1} = M_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.3})$$

где Δ_{μ} – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества (NaCl) в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества (NaCl) в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_m – погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Д.1.6.3 Погрешность приготовления аттестованного раствора AP1-Na равна

$$\Delta_{C1} = 22,99 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0006}{11,689}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{200}\right)^2} = 0,041 \text{ г/дм}^3$$

или

$$\Delta_{M1} = 1,000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0006}{11,689}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{200}\right)^2} = 0,0018 \text{ моль/дм}^3$$

Д.1.7. Требования безопасности

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

Д.1.8. Требования к квалификации операторов

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

Д.1.9. Требования к маркировке

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

Д.1.10. Условия хранения

Аттестованный раствор AP1-Na следует хранить в герметично закрытой полиэтиленовой или полипропиленовой посуде при комнатной температуре не более 6 мес.

Д.2. Методика приготовления аттестованного раствора натрия AP2-Na

Д.2.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора натрия, предназначенного для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации натрия в природных и очищенных сточных водах пламенно-фотометрическим методом.

Д.2.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованного раствора приведены в таблице Д.2.

Д.2.3. Средства измерений, вспомогательные устройства

Д.2.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.2.3.2. Колба мерная 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью 500 см³.

Таблица Д.2

Метрологические характеристики аттестованного раствора натрия

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора AP2-Na
Аттестованное значение массовой концентрации натрия, мг/см ³	1,000
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации натрия ($P = 0,95$), мг/см ³	0,0013

Д.2.3.3. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82.

Д.2.3.4. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

Д.2.3.5. Чашка выпарительная № 2 по ГОСТ 9147-80.

Д.2.3.6. Промывалка.

Д.2.3.7. Шпатель.

Д.2.3.8. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82, заполненный обезвоженным хлоридом кальция.

Д.2.3.9. Шкаф сушильный общелабораторного назначения с диапазоном температур до 300 °С.

Д.2.4. Исходные компоненты аттестованного раствора

Д.2.4.1. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, х.ч. Основное вещество NaCl, массовая доля которого не менее 99,9 %, молярная масса – 58,44 г/моль.

Д.2.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Д.2.5. Процедура приготовления аттестованного раствора AP2-Na

На весах высокого класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 1,271 г хлорида натрия, предварительно высушенного при температуре $260 \pm 5^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки на колбе и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию натрия 1,000 мг/см³.

Д.2.6. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP2-Na

Аттестованное значение массовой концентрации натрия C , мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot 22,99 \cdot 1000}{V \cdot 58,44}, \quad (\text{Д.4})$$

где m – масса навески хлорида натрия, г;

V – вместимость мерной колбы, см³;

22,99 и 58,44 – масса моля иона натрия и хлорида натрия, соответственно, г/моль.

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации натрия в растворе AP2-Na Δ , мг/см³, проводится по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.5})$$

где C – приписанное раствору значение массовой концентрации натрия, мг/см³;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_m – предельно возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески хлорида натрия, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см³;

V – номинальный объем используемой мерной колбы, см³.

Погрешность установления массовой концентрации натрия в растворе AP2-Na равна

$$\Delta = 1,000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0004}{1,271}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2} = 0,0013 \text{ мг/см}^3$$

Д.2.7. Требования безопасности

См.Д.1.7.

Д.2.8. Требования к квалификации исполнителей

См.Д.1.8.

Д.2.9. Требования к маркировке

На флакон с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения аттестованного раствора, величины массовой концентрации натрия в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

Д.2.10. Условия хранения

Аттестованный раствор АР2-На хранят в плотно закрытом полиэтиленовом или полипропиленовом флаконе не более 3 мес.

Д.3. Методика приготовления аттестованных растворов калия АР1-К и АР2-К

Д.3.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов калия, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации калия в природных и очищенных сточных водах потенциометрическим методом.

Д.3.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Д.3.

Д.3.3. Средства измерений, вспомогательные устройства

Д.3.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.3.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 см³ – 2 шт.

Таблица Д.3

Метрологические характеристики аттестованных растворов калия

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора	
	AP1-K	AP2-K
Аттестованное значение молярной концентрации калия, моль/дм ³	1,000	0,1000
Границы погрешности установления аттестованного значения молярной концентрации калия (P = 0,95), моль/дм ³	0,0023	0,0004
Аттестованное значение массовой концентрации калия, г/дм ³	39,10	3,910
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации калия (P = 0,95), г/дм ³	0,091	0,014

Д.3.3.3. Пипетка с одной отметкой по ГОСТ 29169-91 вместимостью 25 см³.

Д.3.3.4. Стаканчик для взвешивания (бюкс) по ГОСТ 25336-82 СВ-34/12.

Д.3.3.5. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

Д.3.3.6. Чашка выпарительная № 2 по ГОСТ 9147-80.

Д.3.3.7. Промывалка.

Д.3.3.8. Шпатель.

Д.3.3.9. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Д.3.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

Д.3.4.1. Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234-77, х.ч. Основное вещество KCl, массовая доля которого не менее 99,8 %, молекулярная масса – 74,55.

Д.3.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Д.3.5. Процедура приготовления аттестованных растворов

Д.3.5.1. Приготовление аттестованного раствора калия AP1-K

На весах высокого класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 18,638 г хлорида калия, предварительно высушенного при температуре 105 °С до постоянной массы. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки на колбе и перемешивают.

Полученному раствору приписывают молярную концентрацию калия 1,000 моль/дм³, массовую концентрацию – 39,10 г/дм³.

Д.3.5.2. Приготовление аттестованного раствора АР2-К

В мерную колбу вместимостью 250 см³ вносят 25,0 см³ раствора калия АР1-К пипеткой с одной отметкой. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают молярную концентрацию калия 0,1000 моль/дм³, массовую концентрацию – 3,910 г/дм³.

Д.3.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Д.3.6.1. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР1-К

Аттестованное значение молярной M_1 , моль/дм³, и массовой концентрации калия C_1 , г/дм³, рассчитывают по формулам

$$M_1 = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot 74,55}, \quad C_1 = \frac{m \cdot 39,10 \cdot 1000}{V \cdot 74,55}, \quad (\text{Д.6})$$

где m – масса навески хлорида калия, г;

V – вместимость мерной колбы, см³;

39,10 и 74,55 – масса моля калия и хлорида калия, соответственно, г/моль.

Расчет предела возможных значений погрешности установления молярной Δ_{1M} , моль/дм³, и массовой Δ_1 , г/дм³, концентрации калия в растворе АР1-К проводится по формулам

$$\Delta_{1M} = M_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}$$

и

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.7})$$

где M_1 и C_1 – приписанное раствору значение молярной и массовой концентрации калия, моль/дм³ и г/дм³, соответственно;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески хлорида калия, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см³;

V – номинальный объем используемой мерной колбы, см³.

Погрешности установления молярной и массовой концентрации калия в растворе AP1-K равны

$$\Delta_{1M} = 1,000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0006}{18,638}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{250}\right)^2} = 0,0023 \text{ моль/дм}^3,$$

$$\Delta_1 = 39,10 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0006}{18,638}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{250}\right)^2} = 0,091 \text{ г/дм}^3.$$

Д.3.6.2. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP2-K

Аттестованное значение молярной M_2 , моль/дм³, и массовой концентрации калия C_2 , г/дм³, рассчитывают по формулам

$$M_2 = \frac{M_1 \cdot V_1}{V}, \quad C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V}, \quad (\text{Д.8})$$

где M_1 и C_1 – приписанное раствору AP1-K значение молярной и массовой концентрации калия, моль/дм³ и г/дм³, соответственно;

V_1 – объем раствора AP1-K, отбираемый пипеткой, см³;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет предела возможных значений погрешности установления молярной Δ_{2M} , моль/дм³, и массовой Δ_2 , г/дм³, концентрации калия в растворе AP2-K проводится по формулам

$$\Delta_{2M} = M_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{1M}}{M_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}$$

и

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.9})$$

где M_2 и C_2 – приписанное раствору АР2-К значение молярной и массовой концентрации калия, моль/дм³ и г/дм³, соответственно;

Δ_{1M} , Δ_1 – погрешности установления молярной и массовой концентрации калия в растворе АР1-К, моль/дм³ и г/дм³, соответственно;

M_1 и C_1 – приписанное раствору АР1-К значение молярной и массовой концентрации калия, моль/дм³ и г/дм³, соответственно;

Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см³;

V_1 – объем раствора АР1-К, отбираемый пипеткой, см³;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Погрешности установления молярной и массовой концентрации калия в растворе АР2-К равны

$$\Delta_{2M} = 0,1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0023}{1,000}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{250}\right)^2} = 0,00035 \text{ моль/дм}^3,$$

$$\Delta_2 = 3,910 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,091}{39,10}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{250}\right)^2} = 0,014 \text{ г/дм}^3.$$

Д.3.7. Требования безопасности

См. Д.1.7.

Д.3.8. Требования к квалификации исполнителей

См. Д.1.8.

Д.3.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, величины молярной и массовой концентрации калия в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

Д.3.10. Условия хранения

Аттестованные растворы хранят в плотно закрытых склянках из темного стекла не более: АР1-К – 6 мес.; АР2-К – 1 мес.

Д.4. Методика приготовления аттестованного раствора калия АРЗ-К

Д.4.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора калия, предназначенного для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации калия в природных и очищенных сточных водах пламенно-фотометрическим методом.

Д.4.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованного раствора приведены в таблице Д.4.

Таблица Д.4

Метрологические характеристики аттестованного раствора калия

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора АРЗ-К
Аттестованное значение массовой концентрации калия, мг/см ³	1,000
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации калия ($P = 0,95$), мг/см ³	0,0022

Д.4.3. Средства измерений, вспомогательные устройства

Д.4.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.4.3.2. Колба мерная 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью 500 см³.

Д.4.3.3. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82.

Д.4.3.4. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

Д.4.3.5. Чашка выпарительная № 2 по ГОСТ 9147-80.

Д.4.3.6. Промывалка.

Д.4.3.7. Шпатель.

Д.4.3.8. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Д.4.4. Исходные компоненты аттестованного раствора

Д.4.4.1. Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234-77, х.ч. Основное вещество KCl, массовая доля которого не менее 99,8 %, молярная масса – 74,55 г/моль.

Д.4.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Д.4.5. Процедура приготовления аттестованного раствора АРЗ-К

На весах высокого класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,953-0,954 г хлорида калия, предварительно высушенного при температуре (110±5) °С до постоянной массы. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки на колбе и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию калия 1,000 мг/см³.

Д.4.6. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АРЗ-К

Аттестованное значение массовой концентрации калия C , мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot 39,10 \cdot 1000}{V \cdot 74,55}, \quad (\text{Д.10})$$

где m – масса навески хлорида калия, г;

V – вместимость мерной колбы, см³;

39,10 и 74,55 – масса моля иона калия и хлорида калия, соответственно, г/моль.

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации калия в растворе АРЗ-К Δ , мг/см³, проводится по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.11})$$

где C – приписанное раствору значение массовой концентрации калия, мг/см³;

Δ_{μ} – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески хлорида калия, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см³;

V – номинальный объем используемой мерной колбы, см³.

Погрешность установления массовой концентрации калия в растворе АРЗ-К равна

$$\Delta = 1,000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,9533}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2} = 0,0022 \text{ мг/см}^3.$$

Д.4.7. Требования безопасности

См. Д.1.7.

Д.4.8. Требования к квалификации исполнителей

См. Д.1.8.

Д.4.9. Требования к маркировке

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

Д.4.10. Условия хранения

Аттестованный раствор АРЗ-К хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла не более 1 мес.

Д.5. Методика приготовления аттестованных растворов АР1-Са, АР1-Mg и аттестованных смесей АС1-Н, АС2-Н для контроля точности результатов измерений кальция, магния и жесткости

Д.5.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов кальция и магния и их смесей, предназначенных для контроля точности результатов измерений массовой концентрации кальция, магния и жесткости в природных и очищенных сточных водах титриметрическим методом.

Д.5.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов и смесей приведены в таблице Д.5.

Таблица Д.5

Метрологические характеристики аттестованных растворов и смесей

Наименование характеристики		Значение характеристики для аттестованного раствора (смеси)			
		АР1-Са	АР1-Mg	АС1- Н	АС2-Н
Аттестованное значение	массовой концентрации, мг/см ³	50,00	6,136	-	-
	жесткости, ммоль/дм ³	-	-	750	150,0
Границы погрешности установления аттестованного значения (Р = 0,95)	массовой концентрации, мг/см ³	0,50	0,12	-	-
	жесткости, ммоль/дм ³	-	-	17	3,6

Д.5.3. Средства измерений, вспомогательные устройства

Д.5.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.5.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 2 шт.

Д.5.3.3. Пипетки с одной отметкой по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 2 шт.; 25 см³ – 2 шт.

Д.5.3.4. Цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.

Д.5.3.5. Стаканы химические полипропиленовые вместимостью: 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.

Д.5.3.6. Чашка выпарительная № 1 или 2 по ГОСТ 9147-80.

Д.5.3.7. Промывалка.

Д.5.3.8. Палочка стеклянная.

Д.5.3.9. Стекло часовое или чашка биологическая (Петри) исполнения 2 по ГОСТ 25336-82.

Д.5.3.10. Шпатель.

Д.5.3.11. Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

Д.5.3.12. Печь муфельная любого типа.

Д.5.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

Д.5.4.1. Кальций углекислый (карбонат кальция) по ГОСТ 4530-76, х.ч. Основной компонент – CaCO₃, массовая доля которого не менее 99 %, молекулярная масса – 100,09.

Д.5.4.2. Магний оксид по ГОСТ 4526-75, х.ч. Основной компонент – MgO, массовая доля которого не менее 98 %, молекулярная масса – 40,30.

Д.5.4.3. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

Д.5.4.4. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Д.5.4.5. Раствор соляной кислоты 1:1 (для приготовления раствора смешивают равные объемы дистиллированной воды и концентрированной соляной кислоты).

Д.5.5. Процедура приготовления аттестованных растворов

Д.5.5.1. Приготовление аттестованного раствора кальция

На весах высокого класса точности взвешивают в полипропиленовом стакане вместимостью 250 см³ 31,216 г карбоната кальция с

точностью до четвертого знака после запятой. Навеску смачивают дистиллированной водой и добавляют постепенно 120 см³ раствора соляной кислоты (1:1) при перемешивании. Накрывают стакан чистым часовым стеклом или чашкой Петри и оставляют стоять до растворения.

После растворения осторожно, по палочке, переносят раствор через воронку в мерную колбу вместимостью 250 см³. Три-четыре раза ополаскивают стакан и воронку дистиллированной водой и переносят смывы в ту же колбу. Доводят раствор в колбе дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию кальция 50,00 мг/см³, молярную концентрацию 2,495 ммоль/см³ КВЭ.

Д.5.5.2. Приготовление аттестованного раствора магния

На весах высокого класса точности взвешивают в полипропиленовом стакане вместимостью 100 см³ 2,544 г MgO, предварительно прокаленного в муфельной печи при 500°C в течение 3 ч и охлажденного в эксикаторе. Навеску смачивают дистиллированной водой и добавляют 25 см³ соляной кислоты (1:1) при перемешивании. Оставляют смесь стоять до растворения, накрыв часовым стеклом или чашкой Петри.

После растворения осторожно, по палочке, переносят раствор через воронку в мерную колбу вместимостью 250 см³. Три-четыре раза ополаскивают стакан и воронку дистиллированной водой и переносят смывы в ту же колбу. Доводят раствор в колбе дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию магния 6,136 мг/см³, молярную концентрацию 0,505 ммоль/см³ КВЭ.

Д.5.5.3. Приготовление аттестованной смеси АС1-Н

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят по 25,0 см³ растворов кальция и магния пипетками с одной отметкой вместимостью 25 см³. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают величину жесткости 750 ммоль/дм³.

Д.5.5.4. Приготовление аттестованной смеси АС2-Н

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят по 5,0 см³ растворов кальция и магния пипетками с одной отметкой вместимостью 5 см³. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают величину жесткости 150 ммоль/дм³.

Д.5.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Д.5.6.1. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора кальция

Аттестованные значения массовой концентрации кальция C_{Ca} , мг/см³, и молярной концентрации КВЭ кальция M_{Ca} , ммоль/см³, рассчитывают по формулам

$$C_{Ca} = \frac{m \cdot 40,08 \cdot 1000}{V \cdot 100,09}, \quad (Д.12)$$

$$M_{Ca} = \frac{2m \cdot 1000}{V \cdot 100,09}, \quad (Д.13)$$

где m – масса навески карбоната кальция, г;

V – вместимость мерной колбы, см³;

40,08 и 100,09 – масса моля кальция и карбоната кальция, соответственно, г/моль.

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации кальция Δ_{Ca} , мг/см³, и молярной концентрации КВЭ кальция Δ_{Ca-M} , ммоль/см³, проводят по формулам

$$\Delta_{Ca} = C_{Ca} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}$$

и

$$\Delta_{Ca-M} = M_{Ca} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (Д.14)$$

где C_{Ca} – приписанное раствору значение массовой концентрации кальция, мг/см³;

M_{Ca} – приписанное раствору значение молярной концентрации КВЭ кальция, ммоль/см³;

Δ_{μ} – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества (карбоната кальция) в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески карбоната кальция, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см³;

V – номинальный объем используемой мерной колбы, см³.

Погрешность установления массовой концентрации кальция в растворе равна

$$\Delta_{Ca} = 50,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0006}{31,216}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{250}\right)^2} = 0,504 \text{ мг/см}^3.$$

Погрешность установления молярной концентрации КВЭ кальция в растворе равна

$$\Delta_{Ca-M} = 2,495 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0006}{31,216}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{250}\right)^2} = 0,0251 \text{ ммоль/см}^3.$$

Д.5.6.2. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора магния

Аттестованные значения массовой концентрации магния C_{Mg} , мг/см³, и молярной концентрации КВЭ магния M_{Mg} , ммоль/см³, рассчитывают по формулам

$$C_{Mg} = \frac{m \cdot 24,30 \cdot 1000}{V \cdot 40,30} \quad \text{и} \quad M_{Mg} = \frac{2m \cdot 1000}{V \cdot 40,30}, \quad (\text{Д.15})$$

где m – масса навески оксида магния, г;

V – вместимость мерной колбы, см³;

24,30 и 40,30 – масса моля магния и оксида магния, соответственно, г/моль.

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации магния Δ_{Mg} , мг/см³, и молярной концентрации КВЭ магния Δ_{Mg-M} , ммоль/см³, проводят по формулам

$$\Delta_{Mg} = C_{Mg} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}$$

и

$$\Delta_{\text{Mg}-\text{M}} = M_{\text{Mg}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.16})$$

где C_{Mg} – приписанное раствору значение массовой концентрации магния, мг/см³;

M_{Mg} – приписанное раствору значение молярной концентрации КВЭ магния, ммоль/см³;

Δ_{μ} – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества (оксида магния) в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески оксида магния, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см³;

V – номинальный объем используемой мерной колбы, см³.

Погрешность установления массовой концентрации магния в растворе равна

$$\Delta_{\text{Mg}} = 6,136 \cdot \sqrt{\left(\frac{2,0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{2,544}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{250}\right)^2} = 0,123 \text{ мг/см}^3.$$

Погрешность установления молярной концентрации КВЭ магния в растворе равна

$$\Delta_{\text{Mg}-\text{M}} = 0,505 \cdot \sqrt{\left(\frac{2,0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{2,544}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{250}\right)^2} = 0,0101 \text{ ммоль/см}^3.$$

Д.5.6.3. Расчет метрологических характеристик аттестованных смесей АС1-Н и АС2-Н

Аттестованное значение величины жесткости H_1 и H_2 , ммоль/дм³, рассчитывают по формуле

$$H_{1(2)} = \frac{M_{\text{Ca}} \cdot V_{\text{Ca}} + M_{\text{Mg}} \cdot V_{\text{Mg}}}{V_1} \cdot 1000, \quad (\text{Д.17})$$

где M_{Ca} – приписанное раствору значение молярной концентрации КВЭ кальция, ммоль/см³;

V_{Ca} – объем раствора кальция, отбираемый пипеткой, см³;

M_{Mg} – приписанное раствору значение молярной концентрации КВЭ магния, ммоль/см³;

V_{Mg} – объем раствора магния, отбираемый пипеткой, см^3 ;

V_1 – вместимость мерной колбы, см^3 .

Расчет погрешности установления величины жесткости в аттестованных смесях Δ_1 и Δ_2 , ммоль/дм^3 , проводят по формуле

$$\Delta_{1(2)} = H_{1(2)} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\text{Ca-M}}}{M_{\text{Ca}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\text{Mg-M}}}{M_{\text{Mg}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_{\text{Ca}}}}{V_{\text{Ca}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_{\text{Mg}}}}{V_{\text{Mg}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2}, \quad (\text{Д.18})$$

где $H_{1(2)}$ – приписанное аттестованным смесям АС1-Н и АС2-Н значение величины жесткости, ммоль/см^3 ;

$\Delta_{\text{Ca-M}}$ – погрешность установления молярной концентрации КВЭ кальция в растворе, ммоль/см^3 ;

M_{Ca} – приписанное раствору значение молярной концентрации КВЭ кальция, ммоль/см^3 ;

$\Delta_{\text{Mg-M}}$ – погрешность установления молярной концентрации КВЭ магния в растворе, ммоль/см^3 ;

M_{Mg} – приписанное раствору значение молярной концентрации КВЭ магния, ммоль/см^3 ;

$\Delta_{V_{\text{Ca}}}$ – предельное значение возможного отклонения объема V_{Ca} от номинального значения, см^3 ;

V_{Ca} – объем раствора кальция, отбираемый пипеткой, см^3 ;

$\Delta_{V_{\text{Mg}}}$ – предельное значение возможного отклонения объема V_{Mg} от номинального значения, см^3 ;

V_{Mg} – объем раствора магния, отбираемый пипеткой, см^3 ;

Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см^3 ;

V_1 – вместимость мерной колбы, см^3 .

Погрешность установления величины жесткости в аттестованной смеси АС1-Н равна

$$\Delta_1 = 750 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0251}{2,495}\right)^2 + \left(\frac{0,0101}{0,505}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{0,06}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 17 \text{ ммоль/дм}^3.$$

Погрешность установления величины жесткости в аттестованной смеси АС2-Н равна

$$\Delta_2 = 150 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0251}{2,495}\right)^2 + \left(\frac{0,0101}{0,505}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{0,03}{5}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 3,6 \text{ ммоль/дм}^3.$$

Д.5.7. Требования безопасности

См. Д.1.7.

Д.5.8. Требования к квалификации исполнителей

См. Д.1.8.

Д.5.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами и смесями должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора или смеси, массовой и молярной концентрации кальция и магния либо величины жесткости в растворе, погрешности их установления и даты приготовления.

Д.5.10. Условия хранения

Аттестованный раствор кальция хранят в плотно закрытой склянке в течение года.

Аттестованный раствор магния хранят в плотно закрытой склянке не более 6 мес.

Аттестованные смеси АС1-Н и АС2-Н хранят в плотно закрытых склянках в течение 3 и 1 мес., соответственно.

Д.6. Методика приготовления аттестованных растворов $AP1-HCO_3^-$, $AP2-HCO_3^-$, $AP3-HCO_3^-$, $AP4-HCO_3^-$, $AP5-HCO_3^-$ для контроля точности измерений массовой концентрации гидрокарбонатов и величины щелочности титриметрическим методом

Д.6.1. Назначение и область применения

Методика предназначена для руководства при приготовлении аттестованных растворов, используемых для контроля точности измерений массовой концентрации гидрокарбонатов и величины щелочности поверхностных вод суши и очищенных сточных вод титриметрическим методом.

Д.6.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Д.6.

Таблица Д.6

Метрологические характеристики аттестованных растворов

Наименование характеристики		Значение характеристики для аттестованного раствора				
		AP1- HCO ₃ ⁻	AP2- HCO ₃ ⁻	AP3- HCO ₃ ⁻	AP4- HCO ₃ ⁻	AP5- HCO ₃ ⁻
Аттестованное значение	массовой концентрации гидрокарбонатов, мг/дм ³	10,0	50,0	100,0	200,0	500,0
	величины щелочности, ммоль/дм ³ КВЭ	0,164	0,819	1,639	3,278	8,194
Границы погрешности аттестованного значения	массовой концентрации гидрокарбонатов, мг/дм ³	0,1	0,3	0,5	0,9	1,9
	величины щелочности, ммоль/дм ³ КВЭ	0,002	0,004	0,008	0,014	0,031

Д.6.3. Средства измерений, вспомогательные устройства

Д.6.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.6.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 500 см³ – 3 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

Д.6.3.3. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 20 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 1 шт.

Д.6.3.4. Пипетка градуированная не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью 1 см³ – 1 шт.

Д.6.3.5. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ 24/10 по ГОСТ 25336 –82.

Д.6.3.6. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

Д.6.3.7. Промывалка.

Д.6.3.8. Шпатель.

Д.6.3.9. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения растворов вместимостью 0,5 дм³ и 1 дм³.

Д.6.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

Д.6.4.1. Натрий углекислый кислый (гидрокарбонат натрия) по ГОСТ 4201-79, х.ч. Массовая доля NaHCO_3 в реактиве квалификации х.ч. не менее 99,7 % (допускается использовать реактив, хранившийся в герметично закрытом флаконе не более 3 лет).

Д.6.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Д.6.5. Процедура приготовления аттестованных растворов

Д.6.5.1. Приготовление основного раствора гидрокарбоната натрия

Взвешивают в бюксе 6,884 г гидрокарбоната натрия (NaHCO_3) с точностью до четвертого знака после запятой, количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 , растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию гидрокарбонатов 5000 мг/дм^3 , величину щелочности $81,94 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ КВЭ}$ (далее ммоль/дм^3).

Д.6.5.2. Приготовление аттестованных растворов

Д.6.5.2.1. Приготовление аттестованного раствора AP1-HCO_3^-

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 с помощью пипетки вместимостью 1 см^3 приливают $1,00 \text{ см}^3$ основного раствора. Объем доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию гидрокарбонатов $10,0 \text{ мг/дм}^3$, величину щелочности $0,164 \text{ ммоль/дм}^3$.

Д.6.5.2.2. Приготовление аттестованного раствора AP2-HCO_3^-

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 с помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см^3 приливают $5,00 \text{ см}^3$ основного раствора. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию гидрокарбонатов $50,0 \text{ мг/дм}^3$, величину щелочности $0,819 \text{ ммоль/дм}^3$.

Д.6.5.2.3. Приготовление аттестованного раствора AP3-HCO_3^-

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 с помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 10 см^3 приливают $10,0 \text{ см}^3$ основного раствора. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают

массовую концентрацию гидрокарбонатов $100,0 \text{ мг/дм}^3$, величину щелочности $1,639 \text{ ммоль/дм}^3$.

Д.6.5.2.4. Приготовление аттестованного раствора AP4- HCO_3^-

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 при помощи пипетки с одной отметкой вместимостью 20 см^3 приливают $20,0 \text{ см}^3$ основного раствора. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию гидрокарбонатов $200,0 \text{ мг/дм}^3$, величину щелочности $3,278 \text{ ммоль/дм}^3$.

Д.6.5.2.5. Приготовление аттестованного раствора AP5- HCO_3^-

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 при помощи пипетки с одной отметкой вместимостью 50 см^3 приливают $50,0 \text{ см}^3$ основного раствора. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию гидрокарбонатов $500,0 \text{ мг/дм}^3$, величину щелочности $8,194 \text{ ммоль/дм}^3$.

Д.6.6. Расчет аттестованных значений величины щелочности и концентрации гидрокарбонатов в аттестованных растворах

Д.6.6.1. Аттестованное значение массовой концентрации гидрокарбонатов C_0 , мг/дм^3 , и величины щелочности M_0 , ммоль/дм^3 , в основном растворе рассчитывают по формулам

$$C_0 = \frac{1000 \cdot m_0 \cdot 61,02 \cdot 1000}{V_K \cdot 84,01}, \quad (\text{Д.19})$$

$$M_0 = \frac{1000 \cdot m_0 \cdot 1000}{V_K \cdot 84,01}, \quad (\text{Д.20})$$

где m_0 – масса навески гидрокарбоната натрия, г;

61,02 – молярная масса гидрокарбонат-иона HCO_3^- , мг/ммоль ;

V_K – номинальный объем мерной колбы, см^3 ;

84,01 – молярная масса гидрокарбоната натрия, мг/ммоль .

Д.6.6.2. Аттестованное значение массовой концентрации гидрокарбонатов C_1 , мг/дм^3 , и величины щелочности M_1 , ммоль/дм^3 , в растворе AP1- HCO_3^- рассчитывают по формулам

$$C_1 = \frac{C_0 \cdot V_1}{V_{K1}}, \quad (\text{Д.21})$$

$$M_1 = \frac{M_0 \cdot V_1}{V_{K1}}, \quad (Д.22)$$

где V_1 – объем основного раствора, отобранный пипеткой, см^3 ;

V_{K1} – номинальный объем мерной колбы, см^3 .

Д.6.6.3. Аттестованное значение массовой концентрации гидрокарбонатов C_2 , мг/дм^3 , и величины щелочности M_2 , ммоль/дм^3 , в растворе AP2-HCO_3^- рассчитывают по формулам

$$C_2 = \frac{C_0 \cdot V_2}{V_{K1}}, \quad (Д.23)$$

$$M_2 = \frac{M_0 \cdot V_2}{V_{K1}}, \quad (Д.24)$$

где V_2 – объем основного раствора, отобранный пипеткой, см^3 ;

V_{K1} – номинальный объем мерной колбы, см^3 .

Д.6.6.4. Аттестованное значение массовой концентрации гидрокарбонатов C_3 , мг/дм^3 , и величины щелочности M_3 , ммоль/дм^3 , в растворе AP3-HCO_3^- рассчитывают по формулам

$$C_3 = \frac{C_0 \cdot V_3}{V_{K1}}, \quad (Д.25)$$

$$M_3 = \frac{M_0 \cdot V_3}{V_{K1}}, \quad (Д.26)$$

где V_3 – объем основного раствора, отобранный пипеткой, см^3 ;

V_{K1} – номинальный объем мерной колбы, см^3 .

Д.6.6.5. Аттестованное значение массовой концентрации гидрокарбонатов C_4 , мг/дм^3 , и величины щелочности M_4 , ммоль/дм^3 , в растворе AP4-HCO_3^- рассчитывают по формулам

$$C_4 = \frac{C_0 \cdot V_4}{V_{K1}}, \quad (Д.27)$$

$$M_4 = \frac{M_0 \cdot V_4}{V_{K1}}, \quad (Д.28)$$

где V_4 – объем основного раствора, отобранный пипеткой, см^3 ;

V_{K1} – номинальный объем мерной колбы, см^3 .

Д.6.6.6. Аттестованное значение массовой концентрации гидрокарбонатов C_5 , мг/дм^3 , и величины щелочности M_5 , ммоль/дм^3 , в растворе AP5-HCO_3^- рассчитывают по формулам

$$C_5 = \frac{C_0 \cdot V_5}{V_{K1}}, \quad (Д.29)$$

$$M_5 = \frac{M_0 \cdot V_5}{V_{K1}}, \quad (\text{Д.30})$$

где V_5 – объем основного раствора, отобранный пипеткой, см^3 ;

V_{K1} – номинальный объем мерной колбы, см^3 .

Д.6.6.7. Расчет погрешностей приготовления основного раствора Δ_{C0} , мг/дм^3 (для массовой концентрации гидрокарбонатов), и Δ_{M0} , ммоль/дм^3 (для величины щелочности), проводят по формулам

$$\Delta_{C0} = C_0 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_K}}{V_K}\right)^2}, \quad (\text{Д.31})$$

$$\Delta_{M0} = M_0 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_K}}{V_K}\right)^2}, \quad (\text{Д.32})$$

где C_0 – приписанное основному раствору значение массовой концентрации гидрокарбонатов, мг/дм^3 ;

M_0 – приписанная основному раствору величина щелочности, ммоль/дм^3 ;

Δ_{μ} – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества NaHCO_3 , приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески гидрокарбоната натрия, г;

Δ_{V_K} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3 ;

V_K – номинальная вместимость мерной колбы, см^3 .

Погрешности приготовления основного раствора равны

$$\Delta_{C0} = 5000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,3}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0006}{6,884}\right)^2 + \left(\frac{0,6}{1000}\right)^2} = 15,3 \text{ мг/дм}^3,$$

$$\Delta_{M0} = 81,94 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,3}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0006}{6,884}\right)^2 + \left(\frac{0,6}{1000}\right)^2} = 0,251 \text{ ммоль/дм}^3.$$

По процедуре приготовления массовая концентрация гидрокарбонатов в основном растворе отличается от 5000 мг/дм^3 не более, чем на 15 мг/дм^3 ; величина щелочности отличается от $81,94 \text{ ммоль/дм}^3$ не более, чем на $0,25 \text{ ммоль/дм}^3$.

Д.6.6.8. Расчет погрешностей приготовления аттестованных растворов AP1-HCO_3^- , AP2-HCO_3^- , AP3-HCO_3^- , AP4-HCO_3^- , AP5-HCO_3^- Δ_{C_i} , мг/дм³, и Δ_{M_i} , ммоль/дм³, выполняют по формулам

$$\Delta_{C_i} = C_i \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{C0}}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{VK1}}{V_{K1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{Vi}}{V_i}\right)^2}, \quad (\text{Д.33})$$

$$\Delta_{M_i} = M_i \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{M0}}{M_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{VK1}}{V_{K1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{Vi}}{V_i}\right)^2}, \quad (\text{Д.34})$$

где C_i – приписанное i -му ($i = 1, \dots, 5$) аттестованному раствору значение массовой концентрации гидрокарбонатов, мг/дм³;

M_i – приписанная i -му ($i = 1, \dots, 5$) аттестованному раствору величина щелочности, ммоль/дм³;

Δ_{C0} – предельное значение возможного отклонения массовой концентрации гидрокарбонатов в основном растворе от приписанного значения, мг/дм³;

C_0 – массовая концентрация гидрокарбонатов в основном растворе, мг/дм³;

Δ_{M0} – предельное значение возможного отклонения величины щелочности основного раствора от приписанного значения, ммоль/дм³;

M_0 – величина щелочности основного раствора, ммоль/дм³;

Δ_{VK1} – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см³;

V_{K1} – номинальный объем мерной колбы, см³;

Δ_{Vi} – предельное значение возможного отклонения объема V_i от номинального значения, см³;

V_i – объем основного раствора, отобранный пипеткой, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора AP1-HCO_3^- равна

$$\Delta_{C1} = 10,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{15,3}{5000}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1}\right)^2} = 0,10 \text{ мг/дм}^3,$$

$$\Delta_{M1} = 0,164 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,251}{81,94}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1}\right)^2} = 0,0017 \text{ ммоль/дм}^3.$$

По процедуре приготовления массовая концентрация гидрокарбонатов в растворе AP1-HCO_3^- отличается от 10,0 мг/дм³ не более, чем на 0,10 мг/дм³; молярная концентрация гидрокарбонатов (величина

щелочности) отличается от 0,164 ммоль/дм³ не более, чем на 0,0017 ммоль/дм³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора AP2-НСО₃⁻ равна

$$\Delta_{C2} = 50,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{15,3}{5000}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{5}\right)^2} = 0,25 \text{ мг/дм}^3,$$

$$\Delta_{M2} = 0,819 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,251}{81,94}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{5}\right)^2} = 0,0042 \text{ ммоль/дм}^3.$$

По процедуре приготовления массовая концентрация гидрокарбонатов в растворе AP2-НСО₃⁻ отличается от 50,0 мг/дм³ не более, чем на 0,25 мг/дм³; молярная концентрация гидрокарбонатов (величина щелочности) в растворе отличается от 0,819 ммоль/дм³ не более, чем на 0,0042 ммоль/дм³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора AP3-НСО₃⁻ равна

$$\Delta_{C3} = 100,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{15,3}{5000}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2} = 0,51 \text{ мг/дм}^3,$$

$$\Delta_{M3} = 1,639 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,251}{81,94}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2} = 0,0084 \text{ ммоль/дм}^3.$$

По процедуре приготовления массовая концентрация гидрокарбонатов в растворе AP3-НСО₃⁻ отличается от 100,0 мг/дм³ не более, чем на 0,51 мг/дм³; молярная концентрация гидрокарбонатов (величина щелочности) в растворе отличается от 1,639 ммоль/дм³ не более, чем на 0,0084 ммоль/дм³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора AP4-НСО₃⁻ равна

$$\Delta_{C4} = 200,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{15,3}{5000}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{20}\right)^2} = 0,87 \text{ мг/дм}^3,$$

$$\Delta_{M4} = 3,278 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,251}{81,94}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{20}\right)^2} = 0,014 \text{ ммоль/дм}^3.$$

По процедуре приготовления массовая концентрация гидрокарбонатов в растворе AP4-НСО₃⁻ отличается от 200,0 мг/дм³ не более, чем на 0,87 мг/дм³; молярная концентрация гидрокарбонатов (величи-

на щелочности) в растворе отличается от 3,278 ммоль/дм³ не более, чем на 0,014 ммоль/дм³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора AP5-HCO₃⁻ равна

$$\Delta_{C5} = 500,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{15,3}{5000}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{50}\right)^2} = 1,9 \text{ мг/дм}^3,$$

$$\Delta_{M5} = 8,194 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,251}{81,94}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{50}\right)^2} = 0,031 \text{ ммоль/дм}^3.$$

По процедуре приготовления массовая концентрация гидрокарбонатов в растворе AP5-HCO₃⁻ отличается от 500,0 мг/дм³ не более, чем на 1,9 мг/дм³; молярная концентрация гидрокарбонатов (величина щелочности) в растворе отличается от 8,194 ммоль/дм³ не более, чем на 0,031 ммоль/дм³.

Д.6.7. Требования безопасности

См. Д.1.7.

Д.6.8. Требования к квалификации операторов

Аттестованные растворы может готовить инженер или лаборант со средним специальным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее года.

Д.6.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными и основным растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, массовой концентрации гидрокарбонатов и величины щелочности, погрешности их установления и даты приготовления растворов.

Д.6.10. Условия хранения

Д.6.10.1. Основной раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде в течение 3 мес.

Д.6.10.2. Аттестованный раствор AP1-HCO₃⁻ хранят в плотно закрытой полиэтиленовой (полипропиленовой) посуде не более 3 сут.,

растворы AP2-HCO_3^- и AP3-HCO_3^- – не более недели, растворы AP4-HCO_3^- и AP5-HCO_3^- – не более двух недель.

Д.7. Методика приготовления аттестованного раствора сульфатов AP1-SO_4^{2-}

Д.7.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора сульфатов, предназначенного для установления молярной концентрации растворов титрантов, установления градуировочных зависимостей, контроля точности результатов измерений массовой концентрации сульфатов в водах титриметрическим и турбидиметрическим методами.

Д.7.2. Метрологические характеристики

Д.7.2.1. Аттестованное значение массовой концентрации сульфатов в аттестованном растворе AP1-SO_4^{2-} составляет 250 мг/дм^3 ($0,250 \text{ мг/см}^3$).

Д.7.2.2. Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации сульфатов в аттестованном растворе AP1-SO_4^{2-} с вероятностью 0,95 равны $\pm 2,5 \text{ мг/дм}^3$ ($\pm 0,0025 \text{ мг/см}^3$).

Д.7.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Д.7.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.7.3.2. Колба мерная 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 500 см^3 .

Д.7.3.3. Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 1 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 2 см^3 .

Д.7.3.4. Цилиндр мерный исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 см^3 .

Д.7.3.5. Стакан В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 см^3 .

Д.7.3.6. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ 19/9 по ГОСТ 25336-82.

Д.7.3.7. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

Д.7.3.8. Шпатель.

Д.7.3.9. Промывалка.

Д.7.3.10. Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82 с безводным хлоридом кальция.

Д.7.3.11. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Д.7.3.12. Универсальная индикаторная бумага (рН 1-10) по ТУ 6-09-1181-76.

Д.7.4. Исходные компоненты аттестованного раствора

Д.7.4.1. Калий сернокислый (сульфат калия) по ГОСТ 4145-74, х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,0 %.

Д.7.4.2. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

Д.7.4.3. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Д.7.5. Процедура приготовления аттестованного раствора сульфат-ионов

Для приготовления аттестованного раствора сульфатов взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,227 г сульфата калия (K_2SO_4), предварительно высушенного в сушильном шкафу при 105 °С в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе до комнатной температуры. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют примерно в 400 см³ дистиллированной воды, добавляют 0,7-0,9 см³ раствора соляной кислоты 0,1 моль/дм³ и перемешивают. По универсальной индикаторной бумаге рН полученного раствора должен быть около 4. Доводят объём раствора в колбе до метки дистиллированной водой и вновь перемешивают. Переносят раствор в склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию сульфатов 250 мг/дм³.

Для приготовления раствора соляной кислоты, 0,1 моль/дм³, растворяют 1,7 см³ концентрированной соляной кислоты в 200 см³ дистиллированной воды.

Д.7.6. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP1-SO_4^{2-}

Аттестованное значение массовой концентрации сульфатов C , мг/дм^3 , рассчитывают по формуле

$$C = \frac{1000 \cdot m \cdot 96,06 \cdot 1000}{V \cdot 174,25}, \quad (\text{Д.35})$$

где m – масса навески сульфата калия, г;
96,06 и 174,25 – молярная масса сульфат-иона и сульфата калия соответственно, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, см^3 .

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-SO_4^{2-} Δ , мг/дм^3 , выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.36})$$

где C – приписанное раствору значение массовой концентрации сульфатов, мг/дм^3 ;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества (K_2SO_4) в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, равная 0,0002 г;

m – масса навески сульфата калия, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3 ;

V – вместимость мерной колбы, см^3 .

Значение погрешности приготовления аттестованного раствора равно

$$\Delta = 250 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,227}\right)^2 + \left(\frac{0,40}{500}\right)^2} = 2,5 \text{ мг/дм}^3.$$

Д.7.7. Требования безопасности

См. Д.1.7.

Д.7.8. Требования к квалификации операторов

См. Д.1.8.

Д.7.9. Требования к маркировке

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

Д.7.10. Условия хранения

Аттестованный раствор следует хранить в стеклянной склянке с притертой стеклянной или пластиковой пробкой при комнатной температуре не более 6 мес.

Д.8. Методика приготовления аттестованных растворов хлорид-ионов AP1-Cl⁻ и AP2-Cl⁻

Д.8.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов хлорид-ионов, предназначенных для установления концентрации титрованных растворов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации хлоридов в природных и очищенных сточных водах титриметрическим методом.

Д.8.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Д.7.

Д.8.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Д.8.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.8.3.2. Колбы мерные не ниже 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 200 и 500 см³.

Метрологические характеристики аттестованных растворов хлорид-ионов

Характеристика	Единицы измерения	Значение характеристики для аттестованного раствора	
		AP1-Cl ⁻	AP2-Cl ⁻
Аттестованное значение концентрации хлорид-ионов	мг/см ³	1,773	0,443
	моль/дм ³	0,0500	0,0125
Границы погрешности аттестованного значения концентрации хлоридов (P = 0,95)	мг/см ³	0,0023	0,0012
	моль/дм ³	0,000064	0,000035

Д.8.3.3. Пипетка с одной отметкой не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169-91 вместимостью 50 см³.

Д.8.3.4. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ 19/9 по ГОСТ 25336-82.

Д.8.3.5. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

Д.8.3.6. Шпатель.

Д.8.3.7. Промывалка.

Д.8.3.8. Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82 с безводным хлоридом кальция.

Д.8.3.9. Шкаф сушильный общелабораторного назначения с диапазоном температур до 300 °С.

Д.8.4. Исходные компоненты аттестованного раствора

Д.8.4.1. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,9 %.

Д.8.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Д.8.4.3. Вода бидистиллированная.

Д.8.5. Процедура приготовления аттестованных растворов хлорид-ионов*Д.8.5.1. Приготовление аттестованного раствора AP1-Cl⁻*

Для приготовления аттестованного раствора AP1-Cl⁻ взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 1,461 г хлорида натрия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре от 250 °С до 270 °С в течение 2 ч. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в дистиллированной воде, доводят объём раствора до метки и переме-

шивают. Переносят раствор в склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хлорид-ионов $1,773 \text{ мг/см}^3$ и молярную концентрацию $0,0500 \text{ моль/дм}^3$.

Д.8.5.2. Приготовление аттестованного раствора AP2-Cl^-

Отбирают пипеткой с одной отметкой $50,0 \text{ см}^3$ раствора AP1-Cl^- , помещают его в мерную колбу вместимостью 200 см^3 , доводят объём раствора до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хлорид-ионов $0,443 \text{ мг/см}^3$ и молярную концентрацию $0,0125 \text{ моль/дм}^3$.

Д.8.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Д.8.6.1. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP1-Cl^-

Аттестованные значения молярной концентрации хлорид-ионов M_1 , моль/дм^3 , и массовой концентрации C_1 , мг/см^3 , рассчитывают по формулам

$$M_1 = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot 58,44} \quad \text{или} \quad C_1 = \frac{m \cdot 35,45 \cdot 1000}{V \cdot 58,44}, \quad (\text{Д.37})$$

где m – масса навески хлорида натрия, г;

V – вместимость мерной колбы, см^3 ;

35,45 и 58,44 – молярная масса хлорид-иона и хлорида натрия, соответственно, г/моль.

Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-Cl^- Δ_1 , мг/см^3 , или Δ_{1M} , моль/дм^3 , выполняют по формулам

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_M}{M}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}$$

или

$$\Delta_{1M} = M_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_M}{M}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.38})$$

где $C_1(M_1)$ – приписанное раствору $AP1-Cl^-$ значение массовой (молярной) концентрации хлорид-ионов, $мг/см^3$ (моль/ $дм^3$);
 μ – массовая доля основного вещества ($NaCl$) в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч.;
 Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ ;
 m – масса навески хлорида натрия, г;
 Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;
 V – вместимость мерной колбы, $см^3$;
 Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, $см^3$.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора $AP1-Cl^-$

$$\Delta_1 = 1,773 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0004}{1,461}\right)^2 + \left(\frac{0,40}{500}\right)^2} = 0,0023 \text{ мг/см}^3$$

или

$$\Delta_{1M} = 0,0500 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0004}{1,461}\right)^2 + \left(\frac{0,40}{500}\right)^2} = 0,000064 \text{ моль/дм}^3.$$

Д.8.6.2. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора $AP2-Cl^-$

Аттестованное значение молярной концентрации хлорид-ионов M_2 , моль/ $дм^3$, или массовой концентрации C_2 , $мг/см^3$, рассчитывают по формулам

$$M_2 = \frac{M_1 \cdot V_1}{V_2} \quad \text{или} \quad C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}, \quad (Д.39)$$

где V_1 – объем раствора $AP1-Cl^-$, отбираемый пипеткой, $см^3$;

V_2 – вместимость мерной колбы, $см^3$.

Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора $AP2-Cl^-$ Δ_2 , $мг/см^3$, или Δ_{2M} , моль/ $дм^3$, выполняют по формулам

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2}$$

или

$$\Delta_{2M} = M_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{1M}}{M_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2}, \quad (Д.40)$$

где C_1 (M_1) – приписанное раствору AP1-Cl⁻ значение массовой (молярной) концентрации хлорид-ионов, мг/см³ (моль/дм³);

Δ_1 (Δ_{1M}) – предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-Cl⁻, мг/см³ (моль/дм³);

V_1 – объем раствора AP1-Cl⁻, отбираемый пипеткой, см³;

Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см³;

V_2 – вместимость мерной колбы, см³;

Δ_{V2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-Cl⁻

$$\Delta_2 = 0,443 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0023}{1,773}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{50}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{200}\right)^2} = 0,0012 \text{ мг/см}^3$$

или

$$\Delta_{2M} = 0,0125 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,000064}{0,0500}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{50}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{200}\right)^2} = 0,000035 \text{ моль/дм}^3.$$

Д.8.7. Требования безопасности

См. Д.1.7.

Д.8.8. Требования к квалификации операторов

См. Д.1.8.

Д.8.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения раствора, массовой и молярной концентрации хлорид-ионов, погрешности ее установления и даты приготовления.

Д.8.10. Условия хранения

Аттестованные растворы следует хранить в стеклянной склянке с притертой стеклянной или пластиковой пробкой при комнатной температуре не более 6 мес.

Д.9. Методика приготовления аттестованных растворов хлоридов AP3-Cl⁻ и AP4-Cl⁻

Д.9.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов хлоридов, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации хлоридов в природных и очищенных сточных водах потенциометрическим методом.

Д.9.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Д.8.

Таблица Д.8

Метрологические характеристики аттестованных растворов хлоридов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора	
	AP3-Cl ⁻	AP4-Cl ⁻
Аттестованное значение молярной концентрации хлоридов, моль/дм ³	1,000	0,1000
Границы погрешности установления аттестованного значения молярной концентрации хлоридов (P =0,95), моль/дм ³	0,0023	0,0004
Аттестованное значение массовой концентрации хлоридов, г/дм ³	35,45	3,545
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации хлоридов (P =0,95), г/дм ³	0,082	0,013

Д.9.3. Средства измерений, вспомогательные устройства

Д.9.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.9.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 см³ – 2 шт.

Д.9.3.3. Пипетка с одной отметкой по ГОСТ 29169-91 вместимостью 25 см³.

Д.9.3.4. Стаканчик для взвешивания (бюкс), СВ-34/12 по ГОСТ 25336-82.

Д.9.3.5. Чашка выпарительная № 2 по ГОСТ 9147-80.

Д.9.3.6. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

Д.9.3.7. Промывалка.

Д.9.3.8. Шпатель.

Д.9.3.9. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Д.9.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

Д.9.4.1. Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234-77, х.ч. Основное вещество KCl, массовая доля которого не менее 99,8 %, молекулярная масса – 74,55.

Д.9.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Д.9.5. Процедура приготовления аттестованных растворов

Д.9.5.1. Приготовление аттестованного раствора хлоридов $AP3-Cl^-$

На весах высокого класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 18,638 г хлорида калия, предварительно высушенного при температуре 105°C до постоянной массы. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки на колбе и перемешивают.

Полученному раствору приписывают молярную концентрацию хлоридов 1,000 моль/дм³, массовую концентрацию – 35,45 г/дм³.

Д.9.5.2. Приготовление аттестованного раствора $AP4-Cl^-$

В мерную колбу вместимостью 250 см³ пипеткой с одной отметкой вносят 25,0 см³ раствора $AP3-Cl^-$. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают молярную концентрацию хлоридов 0,1000 моль/дм³, массовую концентрацию – 3,545 г/дм³.

Д.9.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Д.9.6.1. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АРЗ-Cl⁻

Аттестованное значение молярной M_1 , моль/дм³, и массовой концентрации хлоридов C_1 , г/дм³, рассчитывают по формулам

$$M_1 = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot 74,55}, \quad C_1 = \frac{m \cdot 35,45 \cdot 1000}{V \cdot 74,55}, \quad (\text{Д.41})$$

где m – масса навески хлорида калия, г;

V – вместимость мерной колбы, см³;

35,45 и 74,55 – масса моля хлорид-иона и хлорида калия, соответственно, г/моль.

Расчет значений погрешности установления молярной Δ_{1M} , моль/дм³, и массовой Δ_1 , г/дм³, концентрации хлоридов в растворе АРЗ-Cl⁻ проводят по формулам

$$\Delta_{1M} = M_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2},$$
$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.42})$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески хлорида калия, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см³;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Погрешности установления молярной и массовой концентрации хлоридов в растворе АРЗ-Cl⁻ равны

$$\Delta_{1M} = 1,000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0006}{18,638}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{250}\right)^2} = 0,0023 \text{ моль/дм}^3,$$
$$\Delta_1 = 35,45 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0006}{18,638}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{250}\right)^2} = 0,082 \text{ г/дм}^3.$$

Д.9.6.2. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР4-Cl⁻

Аттестованное значение молярной M_2 , моль/дм³, и массовой концентрации хлоридов C_2 , г/дм³, рассчитывают по формулам

$$M_2 = \frac{M_1 \cdot V_1}{V}, \quad C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V}, \quad (\text{Д.43})$$

где V_1 – объем раствора AP3-Cl^- , отбираемый пипеткой, см³.

Расчет значений погрешности установления молярной Δ_{2M} , моль/дм³, и массовой Δ_2 , г/дм³, концентрации хлоридов в растворе AP4-Cl^- проводится по формулам

$$\begin{aligned} \Delta_{2M} &= M_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{1M}}{M_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \\ \Delta_2 &= C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \end{aligned} \quad (\text{Д.44})$$

где Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см³.

Погрешности установления молярной и массовой концентрации хлоридов в растворе AP4-Cl^- равны

$$\begin{aligned} \Delta_{2M} &= 0,1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0023}{1,000}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{250}\right)^2} = 0,00035 \text{ моль/дм}^3, \\ \Delta_2 &= 3,545 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,082}{35,45}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{250}\right)^2} = 0,013 \text{ г/дм}^3. \end{aligned}$$

Д.9.7. Требования безопасности

См. Д.1.7.

Д.9.8. Требования к квалификации исполнителей

См. Д.1.8.

Д.9.9. Требования к маркировке

См. Д.8.9.

Д.9.10. Условия хранения

См. Д.8.10.

Д.10. Методика приготовления аттестованных растворов AP1-Al и AP2-Al для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации алюминия фотометрическим методом

Д.10.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации алюминия в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

Д.10.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Д.9.

Таблица Д.9

Метрологические характеристики аттестованных растворов алюминия

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора	
	AP1-Al	AP2-Al
Аттестованное значение массовой концентрации алюминия, мкг/см^3	1000	50,0
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации алюминия ($P = 0,95$), мкг/см^3	1,2	0,51

Д.10.3. Средства измерений, вспомогательные устройства

Д.10.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.10.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см^3 – 1шт.; 1000 см^3 – 1шт.

Д.10.3.3. Пипетки градуированные 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 5 см^3 – 1шт.; 10 см^3 – 1шт.

Д.10.3.4. Цилиндр мерный исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 см^3 .

Д.10.3.5. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

Д.10.3.6. Шпатель.

Д.10.3.7. Полиэтиленовые флаконы для хранения аттестованных растворов вместимостью 1000 и 100 см³.

Д.10.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

Д.10.4.1. Алюминий гранулированный по ТУ 6-09-3742-74, ч.д.а. Основной компонент – Al, массовая доля которого не менее 99,9 %, молекулярная масса – 26,98.

Д.10.4.2. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

Д.10.4.3. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

Д.10.4.4. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Д.10.5. Процедура приготовления аттестованных растворов

Д.10.5.1. Для приготовления аттестованного раствора AP1-Al взвешивают несколько гранул алюминия с точностью до четвертого знака после запятой так, чтобы навеска составила от 1,0 до 1,1 г. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют 20-25 см³ дистиллированной воды и 20 см³ концентрированной соляной кислоты. Алюминий растворяют. Если растворение прекратится, добавляют еще немного кислоты. После растворения алюминия разбавляют объем раствора в колбе примерно до 800 см³, осторожно при перемешивании приливают пипеткой 10 см³ концентрированной серной кислоты. Если необходимо, охлаждают раствор в колбе до комнатной температуры, доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Рассчитывают аттестованное значение массовой концентрации алюминия в растворе AP1-Al C_1 , мкг/см³, по формуле

$$C_1 = \frac{a \cdot 10^6}{V}, \quad (\text{Д.45})$$

где a – навеска алюминия, г;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Д.10.5.2. Для приготовления аттестованного раствора AP2-Al в мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 50 см³ дистиллированной воды, добавляют 1 см³ концентрированной серной кислоты и градуированной пипеткой вместимостью 5 см³ вносят такой объем раствора

AP1-Al, чтобы после разбавления получить раствор с массовой концентрацией алюминия $50,0 \text{ мкг/см}^3$. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Расчет объема раствора AP1-Al $V_1, \text{ см}^3$, необходимого для приготовления раствора AP2-Al, проводят по формуле

$$V_1 = \frac{V_2 \cdot 50,0}{C_1}, \quad (\text{Д.46})$$

где C_1 – массовая концентрация алюминия в растворе AP1-Al, мкг/см^3 ;

V_2 – объем мерной колбы, см^3 .

Д.10.6. Расчет погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации алюминия в аттестованных растворах

Д.10.6.1. Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-Al $\Delta_1, \text{ мкг/см}^3$, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.47})$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества (Al), приписанная реактиву квалификации ч.д.а., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески гранулированного алюминия, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3 .

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-Al равен

$$\Delta_1 = 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,6}{1000}\right)^2} = 1,18 \text{ мкг/см}^3.$$

Д.10.6.2. Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-Al $\Delta_2, \text{ мкг/см}^3$, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2}, \quad (\text{Д.48})$$

где C_2 – приписанное раствору AP2-Al значение массовой концентрации алюминия, мкг/см³;

Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см³;

V_1 – объем раствора AP1-Al, отбираемый пипеткой, см³;

V_2 – вместимость мерной колбы, см³;

Δ_{V2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-Al равен

$$\Delta_2 = 50,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,18}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{5}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,51 \text{ мкг/см}^3.$$

Д.10.7. Требования безопасности

См. Д.1.7.

Д.10.8. Требования к квалификации операторов

См. Д.6.8.

Д.10.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации алюминия, погрешности ее установления и даты приготовления.

Д.10.10. Условия хранения

Аттестованный раствор AP1-Al следует хранить в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более 6 мес., раствор AP2-Al – не более мес.

Д.11. Методика приготовления аттестованного раствора AP1-Mn для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации марганца фотометрическим методом

Д.11.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора, предназначенного для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации марганца в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

Д.11.2. Метрологические характеристики

Д.11.2.1. Аттестованное значение массовой концентрации марганца в растворе AP1-Mn составляет $1,000 \text{ мг/см}^3$.

Д.11.2.2. Границы характеристики погрешности аттестованного значения массовой концентрации марганца ($P = 0,95$) равны $\pm 0,0051 \text{ мг/см}^3$

Д.11.3. Средства измерений, вспомогательные устройства

Д.11.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.11.3.2. Колба мерная 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 см^3 .

Д.11.3.3. Пипетки градуированные 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см^3 – 1 шт.; 5 см^3 – 1 шт.

Д.11.3.4. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

Д.11.3.5. Цилиндр мерный исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 см^3 .

Д.11.3.6. Стакан В-1, ТХС по ГОСТ 25536-82 вместимостью 250 см^3 .

Д.11.3.7. Колба коническая Кн исполнения 1 по ГОСТ 25536-82 вместимостью 100 см^3 .

Д.11.3.8. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

Д.11.3.9. Палочка стеклянная.

Д.11.3.10. Шпатель.

Д.11.3.11. Промывалка.

Д.11.3.12. Склянка темного стекла для хранения аттестованного раствора вместимостью 250 см³.

Д.11.3.13. Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

Д.11.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

Д.11.4.1. Калий марганцовокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, х.ч. Основной компонент – KMnO_4 , массовая доля которого не менее 99,5%, молекулярная масса – 158,04.

Д.11.4.2. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

Д.11.4.3. Кислота азотная по ГОСТ 11125-84, ос.ч.

Д.11.4.4. Натрий сернистокислый (сульфит натрия) по ГОСТ 195-77, ч.д.а.

Д.11.4.5. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Д.11.5. Процедура приготовления аттестованного раствора AP1-Mn

Д.11.5.1. Взвешивают в бюксе на лабораторных весах высокого класса точности 0,719-0,720 г перманганата калия с точностью до четвертого знака после запятой, количественно переносят его в стакан вместимостью 250 см³ и растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Затем добавляют 5 см³ концентрированной серной кислоты, перемешивают и по каплям приливают 10%-ный раствор сульфита натрия до исчезновения розовой окраски. При этом Mn(VII) восстанавливается до Mn(II) . Раствор нагревают на электроплитке до кипения, затем охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию марганца 1,000 мг/см³.

Д.11.5.2. Для приготовления 10 %-ного раствора сульфита натрия 2,5 г соли растворяют в 23 см³ дистиллированной воды в конической колбе вместимостью 50 см³.

Д.11.6. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР1-Мп

Д.11.6.1. Аттестованное значение массовой концентрации марганца C , мг/см³, в растворе АР1-Мп рассчитывают по формуле

$$C = \frac{1000 \cdot m \cdot 54,94}{V \cdot 158,03}, \quad (\text{Д.49})$$

где m – масса навески перманганата калия, г;
54,94 – молярная масса марганца, г/моль;
158,03 – молярная масса перманганата калия, г/моль;
 V – вместимость мерной колбы, см³.

Д.11.6.2. Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-Мп Δ , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.50})$$

где C – приписанное раствору АР1-Мп значение массовой концентрации марганца, мг/см³;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества (KMnO₄), приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески перманганата калия, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-Мп равен

$$\Delta = 1,000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,5}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,72}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{250}\right)^2} = 0,0051 \text{ мг/см}^3.$$

Д.11.7. Требования безопасности

См. Д.1.7.

Д.11.8. Требования к квалификации операторов

См. Д.6.8.

Д.11.9. Требования к маркировке

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

Д.11.10. Условия хранения

Аттестованный раствор AP1-Mn следует хранить в плотно закрытой темной склянке не более 6 мес.

Д.12. Методика приготовления аттестованных растворов меди AP1-Cu, AP2-Cu и AP3-Cu для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации меди фотометрическим методом

Д.12.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов меди, предназначенных для установления градуировочных зависимостей и контроля точности результатов измерений массовой концентрации меди в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

Д.12.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Д.10.

Таблица Д.10

Метрологические характеристики аттестованных растворов меди

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	AP1-Cu	AP2-Cu	AP3-Cu
Аттестованное значение массовой концен-	100,0	10,00	1,000

трации меди, мкг/см ³			
Предел возможных значений погрешности установления массовой концентрации меди (P = 0,95), мкг/см ³	1,0	0,11	0,012

Д.12.3. Средства измерений, вспомогательные устройства

Д.12.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.12.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 1 шт.

Д.12.3.3. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см³ – 2 шт.

Д.12.3.4. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.

Д.12.3.5. Стакан В-1, ТХС по ГОСТ 25536-82 вместимостью 250 см³.

Д.12.3.6. Палочка стеклянная.

Д.12.3.7. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

Д.12.3.8. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

Д.12.3.9. Чашка выпарительная № 2 по ГОСТ 9147-80 вместимостью 50 см³.

Д.12.3.10. Эксикатор исполнения 2, диаметром 190 мм по ГОСТ 25336-82.

Д.12.3.11. Шпатель.

Д.12.3.12. Промывалка.

Д.12.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

Д.12.4.1. Медь сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165-78, х.ч.

Д.12.4.2. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

Д.12.4.3. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72, очищенная карбонатом кальция (см. 7.5.9.1.1).

Д.12.5. Процедура приготовления аттестованных растворов

Д.12.5.1. Приготовление аттестованного раствора AP1-Cu

Небольшое количество сульфата меди (0,25-0,30 г) помещают в выпарительную чашку и выдерживают в эксикаторе над 13 %-ным раствором серной кислоты в течение суток. После этого взвешивают в бюксе 0,196 г сульфата меди с точностью до четвертого знака после запятой, количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в дистиллированной воде, очищенной согласно 7.5.9.1.1., приливают 5 см³ серной кислоты, доводят объём раствора до метки очищенной дистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в полиэтиленовую посуду с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию меди 100,0 мкг/см³.

Для приготовления 13 %-ного раствора серной кислоты мерным цилиндром вместимостью 100 см³ отмеряют 87 см³ дистиллированной воды и переносят в стакан вместимостью 250 см³. Мерным цилиндром вместимостью 10 см³ отмеряют 7 см³ концентрированной серной кислоты и осторожно по стеклянной палочке приливают в стакан с дистиллированной водой. Раствор перемешивают стеклянной палочкой и охлаждают.

Д.12.5.2. Приготовление аттестованного раствора АР2-Си

10,0 см³ раствора АР1-Си с массовой концентрацией меди 100,0 мкг/см³ помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки очищенной дистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в полиэтиленовую посуду с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают концентрацию меди 10,00 мкг/см³.

Д.12.5.3. Приготовление аттестованного раствора АР3-Си

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ раствора АР2-Си с массовой концентрацией меди 10,00 мкг/см³, доводят до метки очищенной дистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в полиэтиленовую посуду с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают концентрацию меди 1,000 мкг/см³.

Д.12.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Д.12.6.1. Аттестованное значение массовой концентрации меди C_1 , мкг/см^3 , в растворе AP1-Cu рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{10^6 \cdot m \cdot 63,5}{V \cdot 249,7}, \quad (\text{Д.51})$$

где m – масса навески сульфата меди, г;

V – вместимость мерной колбы, см^3 ;

63,5 – молярная масса меди, г/моль;

249,7 – молярная масса сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г/моль.

Д.12.6.2. Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-Cu Δ_1 , мкг/см^3 , выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2}, \quad (\text{Д.52})$$

где C_1 – приписанное раствору значение массовой концентрации, мкг/см^3 ;

μ – массовая доля основного вещества $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

m – масса навески $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

V_1 – вместимость мерной колбы, см^3 ;

Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3 .

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-Cu равен

$$\Delta_1 = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,196}\right)^2 + \left(\frac{0,40}{500}\right)^2} = 1,0 \text{ мкг/см}^3.$$

Д.12.6.3. Аттестованное значение массовой концентрации меди C_2 , мкг/см^3 , в растворе AP2-Cu рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_3}{V_2}, \quad (\text{Д.53})$$

где V_2 – вместимость мерной колбы, см^3 ;

V_3 – объем раствора AP1-Cu, отбираемый пипеткой, см^3 .

Д.12.6.4. Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-Си Δ_2 , мкг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V3}}{V_3}\right)^2}, \quad (\text{Д.54})$$

где C_2 – приписанное раствору АР2-Си значение массовой концентрации меди, мкг/см³;

Δ_1 – предельное значение возможного отклонения массовой концентрации меди в растворе АР1-Си от приписанного значения, мкг/см³;

C_1 – массовая концентрация меди в растворе АР1-Си, мкг/см³;

V_2 – вместимость мерной колбы, см³;

Δ_{V2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V_3 – объем раствора АР1-Си, отобраный пипеткой, см³;

Δ_{V3} – предельное значение возможного отклонения объема V_3 от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-Си равен

$$\Delta_2 = 10 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2} = 0,11 \text{ мкг/см}^3.$$

Д.12.6.5. Аттестованное значение массовой концентрации меди C_3 , мкг/см³, в растворе АР3-Си рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_2 \cdot V_4}{V_2}, \quad (\text{Д.55})$$

где V_2 – вместимость мерной колбы, см³;

V_4 – объем раствора АР2-Си, отбираемый пипеткой, см³.

Д.12.6.6. Расчет предела возможных значений погрешности приготовления раствора АР3-Си Δ_3 , мкг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V4}}{V_4}\right)^2}, \quad (\text{Д.56})$$

где C_3 – приписанное раствору АР3-Си значение массовой концентрации меди, мкг/см³;

Δ_2 – предельное значение возможного отклонения массовой концентрации меди в растворе АР2-Си от приписанного значения, мкг/см³;

C_2 – массовая концентрации меди в растворе АР2-Сu , мкг/см³;

V_2 – вместимость мерной колбы, см³;

Δ_{V2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V_4 – объем раствора АР2-Сu, отобранный пипеткой, см³;

Δ_{V4} – предельное значение возможного отклонения объема V_4 от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-Сu равен

$$\Delta_3 = 1 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,11}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2} = 0,012 \text{ мкг/см}^3.$$

Д.12.7. Требования безопасности

См. Д.1.7.

Д.12.8. Требования к квалификации операторов

См. Д.6.8.

Д.12.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации меди, погрешности ее установления и даты приготовления.

Д.12.10. Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-Сu следует хранить при комнатной температуре в полиэтиленовой посуде не более 6 мес., аттестованный раствор АР2-Сu – не более 3 мес., аттестованный раствор АР3-Сu – не более 1 мес.

Д.13. Методика приготовления аттестованных растворов хрома (VI) AP1-Cr, AP2-Cr, AP3-Cr для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации хрома (VI) фотометрическим методом

Д.13.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов дихромата калия, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации хрома (VI) в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

Д.13.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Д.11.

Таблица Д.11

Метрологические характеристики аттестованных растворов хрома (VI)

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованных растворов		
	AP1-Cr	AP2-Cr	AP3-Cr
Аттестованное значение массовой концентрации хрома (VI), мг/дм ³	100	5,00	1,00
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации хрома (VI), мг/дм ³ , (P = 0,95)	0,19	0,03	0,01

Д.13.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Д.13.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.13.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 2 шт., 500 см³ – 1 шт.

Д.13.3.3. Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см³ – 1 шт.

Д.13.3.4. Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 1 см³ – 1 шт.

Д.13.3.5. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

Д.13.3.6. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

Д.13.3.7. Шпатель по ГОСТ 9147-80.

Д.13.3.8. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 100 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

Д.13.3.9. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Д.13.3.10. Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч. (для эксикатора).

Д.13.4. Исходные компоненты аттестованного раствора

Д.13.4.1. Калий двуххромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч. с содержанием основного вещества $K_2Cr_2O_7$ не менее 99,9 %.

Д.13.4.2. Вода бидистиллированная (см. 7.13.9.1.5).

Д.13.5. Процедура приготовления аттестованного раствора дихромата калия

Д.13.5.1. Приготовление аттестованного раствора AP1-Cr

Для приготовления аттестованного раствора AP1-Cr взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,1413-0,1416 г дихромата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 105-110 °С в течение 1 ч и охлажденного до комнатной температуры в эксикаторе над хлоридом кальция. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в бидистиллированной воде, доводят объём раствора до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома(VI) 100,0 мг/дм³.

Д.13.5.2. Приготовление аттестованного раствора AP2-Cr

Пипеткой с одной отметкой отбирают 5,0 см³ раствора AP1-Cr, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома (VI) 5,00 мг/дм³.

Д.13.5.3. Приготовление аттестованного раствора AP3-Cr

Градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 1,0 см³ раствора AP1-Cr, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома (VI) 1,00 мг/дм³.

Д.13.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Д.13.6.1. Аттестованное значение массовой концентрации хрома (VI) в растворе AP1-Cr C , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{1000 \cdot m \cdot 1000 \cdot 2 \cdot 52,00}{V \cdot 294,17}, \quad (\text{Д.57})$$

где m – масса навески дихромата калия, г;

52,00 – молярная масса хрома(VI), г/моль;

V – вместимость мерной колбы, см³;

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

Д.13.6.2. Аттестованное значение массовой концентрации хрома (VI) в растворе AP2-Cr C_1 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{C}{20} \quad (\text{Д.58})$$

Д.13.6.3. Аттестованное значение массовой концентрации хрома (VI) в растворе AP3-Cr C_2 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C}{100} \quad (\text{Д.59})$$

Д.13.6.4. Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-Cr Δ с массовой концентрацией хрома (VI) 100,0 мг/дм³ выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_v}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.60})$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ ;

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

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-Cr равен

$$\Delta = 100 \sqrt{\left(\frac{0,1}{99,9}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,1414}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2} = 0,19 \text{ мг/дм}^3.$$

Д.13.6.5. Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованных растворов AP2-Cr (Δ_1) и AP3-Cr (Δ_2) с массовой концентрацией хрома (VI) 5,00 и 1,00 мг/дм³, соответственно, выполняют по формуле

$$\Delta_i = C_i \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{Vi}}{V_i}\right)^2}, \quad (\text{Д.61})$$

где C_i – приписанное растворам AP2-Cr, AP3-Cr значение массовой концентрации хрома(VI), мг/дм³;

V_1 – вместимость мерной колбы, см³;

Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V_i – номинальный объем раствора, отбираемый пипеткой, см³;

Δ_{Vi} – предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-Cr равен

$$\Delta_1 = 5 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,19}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5}\right)^2} = 0,033 \text{ мг/дм}^3.$$

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP3-Cr равен

$$\Delta_2 = 1,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,19}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1}\right)^2} = 0,010 \text{ мг/дм}^3.$$

Д.13.7. Требования безопасности

См. Д.1.7.

Д.13.8. Требования к квалификации операторов

См. Д.1.8.

Д.13.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения раствора, величины массовой концентрации хрома (VI), погрешности ее установления и даты приготовления раствора.

Д.13.10. Условия хранения

Аттестованный раствор AP1-Cr следует хранить в холодильнике в плотно закрытой склянке из темного стекла не более 1 мес.

Аттестованные растворы AP2-Cr и AP3-Cr хранению не подлежат.

Д.14. Методика приготовления аттестованных растворов цинка AP1-Zn, AP2-Zn и AP3-Zn для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации цинка фотометрическим методом

Д.14.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов цинка, предназначенных для установления градуировочных зависимостей и контроля точности результатов измерений массовой концентрации цинка в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

Д.14.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Д.12.

Д.14.3. Средства измерений, вспомогательные устройства

Д.14.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Метрологические характеристики аттестованных растворов цинка

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	AP1-Zn	AP2-Zn	AP3-Zn
Аттестованное значение массовой концентрации цинка, мкг/см ³	400,0	20,00	1,000
Предел возможных значений погрешности установления массовой концентрации цинка (P = 0,95), мкг/см ³	2,1	0,23	0,013

Д.14.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 1 шт.

Д.14.3.3. Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см³.

Д.14.3.4. Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 5 см³.

Д.14.3.5. Цилиндр мерный исполнения 1, 3 вместимостью 25 см³.

Д.14.3.6. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

Д.14.3.7. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

Д.14.3.8. Эксикатор исполнения 2, диаметром 190 мм по ГОСТ 25336-82.

Д.14.3.9. Шпатель.

Д.14.3.10. Промывалка.

Д.14.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

Д.14.4.1. Цинк гранулированный по ТУ 6-09-5294-86, х.ч.

Д.14.4.2. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

Д.14.4.3. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72, очищенная карбонатом кальция (см. 7.5.9.1.1).

Д.14.5. Процедура приготовления аттестованных растворов**Д.14.5.1. Приготовление аттестованного раствора AP1-Zn**

Отвешивают примерно 0,3 г металлического цинка, смачивают его небольшим количеством концентрированной соляной кислоты и сейчас же промывают дистиллированной водой. Цинк помещают в

бюкс и сушат в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 1 ч, затем охлаждают и взвешивают бюкс с цинком с точностью до четвертого знака после запятой. Затем гранулы цинка осторожно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, а бюкс вновь взвешивают. Навеску цинка находят по разности масс бюкса с цинком и пустого бюкса. Приливают в мерную колбу 10 см³ раствора соляной кислоты (1:1) и растворяют цинк. Если растворение цинка прекратится, добавляют еще раствор соляной кислоты до полного его растворения. После растворения цинка доводят объем в колбе до метки очищенной дистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в полиэтиленовую посуду с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают концентрацию цинка 400 мкг/см³.

Д.14.5.2. Приготовление аттестованного раствора AP2-Zn

Градуированной пипеткой вместимостью 5 см³ отмеряют такой объем раствора AP1-Zn, который содержит 2000 мкг цинка, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки очищенной дистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в полиэтиленовую посуду с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают концентрацию цинка 20,0 мкг/см³.

Д.14.5.3. Приготовление аттестованного раствора AP3-Zn

Пипеткой с одной отметкой отмеряют 5,0 см³ раствора AP2-Zn с массовой концентрацией цинка 20,0 мкг/см³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки очищенной дистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в посуду с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают концентрацию цинка 1,00 мкг/см³.

Д.14.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Д.14.6.1. Аттестованное значение массовой концентрации цинка C_1 , мкг/см³, в растворе AP1- Zn рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{10^6 \cdot m}{V}, \quad (\text{Д.62})$$

где m – масса навески цинка, г;

V – номинальная вместимость мерной колбы, см^3 .

Д.14.6.2. Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-Zn Δ_1 , мкг/см^3 , выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2}, \quad (\text{Д.63})$$

где C_1 – приписанное раствору значение массовой концентрации цинка, мкг/см^3 ;

μ – массовая доля основного вещества Zn, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

m – масса навески цинка, г;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

V_1 – номинальная вместимость мерной колбы, см^3 ;

Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3 .

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-Zn равен

$$\Delta_1 = 400 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,5}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,20}\right)^2 + \left(\frac{0,40}{500}\right)^2} = 2,1 \text{ мкг/см}^3.$$

Д.14.6.3. Аттестованное значение массовой концентрации цинка C_2 , мкг/см^3 , в растворе AP2-Zn рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_3}{V_2}, \quad (\text{Д.64})$$

где V_2 – номинальная вместимость мерной колбы, см^3 ;

V_3 – объем раствора AP1-Zn, отбираемый пипеткой, см^3 .

Д.14.6.4. Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации аттестованного раствора AP2-Zn Δ_2 , мкг/см^3 , выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V3}}{V_3}\right)^2}, \quad (\text{Д.65})$$

где C_2 – приписанное раствору AP2-Zn значение массовой концентрации цинка, мкг/см^3 ;

Δ_1 – предельное значение возможного отклонения массовой концентрации цинка в растворе AP1-Zn от приписанного значения, мкг/см³;

C_1 – массовая концентрация цинка в растворе AP1-Zn, мкг/см³;

V_2 – номинальная вместимость мерной колбы, см³;

Δ_{V2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V_3 – объем раствора AP1-Zn, отобранный пипеткой, см³;

Δ_{V3} – предельное значение возможного отклонения объема V_3 от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-Zn равен

$$\Delta_2 = 20 \cdot \sqrt{\left(\frac{2,1}{400}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{5}\right)^2} = 0,23 \text{ мкг/см}^3.$$

Д.14.6.5. Аттестованное значение массовой концентрации цинка C_3 , мкг/см³, в растворе AP3-Zn рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_2 \cdot V_4}{V_2}, \quad (\text{Д.66})$$

где V_2 – номинальная вместимость мерной колбы, см³;

V_4 – объем раствора AP2-Zn, отбираемый пипеткой, см³.

Д.14.6.6. Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации аттестованного раствора AP3-Zn Δ_3 , мкг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V4}}{V_4}\right)^2}, \quad (\text{Д.67})$$

где C_3 – приписанное раствору AP3-Zn значение массовой концентрации цинка, мкг/см³;

Δ_2 – предельное значение возможного отклонения массовой концентрации цинка в растворе AP2-Zn от приписанного значения, мкг/см³;

C_2 – массовая концентрация цинка в растворе AP2-Zn, мкг/см³;

V_2 – номинальная вместимость мерной колбы, см³;

Δ_{V2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V_4 – объем раствора AP2-Zn, отобранный пипеткой, см³;

Δ_{V4} – предельное значение возможного отклонения объема V_4 от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP3-Zn равен

$$\Delta_3 = 1 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,23}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5}\right)^2} = 0,013 \text{ мкг/см}^3.$$

Д.14.7. Требования безопасности

См. Д.1.7.

Д.14.8. Требования к квалификации операторов

См. Д.6.8.

Д.14.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации цинка, погрешности ее установления и даты приготовления.

Д.14.10. Условия хранения

Аттестованный раствор AP1-Zn следует хранить при комнатной температуре в полиэтиленовой посуде в течение 6 мес., аттестованный раствор AP2-Zn – не более 3 мес., аттестованный раствор AP3-Zn – не более 1 мес.

Д.15. Методика приготовления аттестованных растворов нитритов AP1-N-NO₂, AP2-N-NO₂, AP3-N-NO₂ и AP4-N-NO₂ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации нитритного азота фотометрическим методом

Д.15.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов нитритов, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации нитритного азота в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

Д.15.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Д.13.

Таблица Д.13

Метрологические характеристики аттестованных растворов нитритов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора			
	AP1-N-NO ₂	AP2-N-NO ₂	AP3-N-NO ₂	AP4-N-NO ₂
Аттестованное значение массовой концентрации нитритного азота, мг/дм ³	250,0	2,50	5,00	1,00
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации нитритного азота (P = 0,95), мг/дм ³	2,5	0,03	0,059	0,013

Д.15.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Д.15.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.15.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

Д.15.3.3. Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.

Д.15.3.4. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

Д.15.3.5. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

Д.15.3.6. Шпатель пластмассовый.

Д.15.3.7. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

Д.15.3.8. Промывалка.

Д.15.3.9. Склянка из темного стекла для хранения раствора вместимостью 0,25 дм³.

Д.15.3.10. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Д.15.3.11. Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч. (для эксикатора).

Д.15.3.12. Холодильник бытовой.

Д.15.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

Д.15.4.1. Натрий азотистокислый (нитрит натрия) по ГОСТ 4197-74, х.ч. (допустимо ч.д.а.).

Д.15.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Д.15.5. Процедура приготовления аттестованного раствора нитритов

Д.15.5.1. Приготовление аттестованного раствора AP1-N-NO₂

Для приготовления аттестованного раствора нитритов AP1-N-NO₂ взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,308 г нитрита натрия NaNO₂, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 1 ч. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 250 см³, растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора до метки и перемешивают. Переносят раствор в склянку из темного стекла с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию нитритного азота 250,0 мг/дм³.

Д.15.5.2. Приготовление аттестованного раствора AP2-N-NO₂

Отбирают 5,0 см³ раствора AP1-N-NO₂ пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 см³ и переносят его в мерную колбу вместимостью 500 см³. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию нитритного азота 2,50 мг/дм³.

Д.15.5.3. Приготовление аттестованного раствора AP3-N-NO₂

Отбирают 5,0 см³ раствора AP1-N-NO₂ пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 см³ и переносят его в мерную колбу вместимостью 250 см³. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию нитритного азота 5,00 мг/дм³.

Д.15.5.4. Приготовление аттестованного раствора AP4-N-NO₂

Отбирают 10,0 см³ раствора AP3-N-NO₂ пипеткой с одной отметкой вместимостью 10 см³ и переносят его в мерную колбу вместимостью 50 см³. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию нитритного азота 1,00 мг/дм³.

Д.15.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Д.15.6.1. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP1-N-NO₂

Аттестованное значение массовой концентрации нитритного азота C_1 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{m \cdot 14,01 \cdot 1000 \cdot 1000}{V \cdot 69,00}, \quad (\text{Д.68})$$

где m – масса навески нитрита натрия, г;

V – вместимость мерной колбы, см³;

14,01 и 69,00 – молярная масса азота и нитрита натрия, соответственно, г/моль.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-N-NO₂ Δ_1 , мг/дм³, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.69})$$

где C_1 – приписанное раствору AP1-N-NO₂ значение массовой концентрации нитритного азота, мг/дм³;

Δ_{μ} – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества (NaNO_2) в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески нитрита натрия, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3 ;

V – вместимость мерной колбы, см^3 .

Погрешность приготовления аттестованного раствора AP1-N- NO_2 равна

$$\Delta_1 = 250 \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,308}\right)^2 + \left(\frac{0,30}{250}\right)^2} = 2,5 \text{ мг/дм}^3.$$

Д.15.6.2. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP2-N- NO_2

Аттестованное значение массовой концентрации нитритного азота C_2 , мг/дм^3 , рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}, \quad (\text{Д.70})$$

где C_1 – приписанное раствору AP1-N- NO_2 значение массовой концентрации нитритного азота, мг/дм^3 ;

V_1 – объем раствора AP1-N- NO_2 , отбираемый пипеткой, см^3 ;

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3 .

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-N- NO_2 Δ_2 , мг/дм^3 , выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2}, \quad (\text{Д.71})$$

где C_2 – приписанное раствору AP2-N- NO_2 значение массовой концентрации нитритного азота, мг/дм^3 ;

Δ_1 – предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-N- NO_2 , мг/дм^3 ;

C_1 – приписанное раствору AP1-N- NO_2 значение массовой концентрации нитритного азота, мг/дм^3 ;

Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см^3 ;

V_1 – объем раствора AP1-N-NO₂, отбираемый пипеткой, см³;

Δ_{V2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V_2 – вместимость мерной колбы, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора AP2-N-NO₂ равна

$$\Delta_2 = 2,5 \cdot \sqrt{\left(\frac{2,5}{250}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2} = 0,029 \text{ мг/дм}^3.$$

Д.15.6.3. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP3-N-NO₂

Аттестованное значение массовой концентрации нитритного азота C_3 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V}, \quad (\text{Д.72})$$

где C_1 – приписанное раствору AP1-N-NO₂ значение массовой концентрации нитритного азота, мг/дм³;

V_1 – объем раствора AP1-N-NO₂, отбираемый пипеткой, см³;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора AP3-N-NO₂ Δ_3 , мг/дм³, выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.73})$$

где C_3 – приписанное раствору AP3-N-NO₂ значение массовой концентрации нитритного азота, мг/дм³;

Δ_1 – предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-N-NO₂, мг/дм³;

C_1 – приписанное раствору AP1-N-NO₂ значение массовой концентрации нитритного азота, мг/дм³;

V – вместимость мерной колбы, см³;

Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см³;

V_1 – объем раствора AP1-N-NO₂, отбираемый пипеткой, см³;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора AP3-N-NO₂ равна

$$\Delta_3 = 5,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{2,5}{250}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{250}\right)^2} = 0,059 \text{ мг/дм}^3.$$

Д.15.6.4. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР4-N-NO₂

Аттестованное значение массовой концентрации нитритного азота C_4 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_4 = \frac{C_3 \cdot V_3}{V_4}, \quad (\text{Д.74})$$

где C_3 – приписанное раствору АР3-N-NO₂ значение массовой концентрации нитритного азота, мг/дм³;

V_3 – объем раствора АР3-N-NO₂, отбираемый пипеткой, см³;

V_4 – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР4-N-NO₂ Δ_4 , мг/дм³, выполняют по формуле

$$\Delta_4 = C_4 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_3}{C_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V3}}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V4}}{V_4}\right)^2}, \quad (\text{Д.75})$$

где C_4 – приписанное раствору АР4-N-NO₂ значение массовой концентрации нитритного азота, мг/дм³;

Δ_3 – предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-N-NO₂, мг/дм³;

C_3 – приписанное раствору АР3-N-NO₂ значение массовой концентрации нитритного азота, мг/дм³;

Δ_{V3} – предельное значение возможного отклонения объема V_3 от номинального значения, см³;

V_3 – объем раствора АР3-N-NO₂, отбираемый пипеткой, см³;

Δ_{V4} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V_4 – вместимость мерной колбы, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР4-N-NO₂ равна

$$\Delta_4 = 1,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,059}{5,00}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{50}\right)^2} = 0,013 \text{ мг/дм}^3.$$

Д.15.7. Требования безопасности

См. Д.1.7.

Д.15.8. Требования к квалификации операторов

См. Д.1.8.

Д.15.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, массовой концентрации нитритного азота, погрешности ее установления и даты приготовления.

Д.15.10. Условия хранения

Аттестованный раствор $AP1-N-NO_2$ следует хранить в темной, плотно закрытой склянке в холодильнике не более 1 мес.

Аттестованные растворы $AP2-N-NO_2$, $AP3-N-NO_2$, $AP4-N-NO_2$ хранению не подлежат.

Д.16. Методика приготовления аттестованных растворов нитрата калия $AP1-N-NO_3$, $AP2-N-NO_3$, $AP3-N-NO_3$, $AP4-N-NO_3$ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации нитратного азота фотометрическим методом

Д.16.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов нитрата калия, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации нитратного азота в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

Д.16.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Д.14.

Таблица Д.14

Метрологические характеристики аттестованных растворов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора			
	AP1-N-NO ₃	AP2-N-NO ₃	AP3-N-NO ₃	AP4-N-NO ₃
Аттестованное значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм ³	250,0	10,00	2,50	1,00
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации нитратного азота (P = 0,95), мг/дм ³	0,6	0,04	0,02	0,006

Д.16.3. Средства измерений, вспомогательные устройства

Д.16.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.16.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 2 шт.

Д.16.3.3. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 20 см³ – 1 шт.

Д.16.3.4. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

Д.16.3.5. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

Д.16.3.6. Шпатель.

Д.16.3.7. Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82 с безводным хлоридом кальция.

Д.16.3.8. Промывалка.

Д.16.3.9. Слянки из темного стекла для хранения растворов вместимостью 0,25; 0,5 дм³.

Д.16.3.10. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Д.16.3.11. Холодильник бытовой.

Д.16.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

Д.16.4.1. Калий азотнокислый (нитрат калия) по ГОСТ 4217-77, х.ч., с содержанием основного вещества KNO_3 не менее 99,8 %.

Д.16.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Д.16.5. Процедура приготовления аттестованных растворов

Д.16.5.1. Приготовление аттестованного раствора AP1-N- NO_3

Для приготовления аттестованного раствора AP1-N- NO_3 взвешивают на лабораторных весах в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,451 г нитрата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе над хлоридом кальция. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 250 см^3 , растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора до метки на колбе и перемешивают. Переносят раствор в склянку из темного стекла с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию нитратного азота 250,0 мг/дм^3 .

Д.16.5.2. Приготовление аттестованного раствора AP2-N- NO_3

Отбирают пипеткой с одной отметкой 20,0 см^3 раствора AP1-N- NO_3 и переносят его в мерную колбу вместимостью 500 см^3 . Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию нитратного азота 10,00 мг/дм^3 .

Д.16.5.3. Приготовление аттестованного раствора AP3-N- NO_3

Отбирают пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 см^3 5,0 см^3 раствора AP1-N- NO_3 и переносят его в мерную колбу вместимостью 500 см^3 . Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию нитратного азота 2,50 мг/дм^3 .

Д.16.5.4. Приготовление аттестованного раствора AP4-N-NO₃

Отбирают пипеткой с одной отметкой вместимостью 10 см³ 10,0 см³ раствора AP2-N-NO₃ и переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см³. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию нитратного азота 1,00 мг/дм³.

Д.16.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Д.16.6.1. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP1-N-NO₃

Аттестованное значение массовой концентрации нитратного азота C_1 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{m \cdot 14,01 \cdot 1000 \cdot 1000}{V \cdot 101,1}, \quad (\text{Д.76})$$

где m – масса навески нитрата калия, г;

V – вместимость мерной колбы, см³;

14,01 и 101,1 – масса моля азота и нитрата калия, соответственно, г/моль.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-N-NO₃ Δ_1 , мг/дм³, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.77})$$

где C_1 – приписанное раствору AP1-N-NO₃ значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм³;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества (KNO₃) в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески нитрата калия, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора AP1-N-NO₃ равна

$$\Delta_1 = 250 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,451}\right)^2 + \left(\frac{0,30}{250}\right)^2} = 0,59 \text{ мг/дм}^3.$$

Д.16.6.2. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP2-N-NO₃

Аттестованное значение массовой концентрации нитратного азота C₂, мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}, \quad (\text{Д.78})$$

где C₁ – приписанное раствору AP1-N-NO₃ значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм³;

V₁ – объем раствора AP1-N-NO₃, отбираемый пипеткой, см³;

V₂ – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-N-NO₃ Δ₂, мг/дм³, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2}, \quad (\text{Д.79})$$

где C₂ – приписанное раствору AP2-N-NO₃ значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм³;

Δ₁ – предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-N-NO₃, мг/дм³;

C₁ – приписанное раствору AP1-N-NO₃ значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм³;

Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения объема V₁ от номинального значения, см³;

V₁ – объем раствора AP1-N-NO₃, отбираемый пипеткой, см³;

Δ_{V2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V₂ – вместимость мерной колбы, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора AP2-N-NO₃ равна

$$\Delta_2 = 10,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,59}{250}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2} = 0,039 \text{ мг/дм}^3.$$

Д.16.6.3. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АРЗ-N-NO₃

Аттестованное значение массовой концентрации нитратного азота C_3 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_1 \cdot V_3}{V_2}, \quad (\text{Д.80})$$

где C_1 – приписанное раствору АР1-N-NO₃ значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм³;

V_3 – объем раствора АР1-N-NO₃, отбираемый пипеткой, см³;

V_2 – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АРЗ-N-NO₃ Δ_3 , мг/дм³, выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V3}}{V_3}\right)^2}, \quad (\text{Д.81})$$

где C_3 – приписанное раствору АРЗ-N-NO₃ значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм³;

Δ_1 – предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-N-NO₃, мг/дм³;

C_1 – приписанное раствору АР1-N-NO₃ значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм³;

Δ_{V2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V_2 – вместимость мерной колбы, см³;

Δ_{V3} – предельное значение возможного отклонения объема V_3 от номинального значения, см³;

V_3 – объем раствора АР1-N-NO₃, отбираемый пипеткой, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АРЗ-N-NO₃ равна

$$\Delta_3 = 2,5 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,59}{250}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5}\right)^2} = 0,016 \text{ мг/дм}^3.$$

Д.16.6.4. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР4-N-NO₃

Аттестованное значение массовой концентрации нитратного азота C_4 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_4 = \frac{C_2 \cdot V_4}{V_5}, \quad (\text{Д.82})$$

где C_2 – приписанное раствору AP2-N-NO_3 значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм^3 ;

V_4 – объем раствора AP2-N-NO_3 , отбираемый пипеткой, см^3 ;

V_5 – вместимость мерной колбы, см^3 .

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора AP4-N-NO_3 Δ_4 , мг/дм^3 , выполняют по формуле

$$\Delta_4 = C_4 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V4}}{V_4}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V5}}{V_5}\right)^2}, \quad (\text{Д.83})$$

где C_4 – приписанное раствору AP4-N-NO_3 значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм^3 ;

Δ_2 – предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-N-NO_3 , мг/дм^3 ;

C_2 – приписанное раствору AP2-N-NO_3 значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм^3 ;

Δ_{V4} – предельное значение возможного отклонения объема V_4 от номинального значения, см^3 ;

V_4 – объем раствора AP2-N-NO_3 , отбираемый пипеткой, см^3 ;

Δ_{V5} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3 ;

V_5 – вместимость мерной колбы, см^3 .

Погрешность приготовления аттестованного раствора AP4-N-NO_3 равна

$$\Delta_4 = 1,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,039}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,006 \text{ мг/дм}^3.$$

Д.16.7. Требования безопасности

См. Д.1.7.

Д.16.8. Требования к квалификации операторов

См. Д.1.8.

Д.16.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, массовой концентрации нитратного азота, погрешности ее установления и даты приготовления.

Д.16.10. Условия хранения

Аттестованный раствор AP1-N-NO₃ следует хранить в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 6 мес.

Аттестованный раствор AP2-N-NO₃ следует хранить в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 5 сут.

Аттестованный раствор AP3-N-NO₃ следует хранить в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 2 сут.

Аттестованный раствор AP4-N-NO₃ хранению не подлежит.

Д.17. Методика приготовления аттестованных растворов хлорида аммония AP1-N-NH₄⁺, AP2-N-NH₄⁺, AP3-N-NH₄⁺, AP4-N-NH₄⁺, AP5-N-NH₄⁺ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации аммонийного азота фотометрическим методом

Д.17.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов хлорида аммония, предназначенных для установления градуировочных зависимостей и контроля точности результатов измерений массовой концентрации аммонийного азота в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

Д.17.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Д.15.

Таблица Д.15

Метрологические характеристики аттестованных растворов хлорида аммония

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора				
	AP1- N- NH ₄ ⁺	AP2- N- NH ₄ ⁺	AP3- N- NH ₄ ⁺	AP4- N- NH ₄ ⁺	AP5- N- NH ₄ ⁺
Аттестованное значение массовой концентрации аммонийного азота, мг/дм ³	500	10,0	1,00	25,0	5,00
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации аммонийного азота (P = 0,95), мг/дм ³	±2,6	±0,07	±0,008	±0,20	±0,04

Д.17.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Д.17.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.17.3.2. Колбы мерные не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 500 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.

Д.17.3.3. Пипетки с одной отметкой не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 20 см³ – 1 шт.

Д.17.3.4. Стаканчик для взвешивания (бюкс) по ГОСТ 25336-82.

Д.17.3.5. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

Д.17.3.6. Шпатель.

Д.17.3.7. Промывалка.

Д.17.3.8. Эксикатор с безводным хлоридом кальция.

Д.17.3.9. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Д.17.3.10. Катионит сильноокислый КУ-2-8 или КРС-5п-Т40 по ТУ 6-09-10-829-79 или другой, равноценный по характеристикам, в Н⁺-форме.

Д.17.3.11. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Д.17.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

Д.17.4.1. Хлорид аммония NH₄Cl по ГОСТ 3773-72, х.ч., содержание основного вещества ≥ 99,5 %.

Д.17.4.2. Вода катионированная (вода дистиллированная, пропущенная через колонку с катионитом в H^+ -форме).

Д.17. 5. Процедура приготовления аттестованных растворов хлорида аммония

Д.17.5.1. Приготовление аттестованного раствора AP1-N-NH_4^+

На лабораторных весах высокого класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,955 г NH_4Cl , предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 105-110 °С в течение 1 ч и охлажденного до комнатной температуры в эксикаторе. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 500 см^3 , растворяют в катионированной воде, доводят объём раствора до метки и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию аммонийного азота 500 мг/дм^3 .

Д.17.5.2. Приготовление аттестованного раствора AP2-N-NH_4^+

Пипеткой с одной отметкой отбирают 5,0 см^3 раствора AP1-N-NH_4^+ , помещают его в мерную колбу вместимостью 250 см^3 , доводят до метки катионированной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию аммонийного азота 10,0 мг/дм^3 .

Д.17.5.3. Приготовление аттестованного раствора AP3-N-NH_4^+

Пипеткой с одной отметкой отбирают 10,0 см^3 раствора AP2-N-NH_4^+ , помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят до метки катионированной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию аммонийного азота 1,00 мг/дм^3 .

Д.17.5.4. Приготовление аттестованного раствора AP4-N-NH₄⁺

Пипеткой с одной отметкой отбирают 5,00 см³ раствора AP1-N-NH₄⁺, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки катионированной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию аммонийного азота 25,0 мг/дм³.

Д.17.5.5. Приготовление аттестованного раствора AP5-N-NH₄⁺

Пипеткой с одной отметкой отбирают 20,0 см³ раствора AP4-N-NH₄⁺, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки катионированной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию аммонийного азота 5,00 мг/дм³.

Д.17.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Д.17.6.1. Аттестованное значение массовой концентрации аммонийного азота в растворе AP1-N-NH₄⁺ C₁, мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m \cdot 14,01 \cdot 1000}{V \cdot 53,49}, \quad (\text{Д.84})$$

где m – масса навески хлорида аммония, г;

14,01 – молярная масса азота, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, см³;

53,49 – молярная масса хлорида аммония, г/моль.

Д.17.6.2. Аттестованное значение массовой концентрации аммонийного азота в растворах AP2-N-NH₄⁺, AP3-N-NH₄⁺, AP4-N-NH₄⁺, AP5-N-NH₄⁺ рассчитывают по формуле

$$C_i = \frac{C_k \cdot V_k}{V_i}, \quad (\text{Д.85})$$

где C_i – приписанное растворам $AP2-N-NH_4^+$, $AP3-N-NH_4^+$, $AP4-N-NH_4^+$, $AP5-N-NH_4^+$ i -тое значение ($i = 2, 3, 4, 5$) массовой концентрации аммонийного азота, мг/дм³;

C_k – k -тое ($k = 1, 2, 4$) значение массовой концентрации аммонийного азота, приписанное аттестованному раствору, используемому для приготовления растворов $AP2-N-NH_4^+$, $AP3-N-NH_4^+$, $AP4-N-NH_4^+$ или $AP5-N-NH_4^+$, мг/дм³;

V_k – номинальный объем раствора с концентрацией C_k , отбираемого пипеткой, см³;

V_i – вместимость мерной колбы, см³.

Д.17.6.3. Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора $AP1-N-NH_4^+$ Δ_1 , мг/дм³, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (Д.86)$$

где C_1 – приписанное раствору значение массовой концентрации аммонийного азота, мг/дм³;

μ – массовая доля основного вещества (NH_4Cl) в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

m – масса навески хлорида аммония, г;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

V – вместимость мерной колбы, см³;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора $AP1-N-NH_4^+$ равен:

$$\Delta_1 = 500 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,5}{99,5}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,955}\right)^2 + \left(\frac{0,40}{500}\right)^2} = 2,6 \text{ мг/дм}^3.$$

Д.17.6.4. Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованных растворов $AP2-N-NH_4^+$, $AP3-N-NH_4^+$, $AP4-N-NH_4^+$, $AP5-N-NH_4^+$ Δ_i , мг/дм³, выполняют по формуле

$$\Delta_i = C_i \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_k}{C_k}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{Vi}}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{Vk}}{V_k}\right)^2}, \quad (Д.87)$$

где Δ_k – предел возможного значения погрешности приготовления раствора с массовой концентрацией аммонийного азота C_k ;

Δ_{Vi} – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см^3 ;

Δ_{Vk} – предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см^3 ;

C_i, C_k, V_i, V_k – то же, что в формуле (Д.85).

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-N-NH₄⁺ равен

$$\Delta_2 = 10 \cdot \sqrt{\left(\frac{2,6}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{250}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{5}\right)^2} = 0,07 \text{ мг/дм}^3.$$

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP3-N-NH₄⁺ равен

$$\Delta_3 = 1,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,07}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2} = 0,008 \text{ мг/дм}^3.$$

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP4-N-NH₄⁺ равен

$$\Delta_4 = 25,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{2,6}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5}\right)^2} = 0,20 \text{ мг/дм}^3.$$

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP5-N-NH₄⁺ равен

$$\Delta_5 = 5,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,20}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{20}\right)^2} = 0,04 \text{ мг/дм}^3.$$

Д.17.7. Требования безопасности

См. Д.1.7.

Д.17.8. Требования к квалификации операторов

См. Д.1.8.

Д.17.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием шифра раствора, массовой концентрации аммонийного азота, погрешности ее установления и даты приготовления.

Д.17.10. Условия хранения

Аттестованный раствор AP1-N-NH₄⁺ хранят в герметично закрытой склянке не более 3 мес. при комнатной температуре и до 6 мес. в холодильнике.

Аттестованный раствор AP2-N-NH₄⁺ хранят в герметично закрытой склянке не более 5 дней при комнатной температуре и до 10 дней – в холодильнике.

Аттестованный раствор AP3-N-NH₄⁺ хранят не более суток.

Аттестованный раствор AP4-N-NH₄⁺ хранят в герметично закрытой склянке не более 5 дней при комнатной температуре и до 2-х недель в холодильнике.

Аттестованный раствор AP5-N-NH₄⁺ хранят в герметично закрытой склянке не более 3-х дней в холодильнике.

Д.18. Методика приготовления аттестованных смесей AC1-N и AC2-N для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации общего азота УФ-спектрофотометрическим и фотометрическим методами

Д.18.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных смесей AC1-N и AC2-N, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации общего азота в природных и очищенных сточных водах УФ-спектрофотометрическим и фотометрическим методами после окисления персульфатом калия.

Д.18.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных смесей приведены в таблице Д.16.

Таблица Д.16

Метрологические характеристики аттестованных смесей

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованной смеси	
	АС1-N	АС2-N
Аттестованное значение массовой концентрации общего азота, мг/дм ³	20,00	10,00
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации общего азота (P = 0,95), мг/дм ³	0,34	0,18

Д.18.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Д.18.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.18.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 см³ – 5 шт.

Д.18.3.3. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 2 шт. 20 см³ – 1 шт.

Д.18.3.4. Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 5 см³ – 1 шт.

Д.18.3.5. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

Д.18.3.6. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 2 шт.

Д.18.3.7. Шпатели пластмассовые – 2 шт.

Д.18.3.8. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

Д.18.3.9. Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч.

Д.18.3.10. Промывалка.

Д.18.3.11. Слянки из темного стекла с пришлифованными или плотными пластиковыми пробками для хранения растворов вместимостью 0,1 дм³ – 3 шт.

Д.18.3.12. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Д.18.3.13. Холодильник бытовой.

Д.18.4. Исходные компоненты аттестованной смеси

Д.18.4.1. Карбамид (мочевина) (NH₂)₂CO по ГОСТ 6691-77, ч.д.а.

Д.18.4.2. D,L-лейцин C₆H₁₃O₂N по ТУ 6-09-1170-77, ч.

Д.18.4.3. Вода деионированная (см. приложение П).

Д.18.4.4. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, х.ч. (допустимо ч.д.а.).

Д.18.5. Процедура приготовления аттестованной смеси

Д.18.5.1. Приготовление основного раствора мочевины с массовой концентрацией общего азота 500 мг/дм³

Для приготовления раствора взвешивают на лабораторных весах в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,107 г мочевины, предварительно высушенной в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 1 ч и охлажденной в эксикаторе над хлоридом кальция. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в деионированной воде, доводят объем раствора до метки на колбе и перемешивают. Переносят раствор в склянку из темного стекла с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию общего азота 500 мг/дм³.

Д.18.5.2. Приготовление промежуточного раствора мочевины с массовой концентрацией общего азота 100 мг/дм³

Отбирают пипеткой с одной отметкой 20,0 см³ основного раствора мочевины с массовой концентрацией общего азота 500 мг/дм³ и переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см³. Объем раствора доводят до метки на колбе деионированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию общего азота 100 мг/дм³.

Д.18.5.3. Приготовление раствора D,L-лейцина с массовой концентрацией общего азота 100 мг/дм³

Для приготовления раствора взвешивают на лабораторных весах в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,0935-0,0939 г D,L-лейцина. В бюкс добавляют 5 см³ деионированной воды, 0,30 г гидроксида натрия. Растворив навеску лейцина, количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем раствора деионированной водой до метки на колбе и перемешивают. Переносят раствор в склянку из темного стекла с пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию общего азота 100 мг/дм³.

Д.18.5.4. Приготовление аттестованной смеси АС1-N

Отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см³ промежуточного раствора мочевины с массовой концентрацией общего азота 100 мг/дм³ и 10,0 см³ раствора D,L-лейцина с массовой концентрацией общего азота 100 мг/дм³, переносят их в мерную колбу вместимостью 100 см³. Объем раствора доводят до метки на колбе деионированной водой и перемешивают.

Полученной смеси приписывают массовую концентрацию общего азота 20,0 мг/дм³.

Д.18.5.5. Приготовление аттестованной смеси АС2-N

Отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 см³ промежуточного раствора мочевины с массовой концентрацией общего азота 100 мг/дм³ и 5,0 см³ раствора D,L-лейцина с массовой концентрацией общего азота 100 мг/дм³, переносят их в мерную колбу вместимостью 100 см³. Объем раствора доводят до метки на колбе деионированной водой и перемешивают.

Полученной смеси приписывают массовую концентрацию общего азота 10,0 мг/дм³.

Д.18.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов и смесей

Д.18.6.1. Расчет метрологических характеристик основного раствора мочевины с массовой концентрацией общего азота 500 мг/дм³

Аттестованное значение массовой концентрации общего азота C_1 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{m \cdot 2 \cdot 14,01 \cdot 1000 \cdot 1000}{60,06 \cdot V}, \quad (\text{Д.88})$$

где m – масса навески мочевины, г;

14,01 и 60,06 – масса моля азота и мочевины, соответственно, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет погрешности приготовления основного раствора мочевины Δ_1 , мг/дм³, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.89})$$

где C_1 – приписанное основному раствору мочевины значение массовой концентрации общего азота, мг/дм³;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества (мочевины) в реактиве, приписанная реактиву квалификации ч.д.а., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески мочевины, г;

Δ_v – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Погрешность приготовления основного раствора мочевины равна

$$\Delta_1 = 500 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,107}\right)^2 + \left(\frac{0,20}{100}\right)^2} = 1,69 \text{ мг/дм}^3.$$

Д.18.6.2. Расчет метрологических характеристик промежуточного раствора мочевины с массовой концентрацией общего азота 100 мг/дм³

Аттестованное значение массовой концентрации общего азота C_2 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V}, \quad (\text{Д.90})$$

где C_1 – приписанное основному раствору мочевины значение массовой концентрации общего азота, мг/дм³;

V_1 – объем основного раствора мочевины, отбираемый пипеткой, см³;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет погрешности приготовления промежуточного раствора мочевины Δ_2 , мг/дм³, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_v}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.91})$$

где C_2 – приписанное промежуточному раствору мочевины значение массовой концентрации общего азота, мг/дм³;

Δ_1 – предел возможных значений погрешности приготовления основного раствора мочевины, мг/дм³;

C_1 – приписанное основному раствору мочевины значение массовой концентрации общего азота, мг/дм³;

Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см³;

V_1 – объем основного раствора мочевины, отбираемый пипеткой, см³;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Погрешность приготовления промежуточного раствора мочевины равна

$$\Delta_2 = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,69}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,50 \text{ мг/дм}^3.$$

Д.18.6.3. Расчет метрологических характеристик раствора D,L-лейцина с массовой концентрацией общего азота 100 мг/дм³

Аттестованное значение массовой концентрации общего азота C_3 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{m \cdot 14,01 \cdot 1000 \cdot 1000}{131,17 \cdot V}, \quad (\text{Д.92})$$

где m – масса навески D,L-лейцина, г;

14,01 и 131,17 – масса молей азота и лейцина, соответственно, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет погрешности приготовления раствора D,L-лейцина Δ_3 , мг/дм³, выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.93})$$

где C_3 – приписанное раствору D,L-лейцина значение массовой концентрации общего азота, мг/дм³;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества (D,L-лейцина) в реактиве, приписанная реактиву квалификации ч. , %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески D,L-лейцина, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V – вместимость мерной колбы, см^3 .

Погрешность приготовления раствора D,L-лейцина равна

$$\Delta_3 = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,5}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,0937}\right)^2 + \left(\frac{0,20}{100}\right)^2} = 1,53 \text{ мг/дм}^3.$$

Д.18.6.4. Расчет метрологических характеристик аттестованной смеси АС1-N с массовой концентрацией общего азота 20,0 мг/дм³

Аттестованное значение массовой концентрации общего азота C_4 , мг/дм^3 , рассчитывают по формуле

$$C_4 = \frac{C_2 \cdot V_2 + C_3 \cdot V_2}{V}, \quad (\text{Д.94})$$

где C_2 – приписанное промежуточному раствору мочевины значение массовой концентрации общего азота, мг/дм^3 ;

C_3 – приписанное раствору D,L-лейцина значение массовой концентрации общего азота, мг/дм^3 ;

V_2 – объемы растворов мочевины и D,L-лейцина, отбираемые пипеткой, см^3 ;

V – вместимость мерной колбы, см^3 .

Расчет погрешности приготовления аттестованной смеси АС1-N Δ_4 , мг/дм^3 , выполняют по формуле

$$\Delta_4 = C_4 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_3}{C_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2}, \quad (\text{Д.95})$$

где C_4 – приписанное смеси АС1-N значение массовой концентрации общего азота, мг/дм^3 ;

Δ_2 – предел возможных значений погрешности приготовления промежуточного раствора мочевины, мг/дм^3 ;

C_2 – приписанное промежуточному раствору мочевины значение массовой концентрации общего азота, мг/дм^3 ;

Δ_3 – предел возможных значений погрешности приготовления раствора D,L-лейцина, мг/дм^3 ;

C_3 – приписанное раствору D,L-лейцина значение массовой концентрации общего азота, мг/дм^3 ;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3 ;

V – вместимость мерной колбы, см^3 ;

Δ_{V2} – предельное значение возможного отклонения объема V_2 от номинального значения, см³;

V_2 – объемы растворов мочевины и D,L-лейцина, отбираемые пипеткой, см³.

Погрешность приготовления аттестованной смеси АС1-N равна

$$\Delta_4 = 20,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,50}{100}\right)^2 + \left(\frac{1,53}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{0,04}{10}\right)^2} = 0,343 \text{ мг/дм}^3.$$

Д.18.6.5. Расчет метрологических характеристик аттестованной смеси АС2-N с массовой концентрацией общего азота 10,0 мг/дм³

Аттестованное значение массовой концентрации общего азота C_5 мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_5 = \frac{C_2 \cdot V_3 + C_3 \cdot V_3}{V}, \quad (\text{Д.96})$$

где C_2 – приписанное промежуточному раствору мочевины значение массовой концентрации общего азота, мг/дм³;

C_3 – приписанное раствору D,L-лейцина значение массовой концентрации общего азота, мг/дм³;

V_3 – объемы растворов мочевины и D,L-лейцина, отбираемых пипеткой, см³;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет погрешности приготовления аттестованной смеси АС2-N Δ_5 , мг/дм³, выполняют по формуле

$$\Delta_5 = C_5 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_3}{C_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{\Delta_{V3}}{V_3}\right)^2}, \quad (\text{Д.97})$$

где C_5 – приписанное смеси АС2-N значение массовой концентрации общего азота, мг/см³;

Δ_2 – предел возможных значений погрешности приготовления промежуточного раствора мочевины, мг/дм³;

C_2 – приписанное промежуточному раствору мочевины значение массовой концентрации общего азота, мг/дм³;

Δ_3 – предел возможных значений погрешности приготовления раствора D,L-лейцина, мг/дм³;

C_3 – приписанное раствору D,L-лейцина значение массовой концентрации общего азота, мг/дм³;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Δ_{V_3} – предельное значение возможного отклонения объема V_3 от номинального значения, см³;

V_3 – объемы растворов мочевины и D,L-лейцина, отбираемых пипеткой, см³.

Погрешность приготовления аттестованной смеси АС2-N равна

$$\Delta_5 = 10,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,50}{100}\right)^2 + \left(\frac{1,53}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{0,03}{5}\right)^2} = 0,183 \text{ мг/дм}^3.$$

Д.18.7. Требования безопасности

См. Д.1.7.

Д.18.8. Требования к квалификации операторов

См. Д.6.8.

Д.18.9. Требования к маркировке

На склянки должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации общего азота, погрешности ее установления и даты приготовления.

Д.18.10. Условия хранения

Аттестованные смеси АС1-N и АС2-N хранению не подлежат.

Основной раствор мочевины следует хранить в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

Промежуточный раствор мочевины и раствор D,L-лейцина следует хранить в плотно закрытых склянках в холодильнике не более 1 мес.

Д.19. Методика приготовления аттестованных растворов дигидрофосфата калия АР1-Р, АР2-Р, АР3-Р для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации фосфатов (ортофосфатов) и полифосфатов фотометрическим методом

Д.19.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов дигидрофосфата калия, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации фосфатов и полифосфатов в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

Д.19.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Д.17.

Таблица Д.17

Метрологические характеристики аттестованных растворов дигидрофосфата калия

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	АР1-Р	АР2-Р	АР3-Р
Аттестованное значение массовой концентрации фосфора, мг/дм ³	100,0	10,00	1,000
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации фосфора (Р = 0,95), мг/дм ³	0,52	0,07	0,007

Д.19.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Д.19.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.19.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 500 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 2 шт.

Д.19.3.3. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 10 см³ – 2 шт.

Д.19.3.4. Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 1 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 2 см³ – 1 шт.

Д.19.3.5. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

Д.19.3.6. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

Д.19.3.7. Шпатель.

Д.19.3.8. Промывалка.

Д.19.3.9. Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82 с безводным хлоридом кальция.

Д.19.3.10. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Д.19.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

Д.19.4.1. Калий фосфорнокислый однозамещенный (дигидрофосфат калия) по ГОСТ 4198-75, х.ч., с содержанием основного вещества KH_2PO_4 не менее 99,5 %.

Д.19.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Д.19.4.3. Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

Д.19.5. Процедура приготовления аттестованных растворов дигидрофосфата калия

Д.19.5.1. Приготовление аттестованного раствора AP1-P

На аналитических весах взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,220 г KH_2PO_4 , предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 105-110 °С в течение 1 ч и охлажденного до комнатной температуры в эксикаторе над хлоридом кальция. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в свежеперегнанной дистиллированной воде, добавляют 2 см³ хлороформа, доводят объем раствора до метки и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фосфора 100 мг/дм³.

Д.19.5.2. Приготовление аттестованного раствора AP2-P

Пипеткой с одной отметкой отбирают 10,0 см³ раствора AP1-P, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки свежеперегнанной дистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фосфора 10,0 мг/дм³.

Д.19.5.3. Приготовление аттестованного раствора AP3-P

Пипеткой с одной отметкой отбирают 10,0 см³ раствора AP2-P, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки свежеперегнанной дистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фосфора 1,00 мг/дм³.

Д.19.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Д.19.6.1. Аттестованное значение массовой концентрации фосфора в растворе AP1-P C_1 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m \cdot 1000 \cdot 30,97}{V \cdot 136,09}, \quad (\text{Д.98})$$

где m – масса навески дигидрофосфата калия, г;

30,97 – молярная масса фосфора, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, см³;

136,09 – молярная масса дигидрофосфата калия, г/моль.

Д.19.6.2. Аттестованное значение массовой концентрации фосфора в растворе AP2-P C_2 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1}{10}. \quad (\text{Д.99})$$

Д.19.6.3. Аттестованное значение массовой концентрации фосфора в растворе AP3-P C_3 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_2}{10}. \quad (\text{Д.100})$$

Д.19.6.4. Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-P Δ_1 с массовой концентрацией фосфора 100 мг/дм³ выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.101})$$

где C_1 – приписанное раствору значение массовой концентрации фосфора, мг/дм³;

μ – массовая доля основного вещества (КН₂РO₄) в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

m – масса навески дигидрофосфата калия, г;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

V – вместимость мерной колбы, см³;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР1-Р равна

$$\Delta_1 = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,5}{99,5}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,220}\right)^2 + \left(\frac{0,40}{500}\right)^2} = 0,52 \text{ мг/дм}^3.$$

Д.19.6.5. Расчет погрешности приготовления аттестованных растворов АР2-Р (Δ_2) и АР3-Р (Δ_3) с массовой концентрацией фосфора 10,0 и 1,00 мг/дм³, соответственно, выполняют по формуле

$$\Delta_i = C_i \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_k}{C_k}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2}, \quad (\text{Д.102})$$

где C_i – приписанное растворам АР2-Р и АР3-Р значение массовой концентрации фосфора, мг/дм³;

C_k – значение массовой концентрации фосфора, приписанное раствору, используемому для приготовления раствора АР2-Р или АР3-Р, мг/дм³;

Δ_k – предел возможного значения погрешности приготовления раствора с массовой концентрацией фосфора C_k ;

V_1 – вместимость мерной колбы, см³;

Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V_2 – номинальный объем раствора, отбираемого пипеткой, см³;

Δ_{V2} – предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР2-Р равна

$$\Delta_2 = 10 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,52}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2} = 0,069 \text{ мг/дм}^3.$$

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР3-Р равна

$$\Delta_3 = 1,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,069}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2} = 0,0069 \text{ мг/дм}^3.$$

Д.19.7. Требования безопасности

См. Д.1.7.

Д.19.8. Требования к квалификации операторов

См. Д.1.8.

Д.19.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации фосфора, погрешности ее установления и даты приготовления.

Д.19.10. Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-Р хранят не более 3 мес. при температуре от 4 °С до 8 °С. Аттестованный раствор АР2-Р хранят не более 2-х недель при температуре от 4 °С до 8 °С. Аттестованный раствор АР3-Р хранению не подлежит.

Д.20. Методика приготовления аттестованных растворов кремния(IV) AP1-Si, AP2-Si и AP3-Si для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации кремния фотометрическим методом

Д.20.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов кремния (IV), предназначенных для установления градуировочных зависимостей и контроля точности результатов измерений массовой концентрации кремния в поверхностных водах фотометрическим методом.

Д.20.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Д.18.

Таблица Д.18

Метрологические характеристики аттестованных растворов кремния(IV)

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	AP1- Si	AP2- Si	AP3- Si
Аттестованное значение концентрации кремния, мг/дм ³	200,0	50,0	10,0
Предел возможных значений погрешности установления концентрации кремния (P = 0,95), мг/дм ³	4,0	1,0	0,2

Д.20.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Д.20.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.20.3.2. Колбы мерные не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 см³ и 100 см³.

Д.20.3.3. Пипетки с одной отметкой не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см³ и 25 см³.

Д.20.3.4. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82.

Д.20.3.5. Тигель платиновый.

Д.20.3.6. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

Д.20.3.7. Стакан химический по ГОСТ 25336-82 вместимостью 500 см³.

Д.20.3.8. Промывалка.

Д.20.3.9. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Д.20.3.10. Печь муфельная по ТУ 79 РСФСР 337-82.

Д.20.3.11. Щипцы муфельные.

Д.20.3.12. Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

Д.20.3.13. Кремний(IV) оксид (кремния диоксид) по ГОСТ 9428-73, ч.д.а.

Д.20.3.14. Натрий углекислый (карбонат натрия), безводный по ГОСТ 83-79, ч.д.а.

Д.20.3.15. Натрий тетраборнокислый 10-водный (тетраборат натрия) по ГОСТ 4199-76, ч.д.а.

Д.20.3.16. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Д.20.4. Процедура приготовления аттестованных растворов кремния (IV)

Д.20.4.1. Приготовление аттестованного раствора AP1-Si

На аналитических весах в платиновом тигле взвешивают с точностью до четвертого знака после запятой 0,107 г диоксида кремния, предварительно высушенного в течение 2 ч при 120 °С. Добавляют в тигель смесь из 2 г безводного карбоната натрия и 1 г безводного тетрабората натрия так, чтобы навеска кремния была полностью покрыта этой смесью. Тигель помещают в муфельную печь и сплавляют смесь, постепенно повышая температуру до 900 °С и выдерживая при этой температуре в течение 15-30 мин до получения прозрачного сплава. При сплавлении следует следить за тем, чтобы при разложении карбоната не образовывались большие пузыри. Если они появляются, тигель следует слегка охладить и потом снова медленно нагреть.

По окончании сплавления тигель охлаждают, тщательно обмывают снаружи дистиллированной водой, помещают в полипропиленовый стакан, заливают 100-150 см³ горячей дистиллированной воды и оставляют на ночь. Полученный раствор количественно переносят в

мерную колбу вместимостью 250 см³ и доводят до метки на колбе дистиллированной водой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию кремния 200 мг/дм³.

Д.20.4.2. Приготовление аттестованного раствора AP2-Si

Отбирают пипеткой с одной отметкой 25,0 см³ раствора AP1-Si с массовой концентрацией кремния 200 мг/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию кремния 50,0 мг/дм³.

Д.20.4.3. Приготовление аттестованного раствора AP3-Si

Отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 см³ раствора AP1-Si с массовой концентрацией кремния 200 мг/см³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию кремния 10,0 мг/дм³.

Д.20.5. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Д.20.5.1. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP1-Si

Аттестованное значение массовой концентрации кремния C_1 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{m \cdot 1000 \cdot 28,09 \cdot 1000}{V \cdot 60,09}, \quad (\text{Д.103})$$

где m – масса навески диоксида кремния, г;

V – вместимость мерной колбы, см³;

28,09 и 60,09 – молярная масса кремния и диоксида кремния, г/моль, соответственно.

Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-Si Δ_1 , мг/дм³, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.104})$$

где C_1 – приписанное раствору AP1-Si значение массовой концентрации кремния, мг/дм³;

μ – массовая доля основного вещества (SiO_2) в реактиве, приписанная реактиву квалификации ч.д.а.;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ ;

m – масса навески диоксида кремния, г;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

V – вместимость мерной колбы, см³;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1- Si равен

$$\Delta_1 = 200 \cdot \sqrt{\left(\frac{2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,107}\right)^2 + \left(\frac{0,30}{250}\right)^2} = 4,0 \text{ мг/дм}^3.$$

Д.20.5.2. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP2-Si

Аттестованное значение массовой концентрации кремния C_2 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}, \quad (\text{Д.105})$$

где C_1 – приписанное раствору AP1-Si значение массовой концентрации кремния, мг/дм³;

V_1 – объем раствора AP1-Si, отбираемый пипеткой, см³;

V_2 – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-Si Δ_2 , мг/дм³, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2}, \quad (\text{Д.106})$$

где C_2 – приписанное раствору AP2-Si значение массовой концентрации кремния, мг/дм³;

C_1 – приписанное раствору AP1-Si значение массовой концентрации кремния, мг/дм³;

Δ_1 – предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-Si, мг/дм³;

V_1 – объем раствора AP1-Si, отбираемый пипеткой, см³;

Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см³;

V_2 – вместимость мерной колбы, см³;

Δ_{V2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-Si равен

$$\Delta_2 = 50,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{4,0}{200}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 1,0 \text{ мг/дм}^3.$$

Д.20.5.3. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP3-Si

Аттестованное значение массовой концентрации кремния C_3 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_1 \cdot V_3}{V_2}, \quad (\text{Д.107})$$

где C_1 – приписанное раствору AP1-Si значение массовой концентрации кремния, мг/дм³;

V_3 – объем раствора AP1-Si, отбираемый пипеткой, см³;

V_2 – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP3-Si Δ_3 , мг/дм³, выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V3}}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2}, \quad (\text{Д.108})$$

где C_3 – приписанное раствору AP3-Si значение массовой концентрации кремния, мг/дм³;

C_1 – приписанное раствору AP1-Si значение массовой концентрации кремния, мг/дм³;

Δ_1 – предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-Si, мг/дм³;

V_3 – объем раствора AP1-Si, отбираемый пипеткой, см³;

Δ_{V3} – предельное значение возможного отклонения объема V_3 от номинального значения, см³;

V_2 – вместимость мерной колбы, см³;

Δ_{V2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP3-Si равен

$$\Delta_3 = 10,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{4,0}{200}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,20 \text{ мг/дм}^3.$$

Д.20.6. Требования безопасности

См. Д.1.7.

Д.20.7. Требования к квалификации операторов

См. Д.6.8.

Д.20.8. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации кремния, погрешности ее установления и даты приготовления.

Д.20.9. Условия хранения

Аттестованный раствор AP1-Si устойчив в течение трех лет при хранении в герметично закрытой полиэтиленовой или полипропиленовой посуде.

Аттестованные растворы AP2-Si и AP3-Si хранят не более трех месяцев в герметично закрытой полиэтиленовой или полипропиленовой посуде.

Д.21. Методика приготовления аттестованных растворов AP1-F и AP2-F для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации фторидов потенциометрическим методом

Д.21.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов фторидов, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности

результатов измерений массовой концентрации фторидов в природных и очищенных сточных водах потенциометрическим методом с ионселективным электродом.

Д.21.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Д.19.

Таблица Д.19

Метрологические характеристики аттестованных растворов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора	
	AP1-F	AP2-F
Аттестованное значение молярной концентрации фторидов, моль/дм ³	1,000	0,1000
Границы погрешности установления аттестованного значения молярной концентрации фторидов (P = 0,95), моль/дм ³	0,010	0,0011
Аттестованное значение массовой концентрации фторидов, г/дм ³	19,00	1,900
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации фторидов (P = 0,95), г/дм ³	0,19	0,020

Д.21.3. Средства измерений, вспомогательные устройства

Д.21.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.21.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью 200 см³ – 2 шт.

Д.21.3.3. Пипетка с одной отметкой по ГОСТ 29169-91 вместимостью 20 см³.

Д.21.3.4. Стаканчик для взвешивания (бюкс), СВ-34/12 по ГОСТ 25336-82.

Д.21.3.5. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 75 мм.

Д.21.3.6. Чашка выпарительная № 2 по ГОСТ 9147-80.

Д.21.3.7. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

Д.21.3.8. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Д.21.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

Д.21.4.1. Натрий фтористый (фторид натрия) по ГОСТ 4463-76, ч.д.а. Основное вещество NaF, массовая доля которого не менее 99 %, молекулярная масса 41,99.

Д.21.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Д.21.5. Процедура приготовления аттестованных растворов

Д.21.5.1. Приготовление аттестованного раствора фторидов AP1-F

На весах высокого класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 8,398 г фторида натрия, предварительно высушенного при температуре 110 °С в течение 2 ч. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³, растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки на колбе и перемешивают.

Полученному раствору приписывают молярную концентрацию фторидов 1,000 моль/дм³, массовую концентрацию 19,00 г/дм³.

Д.21.5.2. Приготовление аттестованного раствора фторидов AP2-F

В мерную колбу вместимостью 200 см³ вносят 20,0 см³ раствора AP1-F пипеткой с одной отметкой. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают молярную концентрацию фторидов 0,1000 моль/дм³, массовую концентрацию 1,900 г/дм³.

Д.21.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Д.21.6.1. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP1-F

Аттестованное значение молярной M_1 , моль/дм³, и массовой концентрации фторидов C_1 , г/дм³, рассчитывают по формулам

$$M_1 = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot 41,99}, \quad C_1 = \frac{m \cdot 19,00 \cdot 1000}{V \cdot 41,99}, \quad (\text{Д.109})$$

где m – масса навески фторида натрия, г;

V – вместимость мерной колбы, см³;

19,00 и 41,99 – масса моля фторид-иона и фторида натрия, соответственно, г/моль.

Расчет предела возможных значений погрешности установления молярной Δ_{1M} , моль/дм³, и массовой Δ_1 , г/дм³, концентрации фторидов в растворе AP1-F проводится по формулам

$$\Delta_{1M} = M_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}$$

и

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.110})$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества в реактиве, приписанная реактиву квалификации ч.д.а., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см³.

Погрешности установления молярной и массовой концентрации фторидов в растворе AP1-F равны

$$\Delta_{1M} = 1,000 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0006}{8,398}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{200}\right)^2} = 0,0101 \text{ моль/дм}^3,$$

$$\Delta_1 = 19,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0006}{8,398}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{200}\right)^2} = 0,192 \text{ г/дм}^3.$$

Д.21.6.2. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP2-F

Аттестованное значение молярной M_2 , моль/дм³, и массовой концентрации фторидов C_2 , г/дм³, рассчитывают по формулам

$$M_2 = \frac{M_1 \cdot V_1}{V}, \quad C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V}, \quad (\text{Д.111})$$

где V_1 – объем раствора AP1-F, отбираемый пипеткой, см³.

Расчет предела возможных значений погрешности установления молярной Δ_{2M} , моль/дм³, и массовой Δ_2 , г/дм³, концентрации фторидов в растворе AP2-F проводится по формулам

$$\Delta_{2M} = M_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{1M}}{M_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}$$

и

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.112})$$

где Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см^3 .

Погрешности установления молярной и массовой концентрации фторидов в растворе AP2-F равны

$$\Delta_{2M} = 0,1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0101}{1,000}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{200}\right)^2} = 0,00106 \text{ моль/дм}^3,$$
$$\Delta_2 = 1,900 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,192}{19,00}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{200}\right)^2} = 0,020 \text{ г/дм}^3.$$

Д.21.7. Требования безопасности

См. Д.1.7.

Д.21.8. Требования к квалификации исполнителей

См. Д.1.8.

Д.21.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, величины молярной и массовой концентрации фторидов в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

Д.21.10. Условия хранения

Аттестованные растворы хранят в плотно закрытой полиэтиленовой или полипропиленовой посуде:

AP1-F – не более 6 мес.;

AP2-F – не более 3 мес.

Д.22. Методика приготовления аттестованного раствора гидрофталата калия АР-ХПК для контроля точности результатов измерений ХПК титриметрическим методом

Д.22.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора гидрофталата калия с величиной бихроматной окисляемости, соответствующей $10,00 \text{ мг/см}^3$ кислорода, для контроля точности результатов измерений ХПК в поверхностных водах суши и очищенных сточных водах титриметрическим методом.

Д.22.2. Метрологические характеристики

Д.22.2.1. Аттестованное значение величины ХПК (бихроматной окисляемости) в аттестованном растворе АР-ХПК составляет $10,00 \text{ мг/см}^3$.

Д.22.2.2. Погрешность установления аттестованного значения величины ХПК (бихроматной окисляемости) в аттестованном растворе АР-ХПК с вероятностью 0,95 не превышает $0,03 \text{ мг/см}^3$.

Д.22.3. Средства измерений, вспомогательные устройства

Д.22.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.22.3.2. Колба мерная 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 см^3 .

Д.22.3.3. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ 19/9 по ГОСТ 25336-82.

Д.22.3.4. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

Д.22.3.5. Шпатель.

Д.22.3.6. Промывалка.

Д.22.3.7. Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82 с безводным хлоридом кальция.

Д.22.3.8. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Д.22.4. Исходные компоненты аттестованного раствора

Д.22.4.1. Гидрофталат калия по ТУ 6-09-4433-77, ч.д.а., с содержанием основного вещества от 99,8 до 100,2 %.

Д.22.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Д.22.5. Процедура приготовления аттестованного раствора АР-ХПК

Для приготовления аттестованного раствора взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,851 г гидрофталата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при 110°С в течение 2 ч и охлажденного в эксикаторе до комнатной температуры. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора в колбе до метки и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с хорошо притертой стеклянной пробкой.

Полученному раствору приписывают величину ХПК 10,00 мг/см³.

Д.22.6. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР-ХПК

Аттестованное значение величины ХПК C , мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{1000 \cdot m \cdot 7,5 \cdot 32,0}{V \cdot 204,2}, \quad (\text{Д.113})$$

где m – масса навески гидрофталата калия, г;

7,5 – число молей кислорода, требующихся для окисления одного моля гидрофталата калия;

32,0 и 204,2 – молярная масса кислорода и гидрофталата калия соответственно, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР-ХПК Δ , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.114})$$

где C – приписанное раствору значение величины ХПК, мг/см³;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества (гидрофталата калия) в реактиве, приписанная реактиву квалификации ч.д.а., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, равная 0,0002 г;

m – масса навески гидрофталата калия, г;

Δ_v – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Значение предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора равно

$$\Delta = 10,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,851}\right)^2 + \left(\frac{0,20}{100}\right)^2} = 0,028 \text{ мг/см}^3.$$

Д.22.7. Требования безопасности

См. Д.1.7.

Д.22.8. Требования к квалификации операторов

См. Д.1.8.

Д.22.9. Требования к маркировке

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

Д.22.10. Условия хранения

Аттестованный раствор следует хранить в склянке темного стекла с притертой пробкой в холодильнике не более 3 мес.

Д.23. Методика приготовления аттестованных смесей углеводородов АС1-УВ, АС2-УВ, АС3-УВ для установления градуировочной характеристики приборов и контроля точности измерений массовой концентрации нефтяных углеводородов ИК-фотометрическим методом

Д.23.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных смесей углеводородов, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовых концентраций нефтепродуктов (нефтяных углеводородов) ИК-фотометрическим методом в природных и очищенных сточных водах.

Д.23.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных смесей приведены в таблице Д.20.

Таблица Д.20

Метрологические характеристики аттестованных смесей углеводородов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованной смеси		
	АС1-УВ	АС2-УВ	АС3-УВ
Аттестованное значение массовых концентраций углеводородов, мг/см ³	10,0	1,00	0,100
Границы погрешности аттестованного значения концентрации углеводородов (P = 0,95), мг/см ³	0,34	0,035	0,0035

Д.23.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Д.23.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.23.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 1 шт.

Д.23.3.3. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 1 шт.; 2 см³ – 3 шт.; 10 см³ – 1 шт.

Д.23.3.4. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см^3 – 2 шт.

Д.23.3.5. Пробирка градуированная исполнения 2, ХС, с притертой стеклянной пробкой по ГОСТ 1770-74 вместимостью $5\text{-}10\text{ см}^3$.

Д.23.3.6. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ – 19/9 по ГОСТ 25336-82.

Д.23.3.7. Воронка лабораторная тип В по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм.

Д.23.3.8. Стеклянная палочка диаметром 3-4 мм.

Д.23.3.9. Шпатель.

Д.23.3.10. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Д.23.3.11. Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74, х.ч., или ТУ 6-09-3219-84, ос.ч. (предварительно проверенный на содержание примесей, поглощающих в ИК-области).

Д.23.3.12. Изоктан для хроматографии по ТУ 6-09-921-76, х.ч.

Д.23.3.13. н-Гексадекан по ТУ 6-09-3659-74, ч.

Д.23.3.14. Бензол по ТУ 6-09-779-76, х.ч.

Д.23.4. Процедура приготовления аттестованных смесей углеводородов

Д.23.4.1. Приготовление аттестованной смеси АС1-УВ

Отбирают $1,36\text{ см}^3$ изоктана, $1,20\text{ см}^3$ н-гексадекана и $0,70\text{ см}^3$ бензола с помощью чистых сухих пипеток вместимостью 2 см^3 и 1 см^3 , помещают их в пробирку с притертой пробкой вместимостью $5\text{-}10\text{ см}^3$ и тщательно перемешивают.

Отвешивают в бюксе с крышкой с точностью до четвертого знака после запятой $1,00\text{ г}$ полученной смеси углеводородов, приливая их с помощью пипетки. Затем приливают в бюкс $7\text{-}10\text{ см}^3$ четыреххлористого углерода. Перемешивают тонкой стеклянной палочкой и переносят полученный раствор осторожно по палочке через воронку в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , ополаскивают бюкс два-три раза по 5 см^3 четыреххлористого углерода, переносят его в ту же колбу, доводят объем раствора до метки на колбе четыреххлористым углеродом и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию углеводородов, равную $10,0\text{ мг/см}^3$.

Д.23.4.2. Приготовление аттестованной смеси АС2-УВ

Отбирают 5,0 см³ раствора АС1-УВ пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 см³ и помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят объём раствора до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию углеводородов 1,00 мг/см³.

Д.23.4.3. Приготовление аттестованной смеси АС3-УВ

Отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 см³ раствора АР2-УВ, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят объём раствора до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию углеводородов 0,100 мг/см³.

Д.23.5. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Д.23.5.1. Расчет метрологических характеристик аттестованной смеси АС1-УВ

Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов в аттестованной смеси АС1-УВ C_1 , мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{m}{V} \cdot 1000, \quad (\text{Д.115})$$

где m – масса навески углеводородов, г;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет погрешности приготовления аттестованной смеси АС1-УВ Δ_1 , мг/см³ выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu_{\text{и}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu_{\text{г}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu_{\text{с}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_v}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta'_{\mu}}{V_{\text{и}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta'_{\mu}}{V_{\text{г}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta'_{\mu}}{V_{\text{с}}}\right)^2} \quad (\text{Д.116})$$

где C_1 – приписанное смеси углеводородов АС1-УВ значение массовой концентрации, мг/см³;

Δ_{μ} – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве (изооктан) от приписанного значения μ , %;

$\mu_{\text{и}}$ – массовая доля изооктана, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_{Γ} – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве (н-гексадекан) от приписанного значения μ , %;

μ_{Γ} – массовая доля н-гексадекана, приписанная реактиву квалификации ч., %;

$\Delta_{\text{б}}$ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве (бензол) от приписанного значения μ , %;

$\mu_{\text{б}}$ – массовая доля бензола, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

$\Delta_{\text{м}}$ – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески смеси углеводородов г;

Δ_{V} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3 ;

V – вместимость мерной колбы, см^3 ;

$\Delta_{\text{и}}^{'}$ – предельное значение возможного отклонения объема изооктана, отобранного пипеткой, от номинального значения, см^3 ;

$V_{\text{и}}^{'}$ – объем изооктана, отбираемый пипеткой, см^3 ;

$\Delta_{\Gamma}^{'}$ – предельное значение возможного отклонения объема гексадекана, отобранного пипеткой, от номинального значения, см^3 ;

$V_{\Gamma}^{'}$ – объем н-гексадекана, отбираемый пипеткой, см^3 ;

$\Delta_{\text{б}}^{'}$ – предельное значение возможного отклонения объема бензола, отобранного пипеткой, от номинального значения, см^3 ;

$V_{\text{б}}^{'}$ – объем бензола, отбираемый пипеткой, см^3 .

Погрешность приготовления аттестованного раствора углеводородов равна

$$\Delta_1 = 10 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,15}{100}\right)^2 + \left(\frac{2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{1,0}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{1,36}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{1,20}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{0,70}\right)^2} = 0,34 \text{ мг/см}^3.$$

Д.23.5.2. Расчет метрологических характеристик аттестованной смеси АС2-УВ

Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов в аттестованной смеси АС2-УВ C_2 , мг/см^3 , рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}, \quad (\text{Д.117})$$

где C_1 – приписанное смеси углеводородов АС1-УВ значение массовой концентрации, мг/см³;

V_1 – объем раствора АС1-УВ, отбираемый пипеткой, см³;

V_2 – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет погрешности приготовления аттестованной смеси АС2-УВ Δ_2 , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2}, \quad (\text{Д.118})$$

где C_2 – приписанное аттестованной смеси углеводородов АС2-УВ значение массовой концентрации, мг/см³;

Δ_1 – предел возможных значений погрешности приготовления аттестованной смеси АС1-УВ, мг/см³;

C_1 – приписанное смеси углеводородов АС1-УВ значение массовой концентрации, мг/см³;

Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см³;

V_1 – объем раствора АС1-УВ, отбираемый пипеткой, см³;

Δ_{V2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V_2 – вместимость мерной колбы, см³.

Погрешность приготовления аттестованной смеси АС2-УВ равна

$$\Delta_2 = 1,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,34}{10,0}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{50}\right)^2} = 0,035 \text{ мг/см}^3.$$

Д.23.5.3. Расчет метрологических характеристик аттестованной смеси АС3-УВ

Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов в аттестованной смеси АС3-УВ C_3 , мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_3}, \quad (\text{Д.119})$$

где C_2 – приписанное аттестованной смеси углеводородов АС2-УВ значение массовой концентрации, мг/см³;

V_2 – объем смеси АС2-УВ, отбираемый пипеткой, см³;

V_3 – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет погрешности приготовления аттестованной смеси АС3-УВ Δ_3 , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V3}}{V_3}\right)^2}, \quad (\text{Д.120})$$

где C_3 – приписанное аттестованной смеси АСЗ-УВ значение массовой концентрации углеводородов, мг/см³;

Δ_2 – предел возможных значений погрешности приготовления аттестованной смеси АС2-УВ, мг/см³;

C_2 – приписанное аттестованной смеси углеводородов АС2-УВ значение массовой концентрации, мг/см³;

Δ_{V2} – предельное значение возможного отклонения объема V_2 от номинального значения, см³;

V_2 – объем смеси АС2-УВ, отбираемый пипеткой, см³;

Δ_{V3} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V_3 – вместимость мерной колбы, см³.

Погрешность приготовления аттестованной смеси АСЗ-УВ равна

$$\Delta_3 = 0,100 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,035}{1,00}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{50}\right)^2} = 0,0035 \text{ мг/см}^3.$$

Д.23.6. Требования безопасности

При приготовлении аттестованных смесей необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с вредными веществами в химических лабораториях.

По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 2, 3, 4 классам опасности.

Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных ПДК в соответствии с ГОСТ 12.1.005. Приготовление растворов следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

Д.23.7. Требования к квалификации операторов

См. Д.6.8.

Д.23.8. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными смесями должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованной смеси, массовой концентрации углеводородов, погрешности ее установления и даты приготовления.

Д.23.9. Условия хранения

Аттестованные смеси следует хранить в стеклянной склянке с притертой стеклянной пробкой в холодильнике.

Сроки хранения смесей, мес., не более: АС1-УВ – 6; АС2-УВ – 3; АС3-УВ – 1.

Д.24. Методика приготовления аттестованных смесей углеводородов АС4-УВ, АС5-УВ и смолистых компонентов АС1-СК, АС2-СК, АС3-СК для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений нефтяных компонентов люминесцентным методом

Д.24.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных смесей, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации углеводородов и смолистых компонентов в природных и очищенных сточных водах люминесцентным методом с использованием тонкослойной хроматографии.

Д.24.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных смесей приведены в таблице Д.21.

Д.24.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Д.24.3.1. Флюориметр лабораторный («Квант-5», «Квант-7», «Флюорат-02»).

Д.24.3.2. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.24.3.3. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 25 см³ – 2 шт.

Метрологические характеристики аттестованных смесей углеводородов и смолистых компонентов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованной смеси				
	АС4-УВ	АС5-УВ	АС1-СК	АС2-СК	АС3-СК
Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов и смолистых компонентов, мг/см ³	1,00	0,100	1,00	0,100	0,030
Границы погрешности аттестованного значения концентрации углеводородов и смолистых компонентов, мг/см ³ (P = 0,95)	0,030	0,0036	0,030	0,0036	0,0012

Д.24.3.4. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 4 шт.

Д.24.3.5. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 2 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

Д.24.3.6. Цилиндр мерный исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 см³.

Д.24.3.7. Пробирки исполнения 2 с притертыми стеклянными пробками по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 10 шт.

Д.24.3.8. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ – 19/9 по ГОСТ 25336-82.

Д.24.3.9. Стаканы, тип Н исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 5-10 см³ – 2 шт.; 50 см³ – 2 шт.

Д.24.3.10. Колбы типа Кн исполнения 1, со взаимозаменяемым конусом 14/23, ТС, с притертыми стеклянными пробками по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см³ – 2 шт.

Д.24.3.11. Воронки делительные ВД исполнения 1, 3, ХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1 дм³ – 2 шт.

Д.24.3.12. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром 25-36 мм – 2 шт.

Д.24.3.13. Пластинки стеклянные размером 12 x 18 см – 2 шт.

Д.24.3.14. Капилляры стеклянные с внутренним диаметром 0,2-0,3 мм – 2 шт.

Д.24.3.15. Шпатель.

Д.24.3.16. Осветитель ртутно-кварцевый с лампой ПРК или СВД-120 и светофильтром УФС-6.

Д.24.3.17. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Д.24.3.18. Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74, х.ч., или ТУ 6-09-3219-84, ос.ч.

- Д.24.3.19. Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.
- Д.24.3.20. н-Гексан по ТУ 6-09-06-657-75, х.ч.
- Д.24.3.21. Натрий сернокислый, безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.
- Д.24.3.22. Оксид алюминия для хроматографии по ТУ 6-09-3916-75 или оксид алюминия активный по ГОСТ 8136-85, ч.д.а.
- Д.24.3.23. Кислота уксусная, ледяная по ГОСТ 61-75, ч.д.а.
- Д.24.3.24. Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента" по ТУ 6-09-1678-86.

Д.24.4. Процедура приготовления аттестованных смесей углеводородов и смолистых компонентов

Д.24.4.1. Приготовление аттестованных смесей углеводородов АС4-УВ и смолистых компонентов АС1-СК

Аттестованные смеси углеводородов и смолистых компонентов готовят из препарата, полученного выделением из льяльных или сточных вод или же из нефтепродуктов, в отношении которых известен источник поступления и которые преобладают в загрязнении данного водного объекта.

Процедуру выделения из льяльных и сточных вод осуществляют следующим образом.

В делительную воронку вместимостью 1 дм³ помещают 700-800 см³ льяльной (сточной) воды, добавляют 25 см³ четыреххлористого углерода или хлороформа и экстрагируют, энергично встряхивая воронку в течение 3 мин. После расслоения фаз нижний слой (экстракт) сливают в колбу с притертой пробкой вместимостью 50 см³. Затем в делительную воронку с водой добавляют 25 см³ четыреххлористого углерода или хлороформа и выполняют повторную экстракцию. Экстракты объединяют и обезвоживают сульфатом натрия, добавляя его в колбу небольшими порциями при перемешивании содержимого стеклянной палочкой или встряхиванием. Добавление сульфата натрия прекращают после полного исчезновения эмульсии.

Обезвоженный экстракт переносят в стакан вместимостью 50 см³, трижды ополаскивают стенки колбы с сульфатом натрия небольшими порциями растворителя (по 4 см³), которые присоединяют к основной порции экстракта. Экстракт оставляют в вытяжном шкафу при комнатной температуре для упаривания. После уменьшения объема экс-

тракта примерно до 2 см³ количественно переносят его в стаканчик вместимостью 5-10 см³, обмывая стенки четыреххлористым углеродом или хлороформом, и оставляют до полного упаривания. Остаток растворяют в 0,2 см³ четыреххлористого углерода или хлороформа, ополаскивая растворителем стенки стаканчика.

Подвижную фазу готовят следующим образом: в мерный цилиндр с притертой пробкой вместимостью 50 см³ добавляют 35 см³ гексана, 15 см³ четыреххлористого углерода, 1 см³ ледяной уксусной кислоты и перемешивают. Смесь готовят в день использования. Наливают смесь в хроматографическую камеру и оставляют не менее, чем на 10 мин до начала хроматографирования для насыщения камеры парами подвижной фазы.

Сконцентрированную пробу с помощью капилляра малыми порциями (0,01-0,02 см³) наносят на сплошную пластинку с оксидом алюминия на расстоянии 6-7 мм от края хроматографической пластинки в виде рядом расположенных небольших пятен, образующих сплошные полосы шириной не более 2 мм. Пластинку помещают в хроматографическую камеру под углом 20°-30°.

Через 3-5 мин, когда фронт подвижной фазы достигнет верхнего края оксида алюминия, пластинку вынимают и, после испарения растворителя (через 5-10 мин), облучают осветителем ртутно-кварцевым с лампой ПРК или СВД-120 и светофильтром УФС и отмечают зоны углеводородов и смолистых компонентов.

Зону углеводородов счищают скальпелем в воронку с фильтром и элюируют 20 см³ четыреххлористого углерода (порциями по 2 см³), зоны смол и асфальтенов объединяют и счищают скальпелем в одну воронку с фильтром и элюируют 20 см³ хлороформа таким же образом, как и углеводороды. Элюат упаривают при комнатной температуре в стаканчиках вместимостью 50 см³ до объема 1-2 см³ и переносят в предварительно взвешенный на весах высокого класса точности стаканчик вместимостью 5-10 см³.

Аналогичным образом, минуя стадию экстракции, проводят выделение углеводородов, смол и асфальтенов из нефтей или нефтепродуктов, являющихся основным источником загрязнения водного объекта. Для этого навеску нефти (не менее 25 мг растворенных в 0,4 см³ хлороформа) наносят сплошной полосой на две пластинки с оксидом алюминия и хроматографируют как описано выше.

Элюаты с обеих пластинок объединяют, упаривают при комнатной температуре в стаканчиках вместимостью 50 см³ до объема 1-2

см³ и переносят в предварительно взвешенный на аналитических весах стаканчик вместимостью 5-10 см³.

Концентраты упаривают при комнатной температуре до постоянной массы (разница между последовательными взвешиваниями – не более 0,2 мг). Содержание углеводов и смолистых компонентов в полученном препарате не менее 98 %.

Величины полученных навесок должны быть не менее 10 мг. Если навеска не достигает 10 мг, то следует повторить процедуру и поместить вновь полученный концентрат в тот же стаканчик.

Навеску углеводов растворяют в 7-8 см³ четыреххлористого углерода, смолистых компонентов – в таком же количестве хлороформа. Смеси количественно переносят в градуированные пробирки с притертыми пробками подходящей вместимости, 2-3 раза ополаскивают стаканчик соответствующим растворителем и переносят смесь после ополаскивания в ту же пробирку. Доводят объем смеси в пробирке до такого значения, при котором концентрация компонента будет равна 1,00 мг/см³. Численно этот объем будет равен навеске углеводов или смолистых компонентов в миллиграммах.

Д.24.4.2. Приготовление смесей углеводов АС5-УВ и смолистых компонентов АС2-СК

Отбирают 2,5 см³ смеси АС4-УВ или АС1-СК градуированной пипеткой вместимостью 5 см³, помещают его в мерную колбу вместимостью 25 см³, доводят объем раствора до метки четыреххлористым углеродом или хлороформом, соответственно. Раствор перемешивают.

Полученным смесям углеводов АС5-УВ, смолистых компонентов АС2-СК приписывают массовую концентрацию 0,100 мг/см³.

Д.24.4.3. Приготовление смеси смолистых компонентов АС3-СК

Для приготовления смеси АС3-СК, используемой в дальнейшем для установления градуировочной характеристики и контроля точности измерений смолистых компонентов, градуированной пипеткой вместимостью 5 см³ отбирают 3,0 см³ аттестованной смеси АС2-СК с концентрацией 0,100 мг/см³ в градуированную пробирку вместимостью 10 см³, доводят объем раствора до 10,0 см³ хлороформом и перемешивают.

Полученной смеси приписывают массовую концентрацию смолистых компонентов 0,030 мг/см³.

Д.24.5. Приготовление градуировочного раствора

При высокой концентрации люминесцирующих соединений может наблюдаться явление, называемое «тушение» или «гашение» люминесценции. В этих случаях измеряемая интенсивность люминесценции имеет гораздо более низкое значение, чем должно быть при имеющейся концентрации люминесцирующих веществ. Для проверки возможности тушения люминесценции в полученных смесях АС 5-УВ и АС-3-СК измеряют на флюориметре интенсивность их люминесценции. Затем отбирают 5 см³ указанных смесей, разбавляют до 10 см³ и снова проводят измерение люминесценции. Если она увеличивается или остается такой же, в этом случае проводят следующее разбавление аналогичным образом и вновь измеряют интенсивность люминесценции. За градуировочный раствор принимают раствор, разбавление которого приводит к пропорциональному уменьшению интенсивности люминесценции. Массовую концентрацию углеводородов или смолистых компонентов в этом растворе рассчитывают в соответствии с проведенными разбавлениями.

Если пропорциональное изменение интенсивности люминесценции получается при разбавлении смесей АС5-УВ и АС3-СК, то в качестве градуировочных растворов используют их.

Д.24.6. Расчет погрешности приготовления аттестованных смесей

Д.24.6.1. Расчет погрешности приготовления аттестованных смесей АС4-УВ и АС1-СК

Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов и смолистых компонентов C_1 , мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{m}{V}, \quad (\text{Д.121})$$

где m – масса навески углеводородов и смолистых компонентов, мг;
 V – объем четыреххлористого углерода и хлороформа, см³.

Расчет погрешности приготовления аттестованных смесей АС4-УВ и АС1-СК Δ_1 , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.122})$$

где C_1 – приписанное смеси углеводородов АС4-УВ и смолистых компонентов АС1-СК значение массовой концентрации, мг/см³;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества от приписанного значения;

μ – массовая доля углеводородов или смолистых компонентов в полученном препарате (принята равной 98 %);

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески углеводородов и смолистых компонентов, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения объема V от номинального значения, см³;

V – объем четыреххлористого углерода или хлороформа, используемых для приготовления раствора, см³.

Погрешность приготовления аттестованных смесей АС4-УВ и АС1-СК равна

$$\Delta_1 = 1,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{2}{98}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,010}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{10}\right)^2} = 0,0303 \text{ мг/см}^3.$$

Д.24.6.2. Расчет погрешности приготовления аттестованных смесей АС5-УВ и АС2-СК

Расчет погрешности приготовления аттестованной смеси АС5-УВ и АС2-СК Δ_2 , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2}, \quad (\text{Д.123})$$

где C_2 – приписанное смесям АС5-УВ и АС2-СК значение массовой концентрации углеводородов, смолистых компонентов, мг/см³;

Δ_1 – предел возможных значений погрешности приготовления аттестованных смесей АС4-УВ и АС1-СК, мг/см³;

C_1 – приписанное смесям АС4-УВ и АС1-СК значение массовой концентрации углеводородов, смолистых компонентов, мг/см³;

Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см³;

V_1 – объем смеси АС4-УВ и АС1-СК, отбираемый пипеткой, см³;

Δ_{V2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V_2 – вместимость мерной колбы, см³.

Погрешность приготовления аттестованной смеси АС5-УВ и АС2-СК равна

$$\Delta_2 = 0,100 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0303}{1,00}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{2,5}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{25}\right)^2} = 0,00364 \text{ мг/см}^3.$$

Д.24.6.3. Расчет погрешности приготовления аттестованной смеси АС3-СК

Расчет погрешности приготовления аттестованной смеси АС3-СК Δ_3 , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V3}}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V4}}{V_4}\right)^2}, \quad (\text{Д.124})$$

где C_3 – приписанное смеси АС3-СК значение массовой концентрации смолистых компонентов, мг/см³;

Δ_2 – предел возможных значений погрешности приготовления аттестованной смеси АС2-СК, мг/см³;

C_2 – приписанное смеси АС2-СК значение массовой концентрации смолистых компонентов, мг/см³;

Δ_{V3} – предельное значение возможного отклонения объема V_3 от номинального значения, см³;

V_3 – объем смеси АС2-СК, отбираемый пипеткой, см³;

Δ_{V4} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V_4 – вместимость мерной колбы, см³.

Погрешность приготовления аттестованной смеси АС3-СК равна

$$\Delta_3 = 0,030 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,00364}{0,100}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{3,0}\right)^2 + \left(\frac{0,10}{10}\right)^2} = 0,00124 \text{ мг/см}^3.$$

Д.24.7. Требования безопасности

При приготовлении аттестованных смесей необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с вредными веществами в химических лабораториях.

По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при приготовлении аттестованных смесей, относятся к 2, 3, 4 классам опасности. Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных ПДК в

соответствии с ГОСТ 12.1.005. Приготовление смесей следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

Д.24.8. Требования к квалификации операторов

Аттестованные смеси может готовить инженер или лаборант со средним специальным образованием и стажем работы в лаборатории не менее года, прошедшие специальную подготовку по методам хроматографического разделения веществ.

Д.24.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными смесями должны быть наклеены этикетки с указанием шифра смеси, массовой концентрации углеводородов и смолистых компонентов, погрешности ее установления и даты приготовления.

Д.24.10. Условия хранения

Аттестованные смеси следует хранить в стеклянной склянке с притертой стеклянной пробкой в холодильнике. Срок хранения, не более: АС4-УВ и АС1-СК – 6 мес.; АС5-УВ и АС2-СК – 3 мес.; АС3-СК – 1 сут.

Д.25. Методика приготовления аттестованных растворов 3,4-бенз(а)пирена АР1-ПАУ, АР2-ПАУ, АР3-ПАУ для установления градуировочной характеристики прибора и контроля точности измерений массовой концентрации ПАУ люминесцентным методом

Д.25.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов 3,4-бенз(а)пирена, предназначенных для установления градуировочной характеристики прибора и контроля точности результатов измерений суммы массовых концентраций 4-7 ядерных полициклических углеводородов в природных и очищен-

НЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.

Д.25.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Д.22.

Таблица Д.22
Метрологические характеристики аттестованных растворов 3,4-бенз(а)пирена

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	АР1-ПАУ	АР2-ПАУ	АР3-ПАУ
Аттестованное значение концентрации 3,4-бензпирена, мкг/см ³	300	15,0	0,300
Границы погрешности аттестованного значения концентрации 3,4-бензпирена (P = 0,95), мкг/см ³	6,5	0,34	0,008

Д.25.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Д.25.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.25.3.2. Колбы мерные не ниже 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 2 шт.

Д.25.3.3. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 1 шт.

Д.25.3.4. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

Д.25.3.5. Воронка лабораторная тип В, диаметр 25-36 мм по ГОСТ 25336-82.

Д.25.3.6. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Д.25.3.7. Шпатель.

Д.25.3.8. 3,4- бензпирен (бенз(а)пирен).

Д.25.3.9. н-Гексан по ТУ 6-09-06-657-75, х.ч. или ос.ч.

Д.25.4. Процедура приготовления аттестованных растворов ПАУ

Д.25.4.1. Приготовление аттестованного раствора АР1-ПАУ

Для приготовления аттестованного раствора АР1-ПАУ на весах высокого класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,030 г 3,4-бензпирена. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в н-гексане, доводят объём раствора до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию ПАУ 300 мкг/см³.

Д.25.4.2. Приготовление аттестованного раствора АР2-ПАУ

Отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 см³ раствора АР1-ПАУ, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объём раствора до метки н-гексаном и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию ПАУ 15,0 мкг/см³.

Д.25.4.3. Приготовление аттестованного раствора АР3-ПАУ

Отбирают пипеткой с одной отметкой 1,00 см³ раствора АР2-ПАУ, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят объём раствора до метки н-гексаном и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию ПАУ 0,300 мкг/см³.

Д.25.5. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Д.25.5.1. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР1-ПАУ

Аттестованное значение массовой концентрации ПАУ C_1 , мкг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{m}{V} \cdot 10^6, \quad (\text{Д.125})$$

где m – масса навески 3,4-бензпирена, г;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-ПАУ Δ_1 , мкг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.126})$$

где C_1 – приписанное раствору АР1-ПАУ значение массовой концентрации 3,4-бенз(а)пирена, мкг/см³;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ ;

μ – массовая доля 3,4 –бенз(а)пирена , приписанная реактиву;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески 3,4-бензпирена, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора ПАУ равна

$$\Delta_1 = 300 \cdot \sqrt{\left(\frac{2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,030}\right)^2 + \left(\frac{0,20}{100}\right)^2} = 6,5 \text{ мкг/см}^3.$$

Д.25.5.2. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР2-ПАУ

Аттестованное значение массовой концентрации 3,4-бензпирена C_2 , мкг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}, \quad (\text{Д.127})$$

где C_1 – приписанное раствору АР1-ПАУ значение массовой концентрации 3,4-бенз(а)пирена, мкг/см³;

V_1 – объем раствора АР1-ПАУ, отбираемый пипеткой, см³;

V_2 – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-ПАУ Δ_2 , мкг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2}, \quad (\text{Д.128})$$

где C_2 – приписанное раствору АР2-ПАУ значение массовой концентрации 3,4-бенз(а)пирена, мкг/см³;

Δ_1 – предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-ПАУ, мкг/см³;

C_1 – приписанное раствору АР1-ПАУ значение массовой концентрации 3,4-бенз(а)пирена, мкг/см³;

Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см³;

V_1 – объем раствора АР1-ПАУ, отбираемый пипеткой, см³;

Δ_{V2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V_2 – вместимость мерной колбы, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР2-ПАУ равна

$$\Delta_2 = 15 \cdot \sqrt{\left(\frac{6,5}{300}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5,0}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,34 \text{ мкг/см}^3.$$

Д.25.5.3. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР3-ПАУ

Аттестованное значение массовой концентрации 3,4-бензпирена C_3 , мкг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_2 \cdot V_3}{V_4}, \quad (\text{Д.129})$$

где C_2 – приписанное раствору АР2-ПАУ значение массовой концентрации 3,4-бензпирена, мкг/см³;

V_3 – объем раствора АР2-ПАУ, отбираемый пипеткой, см³;

V_4 – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-ПАУ Δ_3 , мкг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V3}}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V4}}{V_4}\right)^2}, \quad (\text{Д.130})$$

где C_2 – приписанное раствору АР2-ПАУ значение массовой концентрации 3,4-бензпирена, мкг/см³;

Δ_2 – предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-ПАУ, мкг/см³;

V_3 – объем раствора АР2-ПАУ, отбираемый пипеткой, см³;

Δ_{V3} – предельное значение возможного отклонения объема V_3 от номинального значения, см³;

V_4 – вместимость мерной колбы, см³;

Δ_{V4} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР3-ПАУ равна

$$\Delta_3 = 0,300 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,34}{15,0}\right)^2 + \left(\frac{0,015}{1,0}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{50}\right)^2} = 0,008 \text{ мкг/см}^3.$$

Д.25.6. Требования безопасности

Необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с вредными веществами в химических лабораториях. По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении определений, относятся к 1, 2, 3, 4 классам опасности.

3,4-Бензпирен относится к вредным веществам 1 класса опасности. К работе с ним допускаются лица, прошедшие специальный инструктаж согласно ГОСТ 12.0.004-76.

Слив н-гексана, а также неиспользованные растворы ПАУ запрещается выливать в канализацию. Их собирают в специальную тару и утилизируют в соответствии с действующими правилами.

Д.25.7. Требования к квалификации операторов

См. Д.6.8.

Д.25.8. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации 3,4-бензпирена, погрешности ее установления и даты приготовления.

Д.25.9. Условия хранения

Аттестованные растворы следует хранить в склянке с притертой стеклянной пробкой в холодильнике: АР1-ПАУ не более 6 мес., АР2-ПАУ не более 3 мес., АР3-ПАУ не более 1 мес.

Д.26. Методики приготовления аттестованных растворов фенола АР1-Ф, АР2-Ф, АР3-Ф для установления градуировочной зависимости и образцов для контроля точности результатов измерений массовой концентрации фенолов экстракционно-фотометрическим методом

Д.26.1. Методика приготовления аттестованных растворов фенола АР1-Ф, АР2-Ф, АР3-Ф для установления градуировочной зависимости

Д.26.1.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов фенола, предназначенных для установления градуировочной зависимости при выполнении измерений массовой концентрации летучих фенолов в природных и очищенных сточных водах экстракционно-фотометрическим методом.

Д.26.1.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Д.23.

Таблица Д.23

Метрологические характеристики аттестованных растворов фенола

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	АР1-Ф	АР2-Ф	АР3-Ф
Аттестованное значение массовой концентрации фенола	1,00 мг/см ³	0,100 мг/см ³	5,00 мкг/см ³
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации фенола (Р = 0,95)	0,010 мг/см ³	0,0012 мг/см ³	0,07 мкг/см ³

Д.26.1.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Д.26.1.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.26.1.3.2. Термометр лабораторный по ГОСТ 29224-91 с взаимозаменяемым конусом 19/26 с диапазоном измерения температур до 200 °С и ценой деления не более 1 °С.

Д.26.1.3.3. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.

Д.26.1.3.4. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 5 см³ – 2 шт.

Д.26.1.3.5. Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 3 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 10 см³.

Д.26.1.3.6. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

Д.26.1.3.7. Воронка лабораторная типа В диаметр 56 мм по ГОСТ 25336-82.

Д.26.1.3.8. Шпатель.

Д.26.1.3.9. Колба круглодонная для перегонки КП исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см³.

Д.26.1.3.10. Пробирки типа П1 диаметром 12 мм, высотой 60 мм с резиновыми пробками 12,5 мм или стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 - 3-4 шт.

Д.26.1.3.11. Палочки стеклянные длиной 15-17 см – 2 шт.

Д.26.1.3.12. Слянки для хранения аттестованных растворов вместимостью 50 см³, 100 см³ с закручивающейся пробкой и плотным полиэтиленовым вкладышем или слянки с притертыми стеклянными пробками той же вместимости.

Д.26.1.3.13. Пленка тефлоновая или полиэтиленовая.

Д.26.1.3.14. Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83 или колбонагреватель.

Д.26.1.3.15. Стеклоткань или асбестовое полотно.

Д.26.1.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

Д.26.1.4.1. Фенол кристаллический по ТУ 6-09-40-3245-90, ч.д.а., с содержанием основного вещества (C₆H₅ОН) не менее 99,0 %.

Д.26.1.4.2. Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87.

Д.26.1.4.3. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Д.26.1.5. Процедура приготовления аттестованных растворов фенола

Д.26.1.5.1. Очистка кристаллического фенола перегонкой

Для приготовления аттестованных растворов допускается использовать препарат фенола бесцветный или со слабым розоватым оттенком, при более интенсивной окраске фенол следует перегонять. Процедура перегонки приведена в приложении Ф.

Д.26.1.5.2. Приготовление аттестованного раствора АР1-Ф

Склянку, бюкс или пробирку с кристаллическим фенолом подогривают в теплой (около 45 °С) воде до расплавления. С помощью стеклянной палочки переносят по каплям расплавленный фенол в бюкс и взвешивают с точностью до четвертого знака после запятой 0,100 г фенола. В бюкс приливают пипеткой 5-6 см³ этилового спирта и перемешивают чистой палочкой до растворения фенола. Количественно (по палочке!) через воронку переносят раствор фенола в мерную колбу вместимостью 100 см³, несколько раз ополаскивают бюкс, палочку и воронку этиловым спиртом, доводят раствор до метки и перемешивают. Переносят раствор в склянку с плотно закрывающейся пробкой вместимостью 100 см³. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 1,00 мг/см³.

Д.26.1.5.3. Приготовление аттестованного раствора АР2-Ф

Пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 см³ отбирают 5,0 см³ раствора АР1-Ф, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят до метки этиловым спиртом и перемешивают. Переносят раствор в склянку с плотно закрывающейся пробкой вместимостью 50 см³.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 0,100 мг/см³.

Д.26.1.5.4. Приготовление аттестованного раствора АР3-Ф

Пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 см³ отбирают 5,0 см³ раствора АР2-Ф, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в склянку с плотно закрывающейся пробкой вместимостью 100 см³.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 5,00 мкг/см³.

Д.26.1.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Д.26.1.6.1. Аттестованное значение массовой концентрации фенола в растворе АР1-Ф C_1 , мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{m \cdot 1000}{V}, \quad (\text{Д.131})$$

где m – масса навески фенола, г;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Д.26.1.6.2. Аттестованное значение массовой концентрации фенола в растворе АР2-Ф C_2 , мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}, \quad (\text{Д.132})$$

где C_1 – массовая концентрация фенола в растворе АР1-Ф, мг/см³;

V_1 – объем раствора АР1-Ф, см³;

V_2 – вместимость мерной колбы, см³.

Д.26.1.6.3. Аттестованное значение массовой концентрации фенола в растворе АР3-Ф C_3 , мкг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_2 \cdot V_1 \cdot 1000}{V}, \quad (\text{Д.133})$$

где C_2 – массовая концентрация фенола в растворе АР2-Ф, мг/см³;

V_1 – объем раствора АР2-Ф, см³;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Д.26.1.6.4. Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-Ф Δ_1 , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.134})$$

где C_1 – приписанное раствору АР1-Ф значение массовой концентрации фенола, мг/см³;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества (фенола) в реактиве, приписанная реактиву квалификации ч.д.а., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески фенола, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора AP1-Ф равна

$$\Delta_1 = 1,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,100}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,010 \text{ мг/см}^3.$$

Д.26.1.6.5. Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-Ф Δ_2 , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2}, \quad (\text{Д.135})$$

где C_2 – приписанное раствору AP2-Ф значение массовой концентрации фенола, мг/см³;

Δ_1 – предел возможного значения погрешности приготовления раствора AP1-Ф, мг/см³;

C_1 – значение массовой концентрации фенола, приписанное раствору AP1-Ф, используемому для приготовления раствора AP2-Ф, мг/см³;

Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см³;

V_1 – номинальный объем раствора, отбираемого пипеткой, см³;

Δ_{V2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V_2 – вместимость мерной колбы, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора AP2-Ф равна

$$\Delta_2 = 0,100 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,010}{1,00}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{50}\right)^2} = 0,0012 \text{ мг/см}^3.$$

Д.26.1.6.6. Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора AP3-Ф Δ_3 , мкг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.136})$$

где C_3 – приписанное раствору AP3-Ф значение массовой концентрации фенола, мкг/см³;

Δ_2 – предел возможного значения погрешности приготовления раствора с массовой концентрацией фенола C_2 , мг/см³;

C_2 – значение массовой концентрации фенола, приписанное раствору АР2-Ф, используемому для приготовления раствора АР3-Ф, мг/см³;

Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см³;

V_1 – номинальный объем раствора, отбираемый пипеткой, см³;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР3-Ф равна

$$\Delta_3 = 5,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0012}{0,100}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,068 \text{ мкг/см}^3.$$

Д.26.1.7. Требования безопасности

Д.26.1.7.1. По степени воздействия на организм фенол и этиловый спирт относятся ко 2 и 4 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

Д.26.1.7.2. См. 4.2.2.5.3.

Д.26.1.7.3. См. 12.3.5.5.

Д.26.1.7.4. См. 12.3.5.6.

Д.26.1.8. Требования к квалификации операторов

См. Д.6.8.

Д.26.1.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации фенола, погрешности ее установления и даты приготовления.

Д.26.1.10. Условия хранения

Аттестованные растворы фенола хранят в холодильнике не более: АР1-Ф – 6 мес.; АР2-Ф – 1 мес.; АР3-Ф – 3 сут.

Д.26.2. Методика приготовления образцов для контроля точности результатов измерений массовых концентраций летучих фенолов в водах экстракционно-фотометрическим методом

Д.26.2.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления образцов для контроля (ОК), предназначенных для контроля точности результатов измерений массовой концентрации летучих фенолов в природных и очищенных сточных водах экстракционно-фотометрическим методом.

Д.26.2.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики ОК приведены в таблице Д. 24.

Таблица Д.24

Метрологические характеристики ОК

Наименование характеристики	Значение характеристики для ОК				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Аттестованное значение массовой концентрации фенола, мкг/дм ³	2,50	5,00	10,0	15,0	25,0
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации фенола ($P = 0,95$), мкг/дм ³	0,06	0,09	0,17	0,33	0,43

Д.26.2.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Д.26.2.3.1. Градуировочный (аттестованный) раствор с массовой концентрацией фенола $(5,00 \pm 0,07)$ мкг/см³, приготовленный из ГСО 7270-96 (см.12.3.9.2) или АРЗ-Ф (см. приложение Д.26.1.).

Д.26.2.3.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Д.26.2.3.3. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 1000см³ – 2 шт.

Д.26.2.3.4. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 1 см³ – 1 шт.; 2 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 1 шт.

Д.26.2.3.5. Колбы типа Кн или П исполнения 1, 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 2000 см³ – 2 шт.

Д.26.2.3.6. Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

Д.26.2.4. Процедура приготовления ОК

Д.26.2.4.1. Приготовление ОК № 1

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ при помощи градуированной пипетки вместимостью 1 см³ приливают 0,50 см³ раствора фенола с массовой концентрацией 5,00 мкг/см³. Объем раствора доводят до метки на колбе свежeproкипяченной и быстро охлажденной дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 2,50 мкг/дм³.

Д.26.2.4.2. Приготовление ОК № 2

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ при помощи градуированной пипетки вместимостью 1 см³ приливают 1,00 см³ раствора фенола с массовой концентрацией 5,00 мкг/см³. Объем раствора доводят до метки на колбе свежeproкипяченной и быстро охлажденной дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 5,00 мкг/дм³.

Д.26.2.4.3. Приготовление ОК № 3

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ при помощи градуированной пипетки вместимостью 2 см³ приливают 2,00 см³ раствора фенола с массовой концентрацией 5,00 мкг/см³. Объем раствора доводят до метки на колбе свежeproкипяченной и быстро охлажденной дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 10,0 мкг/дм³.

Д.26.2.4.4. Приготовление ОК № 4

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ при помощи градуированной пипетки вместимостью 5 см³ приливают 3,00 см³ раствора фенола с массовой концентрацией 5,00 мкг/см³. Объем раствора доводят до метки на колбе свежeproкипяченной и быстро охлажденной дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 15,0 мкг/дм³.

Д.26.2.4.5. Приготовление ОК № 5

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ при помощи градуированной пипетки вместимостью 5 см³ приливают 5,00 см³ раствора фенола с массовой концентрацией 5,00 мкг/см³. Объем раствора доводят до метки на колбе свежeproкипяченной и быстро охлажденной дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 25,0 мкг/дм³.

Д.26.2.5. Расчет метрологических характеристик ОК

Д.26.2.5.1. Расчет погрешности приготовления i-того ОК для контроля точности результатов измерений массовой концентрации фенола Δ_i , мкг/дм³, выполняют по формуле

$$\Delta_i = C_i \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{Vi}}{V_i}\right)^2}, \quad (\text{Д.137})$$

где C_i – приписанное ОК значение массовой концентрации фенола, мкг/дм³;

Δ – предел возможного значения погрешности приготовления градуировочного (аттестованного) раствора, используемого для приготовления ОК, мкг/см³;

C – значение массовой концентрации фенола в градуировочном (аттестованном) растворе, используемом для приготовления ОК, мкг/см³;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V – вместимость мерной колбы, см³;

Δ_{Vi} – предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см³;

V_i – номинальный объем градуировочного (аттестованного) раствора, отбираемого пипеткой, см³.

Погрешность приготовления ОК №1 равна

$$\Delta_1 = 2,50 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,07}{5,00}\right)^2 + \left(\frac{0,6}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{0,5}\right)^2} = 0,061 \text{ мкг/дм}^3.$$

Массовая концентрация фенола в ОК № 1 отличается от приписанного значения не более чем на 0,061 мкг/дм³.

Погрешность приготовления ОК № 2 равна

$$\Delta_2 = 5,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,07}{5,00}\right)^2 + \left(\frac{0,6}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1,0}\right)^2} = 0,086 \text{ мкг/дм}^3.$$

Массовая концентрация фенола в ОК № 2 отличается от приписанного значения не более чем на 0,086 мкг/дм³.

Погрешность приготовления ОК № 3 равна

$$\Delta_3 = 10,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,07}{5,00}\right)^2 + \left(\frac{0,6}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{2,0}\right)^2} = 0,17 \text{ мкг/дм}^3.$$

Массовая концентрация фенола в ОК № 3 отличается от приписанного значения не более чем на 0,17 мкг/дм³.

Погрешность приготовления ОК № 4 равна

$$\Delta_4 = 15,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,07}{5,00}\right)^2 + \left(\frac{0,6}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{3,0}\right)^2} = 0,33 \text{ мкг/дм}^3.$$

Массовая концентрация фенола в ОК № 4 отличается от приписанного значения не более чем на 0,33 мкг/дм³.

Погрешность приготовления ОК № 5 равна

$$\Delta_5 = 25,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,07}{5,00}\right)^2 + \left(\frac{0,6}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{5,0}\right)^2} = 0,43 \text{ мкг/дм}^3.$$

Массовая концентрация фенола в ОК № 5 отличается от приписанного значения не более чем на 0,43 мкг/дм³.

Д.26.2.6. Требования безопасности

При приготовлении ОК следует соблюдать общие требования техники безопасности в химических лабораториях.

Д.26.2.7. Требования к квалификации операторов

ОК может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием.

Д.26.2.8. Требования к маркировке

На колбу с ОК должна быть нанесена надпись с указанием номера, массовой концентрации фенола, погрешности ее установления и даты приготовления. Если ОК является шифрованным, на колбу наносят его условное обозначение, принятое в лаборатории.

Д.26.2.9. Условия хранения

ОК № 1 и № 2 используют в течение 3 ч с момента приготовления, остальные ОК – в течение рабочего дня. От момента приготовления до использования ОК хранят в темном прохладном месте в мерной колбе.

Д.27. Методика приготовления аттестованных растворов АР1-АСПАВ, АР2-АСПАВ, АР3-АСПАВ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации анионных СПАВ экстракционно-фотометрическим методом

Д.27.1. Назначение и область применения

Методика предназначена для руководства при приготовлении аттестованных растворов, используемых для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации анионных СПАВ экстракционно-фотометрическим методом в природных и очищенных сточных водах.

Д.27.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Д.25.

Таблица Д.25

Метрологические характеристики аттестованных растворов анионных СПАВ

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	АР1-АСПАВ	АР2-АСПАВ	АР3-АСПАВ
Аттестованное значение массовой концентрации анионных СПАВ, мг/см ³	1,00	0,100	0,00500
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации анионных СПАВ (P = 0,95), мг/см ³	0,015	0,0016	0,00008

Д.27.3. Средства измерений, вспомогательные устройства

Д.27.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.27.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 см³ – 3 шт.

Д.27.3.3. Цилиндр мерный исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 см³.

Д.27.3.4. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.

Д.27.3.5. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ 19/9 по ГОСТ 25336-82.

Д.27.3.6. Шпатель.

Д.27.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

Д.27.4.1. Додецилсульфокислоты натриевая соль (додецилсульфат натрия) по ТУ 6-09-07-1816-93, ч., с массовой долей основного вещества не менее 98,5 %.

Д.27.4.2. Этиловый спирт ректификованный по ГОСТ 18300-87.

Д.27.4.3. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Д.27.5. Процедура приготовления аттестованных растворов

Д.27.5.1. Приготовление аттестованного раствора АР1-АСПАВ

Взвешивают 0,100 г додецилсульфата натрия с точностью до четвертого знака после запятой, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ с помощью 40-45 см³ дистиллированной воды, растворяют, затем добавляют 50 см³ этилового спирта, охлаждают до комнатной температуры, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию анионных СПАВ 1,00 мг/см³.

Д.27.5.2. Приготовление аттестованного раствора АР2-АСПАВ

С помощью пипетки с одной отметкой помещают 10,0 см³ раствора АР1-АСПАВ в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию анионных СПАВ 0,100 мг/см³.

Д.27.5.3. Приготовление аттестованного раствора АРЗ-АСПАВ

В помощью пипетки с одной отметкой помещают 5,0 см³ раствора АР2-АСПАВ в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию анионных СПАВ 0,00500 мг/см³.

Д.27.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Д.27.6.1. Аттестованное значение массовой концентрации анионных СПАВ C_1 , мг/см³, в растворе АР1-АСПАВ рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m}{V}, \quad (\text{Д.138})$$

где m – масса навески додецилсульфата натрия, г;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Д.27.6.2. Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-АСПАВ Δ_1 , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Д.139})$$

где C_1 – приписанное раствору значение массовой концентрации анионных СПАВ, мг/см³;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества (додецилсульфата натрия), приписанная реактиву квалификации ч., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения объема V от номинального значения, см³;

V – номинальная вместимость мерной колбы, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР1-АСПАВ равна

$$\Delta_1 = 1,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,5}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,100}\right)^2 + \left(\frac{0,20}{100}\right)^2} = 0,015 \text{ мг/см}^3.$$

Д.27.6.3. Аттестованное значение массовой концентрации анионных СПАВ в растворе АР2-АСПАВ C_2 , мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V}, \quad (\text{Д.140})$$

где C_1 – приписанное раствору АР1-АСПАВ значение массовой концентрации анионных СПАВ, мг/см³;

V_1 – объем раствора АР1-АСПАВ, отбираемый пипеткой, см³;

V – номинальная вместимость мерной колбы, см³.

Д.27.6.4. Расчет погрешности приготовления раствора АР2-АСПАВ Δ_2 , мг/см³, производится по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2}, \quad (\text{Д.141})$$

где C_2 – приписанное раствору АР2-АСПАВ значение массовой концентрации анионных СПАВ, мг/см³;

C_1 , Δ_1 , V , и Δ_V – то же, что и в формуле (Д.139);

Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см³;

V_1 – объем раствора АР1-АСПАВ, отбираемый пипеткой, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР2-АСПАВ равна

$$\Delta_2 = 0,100 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,015}{1,00}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2} = 0,0016 \text{ мг/см}^3.$$

Д.27.6.5. Аттестованное значение массовой концентрации анионных СПАВ C_3 , мг/см³, в растворе АР3-АСПАВ рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V}, \quad (\text{Д.142})$$

где V_2 – объем раствора АР2-АСПАВ, отбираемый пипеткой, см³;

V – номинальная вместимость мерной колбы, см³.

Д.27.6.6. Расчет погрешности приготовления раствора АР3-АСПАВ Δ_3 , мг/см³, производится по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2}, \quad (\text{Д.143})$$

где C_3 – приписанное раствору АРЗ-АСПАВ значение массовой концентрации анионных СПАВ, мг/см³;

C_2 , Δ_2 , V и Δ_V – то же, что и в формуле (Д.141);

Δ_{V2} – предельное значение возможного отклонения объема V_2 от номинального значения, см³;

V_2 – объем раствора АР2-АСПАВ, отбираемый пипеткой, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АРЗ-АСПАВ равна

$$\Delta_3 = 0,00500 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0016}{0,100}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5}\right)^2} = 0,000083 \text{ мг/см}^3.$$

Д.27.7. Требования безопасности

См. Д.1.7.

Д.27.8. Требования к квалификации операторов

См. Д.6.8.

Д.27.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, массовой концентрации анионных СПАВ в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

Д.27.10. Условия хранения

Д.27.10.1. Аттестованный раствор АР1-АСПАВ хранят в склянке с плотно пришлифованной пробкой при комнатной температуре в темном месте до появления мути.

Д.27.10.2. Аттестованный раствор АР2-АСПАВ хранят в плотно закрытой склянке при комнатной температуре не более недели.

Д.27.10.3. Аттестованный раствор АРЗ-АСПАВ используют в течение рабочего дня.

Д.28. Методика приготовления аттестованных растворов метанола AP1-CH₃OH, AP2-CH₃OH, AP3-CH₃OH для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации метанола фотометрическим методом

Д.28.1. Назначение и область применения

Методика предназначена для руководства при приготовлении аттестованных растворов, используемых для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации метанола фотометрическим методом в природных и очищенных сточных водах.

Д.28.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Д.26.

Таблица Д.26

Метрологические характеристики аттестованных растворов метанола

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	AP1-CH ₃ OH	AP2-CH ₃ OH	AP3-CH ₃ OH
Аттестованное значение массовой концентрации метанола, мг/см ³	10,0	0,500	0,0500
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации метанола (P = 0,95), мг/см ³	0,16	0,008	0,0009

Д.28.3. Средства измерений, вспомогательные устройства

Д.28.3.1. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 см³ – 3 шт.

Д.28.3.2. Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 2 см³ – 1 шт.

Д.28.3.3. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.

Д.28.3.4. Термометр по ГОСТ 29224-91 с диапазоном измерения от 0 °С до 50 °С.

Д.28.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

Д.28.4.1. Метанол (метиловый спирт) по ГОСТ 6995-77, х.ч., с массовой долей основного вещества не менее 99,5 %, плотность 0,792 г/см³ при температуре 20 °С.

Д.28.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Д.28.5. Процедура приготовления аттестованных растворов

Д.28.5.1. Приготовление аттестованного раствора AP1-CH₃OH

В мерную колбу вместимостью 100 см³ при помощи градуированной пипетки вместимостью 2 см³ приливают 1,26 см³ метанола с температурой (20±1) °С. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию метанола 10,0 мг/см³.

Д.28.5.2. Приготовление аттестованного раствора AP2-CH₃OH

В мерную колбу вместимостью 100 см³ при помощи пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см³ приливают 5,0 см³ аттестованного раствора AP1-CH₃OH. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию метанола 0,500 мг/см³.

Д.28.5.3. Приготовление аттестованного раствора AP3-CH₃OH

В мерную колбу вместимостью 100 см³ при помощи пипетки с одной отметкой вместимостью 10 см³ приливают 10,0 см³ аттестованного раствора AP2-CH₃OH. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию метанола 0,0500 мг/см³.

Д.28.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Д.28.6.1. Аттестованное значение массовой концентрации метанола в растворе AP1-CH₃OH C_1 , мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{0,792 \cdot V_2 \cdot 1000}{V_1}, \quad (\text{Д.144})$$

где 0,792 – плотность метанола квалификации х.ч. с массовой долей основного вещества не менее 99,5%, г/см³;

V_1 – вместимость мерной колбы, см³;

V_2 – объем метанола, отбираемый пипеткой, см³.

Д.28.6.2. Расчет погрешности приготовления раствора AP1-CH₃OH Δ_1 , мг/см³, производится по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_0}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2}, \quad (\text{Д.145})$$

где C_1 – приписанное раствору значение массовой концентрации метанола, мг/см³;

Δ_0 – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества (метанола) в реактиве от приписанного значения, %;

C_0 – массовая доля основного вещества (метанола) в реактиве, %;

Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V_1 – вместимость мерной колбы, см³;

Δ_{V2} – предельное значение возможного отклонения объема V_2 от номинального значения, см³;

V_2 – объем метанола, отобранный пипеткой, см³.

Д.28.6.3. Аттестованное значение массовой концентрации метанола в растворе AP2-CH₃OH C_2 , мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_3}{V_1}, \quad (\text{Д.146})$$

где V_1 – вместимость мерной колбы, см³;

V_3 – объем раствора AP1-CH₃OH, отбираемый пипеткой, см³.

Д.28.6.4. Расчет погрешности приготовления раствора AP2-CH₃OH Δ_2 , мг/см³, производится по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V3}}{V_3}\right)^2}, \quad (\text{Д.147})$$

где C_2 – приписанное раствору AP2-CH₃OH значение массовой концентрации метанола, мг/см³;

Δ_{V3} – предельное значение возможного отклонения объема V_3 от номинального значения, см^3 ;

V_3 – объем раствора АР1- CH_3OH , отобраный пипеткой, см^3 .

Д.28.6.5. Аттестованное значение массовой концентрации метанола в растворе АР3- CH_3OH C_3 , мг/см^3 , рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_2 \cdot V_4}{V_1}, \quad (\text{Д.148})$$

где V_1 – вместимость мерной колбы, см^3 ;

V_4 – объем раствора АР2- CH_3OH , отбираемый пипеткой, см^3 .

Д.28.6.6. Расчет погрешности приготовления раствора АР3- CH_3OH Δ_3 , мг/см^3 , производится по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V4}}{V_4}\right)^2}, \quad (\text{Д.149})$$

где C_3 – приписанное раствору АР3- CH_3OH значение массовой концентрации метанола, мг/см^3 ;

V_4 – объем раствора АР2- CH_3OH , отобраный пипеткой, см^3 ;

Δ_{V4} – предельное значение возможного отклонения объема V_4 от номинального значения, см^3 .

Д.28.6.7. Погрешность приготовления аттестованного раствора АР1- CH_3OH равна

$$\Delta_1 = 10,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{1,26}\right)^2} = 0,16 \text{ мг/см}^3.$$

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР2- CH_3OH равна

$$\Delta_2 = 0,500 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,16}{10,0}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5}\right)^2} = 0,0081 \text{ мг/см}^3.$$

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР3- CH_3OH равна

$$\Delta_3 = 0,0500 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0081}{0,500}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2} = 0,0009 \text{ мг/см}^3.$$

Д.28.7. Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях. Оператор должен быть проинструктирован о специфических мерах безопасности при работе с метанолом.

Д.28.8. Требования к квалификации операторов

См. Д.6.8.

Д.28.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием номера аттестованного раствора, массовой концентрации метанола в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

Д.28.10. Условия хранения

Д.28.10.1. Аттестованный раствор $AP1-CH_3OH$ хранят в плотно закрытой посуде в холодильнике в течение 6 месяцев.

Д.28.10.2. Аттестованный раствор $AP2-CH_3OH$ хранят в плотно закрытой посуде в холодильнике в течение месяца.

Д.28.10.3. Аттестованный раствор $AP3-CH_3OH$ хранят в плотно закрытой посуде в холодильнике не более 5 дней.

Д.29. Методика приготовления аттестованных растворов формальдегида $AP1-ФОРМ$, $AP2-ФОРМ$, $AP3-ФОРМ$ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации формальдегида фотометрическим методом

Д.29.1. Назначение и область применения

Методика предназначена для руководства при приготовлении аттестованных растворов, используемых для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации формальдегида фотометрическим методом в природных и очищенных сточных водах.

Д.29.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Д.27.

Таблица Д.27

Метрологические характеристики аттестованных растворов формальдегида

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	АР1-ФОРМ	АР2-ФОРМ	АР3-ФОРМ
Аттестованное значение массовой концентрации формальдегида, мг/см ³	4,00	0,100	0,0050
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации формальдегида (P = 0,95), мг/см ³	0,093	0,0031	0,00016

Д.29.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Д.29.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Д.29.3.2. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Д.29.3.3. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 3 шт.; 500 см³ – 1 шт.

Д.29.3.4. Бюретка 2-го класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью 25 см³ – 1 шт.

Д.29.3.5. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 2 шт.; 2 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 4 шт.; 10 см³ – 1 шт.

Д.29.3.6. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 20 см³ – 1 шт.

Д.29.3.7. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

Д.29.3.8. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

Д.29.3.9. Колбы конические Кн исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 см³ – 2 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

Д.29.3.10. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 4 шт.

Д.29.3.11. Шпатели.

- Д.29.3.12. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.
Д.29.3.13. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.
Д.29.3.14. Йод кристаллический по ГОСТ 4159-79.
Д.29.3.15. Натрий серноватистокислый 5-водный (тиосульфат натрия пентагидрат) по ГОСТ 27068-86, ч.д.а.
Д.29.3.16. Калий двуххромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч.
Д.29.3.17. Калий гидроокись (гидроксид калия) по ГОСТ 24363-80, ч.д.а., или натрий гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.
Д.29.3.18. Крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76.
Д.29.3.19. Калий йодистый (йодид калия) по ГОСТ 4232-74, ч.д.а.
Д.29.3.20. Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

Д.29.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

- Д.29.4.1. Формалин технический по ГОСТ 1625-89.
Д.29.4.2. Калий гидроокись (гидроксид калия) по ГОСТ 24363-80, ч.д.а., или натрий гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.
Д.29.4.3. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Д.29.5. Процедура приготовления вспомогательных растворов

Д.29.5.1. Раствор дихромата калия с молярной концентрацией 0,1000 моль/дм³ КВЭ

Взвешивают 2,4515 г дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$), предварительно высушенного в течение 2 ч при 105 °С, количественно переносят его в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в дистиллированной воде, доводят до метки и перемешивают. Хранят в плотно закрытой тёмной склянке не более 6 мес.

Д.29.5.2. Раствор тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ КВЭ

Растворяют 12,4 г тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) в 500 см³ дистиллированной воды, которую предварительно кипятят в течение 1,5 ч и охлаждают до комнатной температуры. Для консервации добавляют 2 см³ хлороформа. Раствор используют не ранее, чем через

5 дней после приготовления. Раствор хранят в склянке из темного стекла несколько месяцев.

Точную концентрацию тиосульфата натрия определяют в соответствии с Д.29.5.7 не реже 1 раза в месяц.

Д.29.5.3. Раствор йода с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ КВЭ

В 25-30 см³ дистиллированной воды растворяют 25 г йодида калия, добавляют 6,5 г кристаллического йода; после его растворения приливают еще 470 см³ дистиллированной воды и перемешивают. Точную концентрацию раствора йода устанавливают так, как описано в Д.29.5.8.

Раствор хранят в склянке из темного стекла. Концентрацию раствора проверяют не реже 1 раза в месяц.

Д.29.5.4. Раствор соляной кислоты, 2:1

К 170 см³ дистиллированной воды добавляют 340 см³ концентрированной соляной кислоты и перемешивают.

Д.29.5.5. Раствор крахмала, 0,5 %-ный

В 20 см³ холодной дистиллированной воды растворяют 0,1 г растворимого крахмала и нагревают до кипения. Хранят не более 10 сут.

Д.29.5.6. Раствор гидроксида калия или натрия, 2 моль/дм³

В 100 см³ дистиллированной воды растворяют 11,2 г гидроксида калия или 8,0 г гидроксида натрия. Хранят в полиэтиленовой посуде.

Д.29.5.7. Установление точной концентрации раствора тиосульфата натрия

В коническую колбу вместимостью 250 см³ наливают 70-80 см³ дистиллированной воды, добавляют пипеткой 10 см³ раствора дихромата калия с концентрацией 0,1000 моль/дм³ КВЭ, всыпают 1 г сухого йодида калия и добавляют 10 см³ раствора соляной кислоты (2:1). Колбу закрывают пробкой и ставят в темное место. Через 5 мин титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия до бледно-жёлтой окраски. Затем добавляют 1 см³ раствора крахмала и продолжают титрование по каплям до обесцвечивания раствора. Определение повторяют и при отсутствии расхождения в объёмах титранта более 0,05 см³ за результат определения берут среднее арифметическое. В противном случае повторяют титрование до получения результатов,

отличающихся не более, чем на $0,05 \text{ см}^3$. Молярную концентрацию раствора тиосульфата натрия C_T , моль/дм³ КВЭ, находят по формуле

$$C_T = \frac{C_d \cdot V_d}{V_T}, \quad (\text{Д.150})$$

где C_d – молярная концентрация раствора дихромата калия, моль/дм³ КВЭ;

V_d – объём раствора дихромата калия, см³;

V_T – объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см³.

Д.29.5.8. Установление точной концентрации раствора йода

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 наливают $60-70 \text{ см}^3$ дистиллированной воды, добавляют пипеткой 20 см^3 раствора йода, 10 см^3 раствора соляной кислоты и титруют тиосульфатом натрия до бледно-жёлтой окраски. Затем добавляют 1 см^3 раствора крахмала и титруют по каплям до обесцвечивания раствора. Титрование повторяют ещё 1-2 раза и при отсутствии расхождения в объёмах раствора тиосульфата натрия более $0,05 \text{ см}^3$ за результат принимают среднюю величину. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на $0,05 \text{ см}^3$. Молярную концентрацию раствора йода $C_{\text{и}}$, моль/дм³ КВЭ, находят по формуле

$$C_{\text{и}} = \frac{C_T \cdot V_T}{V_{\text{и}}}, \quad (\text{Д.151})$$

где C_T – концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³ КВЭ;

V_T – объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см³;

$V_{\text{и}}$ – объём раствора йода, см³.

Д.29.6. Расчет погрешности приготовления вспомогательных растворов

Д.29.6.1. Расчет погрешности Δ_d , моль/дм³, приготовления раствора дихромата калия с молярной концентрацией $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ КВЭ проводят по формуле

$$\Delta_d = C_d \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2}, \quad (\text{Д.152})$$

где C_d – приписанное раствору значение молярной концентрации дихромата калия, моль/дм³ КВЭ;

Δ_{μ} – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества ($K_2Cr_2O_7$), приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески дихромата калия, г;

Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, cm^3 ;

V_1 – вместимость мерной колбы, cm^3 .

Погрешность приготовления раствора дихромата калия с молярной концентрацией 0,1000 моль/дм³ КВЭ равна

$$\Delta_d = 0,1 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{2,4515}\right)^2 + \left(\frac{0,40}{500}\right)^2} = 0,00013 \text{ моль/дм}^3.$$

Д.29.6.2. Расчет погрешности Δ_T , моль/дм³, приготовления раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ КВЭ проводят по формуле

$$\Delta_T = C_T \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_d}{C_d}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V3}}{V_3}\right)^2}, \quad (\text{Д.153})$$

где C_T – приписанное раствору значение молярной концентрации тиосульфата натрия, моль/дм³ КВЭ;

Δ_d – предел возможных значений погрешности приготовления раствора дихромата калия с молярной концентрацией 0,1000 моль/дм³ КВЭ;

C_d – приписанное раствору значение молярной концентрации дихромата калия, моль/дм³ КВЭ;

Δ_{V2} – предельное значение возможного отклонения объема V_2 от номинального значения, cm^3 ;

V_2 – объем раствора дихромата калия, отобранный пипеткой, cm^3 ;

Δ_{V3} – предельное значение возможного отклонения объема V_3 от номинального значения, cm^3 ;

V_3 – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, cm^3 .

Погрешность приготовления раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ КВЭ равна

$$\Delta_{\text{т}} = 0,1 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,00013}{0,1}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{10}\right)^2} = 0,0011 \text{ моль/дм}^3.$$

Д.29.6.3. Расчет погрешности $\Delta_{\text{и}}$, моль/дм³, приготовления раствора йода с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ КВЭ проводят по формуле

$$\Delta_{\text{и}} = C_{\text{и}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\text{т}}}{C_{\text{т}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\text{V4}}}{V_4}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\text{V5}}}{V_5}\right)^2}, \quad (\text{Д.154})$$

где $C_{\text{и}}$ – приписанное раствору значение молярной концентрации йода, моль/дм³ КВЭ;

$\Delta_{\text{т}}$ – предел возможных значений погрешности приготовления раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ КВЭ;

$C_{\text{т}}$ – приписанное раствору значение молярной концентрации тиосульфата натрия, моль/дм³ КВЭ;

Δ_{V4} – предельное значение возможного отклонения объема V_4 от номинального значения, см³;

V_4 – объем раствора йода, отобраный пипеткой, см³;

Δ_{V5} – предельное значение возможного отклонения объема V_5 от номинального значения, см³;

V_5 – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование раствора йода, см³.

Погрешность приготовления раствора йода с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ КВЭ равна

$$\Delta_{\text{и}} = 0,1 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0011}{0,1}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{20}\right)^2} = 0,0012 \text{ моль/дм}^3$$

Д.29.7. Процедура приготовления аттестованных растворов

Д.29.7.1. Приготовление аттестованного раствора АР1-ФОРМ

В мерную колбу вместимостью 100 см³ последовательно приливают пипеткой 2,5 см³ раствора гидроксида калия или натрия, 2,5 см³ дистиллированной воды и 1,0 см³ 40 %-ного раствора формалина. Полученный раствор перемешивают и выдерживают в течение 5 мин, после чего доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и вновь перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию формальдегида 4,00 мг/см³.

Для определения точной концентрации формальдегида 5,0 см³ полученного раствора отбирают пипеткой с одной отметкой в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 250 см³, прибавляют 20 см³ раствора йода и 10 см³ раствора гидроксида калия или натрия. Колбу закрывают пробкой и оставляют стоять 15 мин в темном месте. Затем прибавляют 5 см³ раствора соляной кислоты (2:1) и после перемешивания раствор оставляют стоять еще 10 мин в темном месте. Затем избыток йода титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски, добавляют 1 см³ раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора. Определение повторяют ещё 1-2 раза и при отсутствии расхождения в объёмах раствора тиосульфата натрия более 0,1 см³ за результат принимают среднюю величину.

Аттестованное значение массовой концентрации формальдегида $C_{\text{ф}}$, мг/см³, в растворе АР1-ФОРМ рассчитывают по формуле

$$C_{\text{ф}} = \frac{(C_{\text{и}} \cdot V_{\text{и}} - C_{\text{т}} \cdot V_{\text{т}}) \cdot 15,01}{V_{\text{ф}}}, \quad (\text{Д.155})$$

где $C_{\text{и}}$ – молярная концентрация раствора йода, моль/дм³ КВЭ;

$V_{\text{и}}$ – объем добавленного раствора йода, см³;

$C_{\text{т}}$ – молярная концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³ КВЭ;

$V_{\text{т}}$ – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование избытка раствора йода, см³;

$V_{\text{ф}}$ – объем раствора формальдегида, см³.

Аттестованное значение массовой концентрации раствора АР1-ФОРМ устанавливают перед использованием для приготовления аттестованных растворов АР2-ФОРМ и АР3-ФОРМ.

Д.29.7.2. Приготовление аттестованного раствора АР2-ФОРМ

Объем аттестованного раствора АР1-ФОРМ, $V_{\text{ф1}}$, см³, который необходимо взять для получения 100 см³ аттестованного раствора АР2-ФОРМ с массовой концентрацией формальдегида 0,100 мг/см³, рассчитывают по формуле

$$V_{\text{ф1}} = \frac{0,100 \cdot 100}{C_{\text{ф}}}, \quad (\text{Д.156})$$

где $C_{\text{ф}}$ – аттестованное значение массовой концентрации формальдегида в растворе АР1-ФОРМ, мг/см³.

Рассчитанный объем аттестованного раствора АР1-ФОРМ помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию формальдегида 0,100 мг/см³.

Д.29.7.3. Приготовление аттестованного раствора АРЗ-ФОРМ

Пипеткой с одной отметкой отбирают 5,0 см³ аттестованного раствора АР2-ФОРМ, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию формальдегида 0,0050 мг/см³.

Д.29.8. Расчет погрешности приготовления аттестованных растворов

Д.29.8.1. Расчет погрешности Δ_1 , мг/см³, приготовления раствора АР1-ФОРМ, проводят по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_T}{C_T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{и}}{C_{и}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V6}}{V_6}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V7}}{V_7}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V8}}{V_8}\right)^2}, \quad (\text{Д.157})$$

где C_1 – приписанное раствору АР1-ФОРМ значение массовой концентрации формальдегида, мг/см³;

Δ_{V6} – предельное значение возможного отклонения объема V_6 от номинального значения, см³;

V_6 – объем раствора АР1-ФОРМ, отобраный пипеткой, см³;

Δ_{V7} – предельное значение возможного отклонения объема V_7 от номинального значения, см³;

V_7 – объем раствора йода, отобраный пипеткой, см³;

Δ_{V8} – предельное значение возможного отклонения объема V_8 от номинального значения, см³;

V_8 – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование избытка йода, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР1-ФОРМ равна

$$\Delta_1 = 4,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0011}{0,1}\right)^2 + \left(\frac{0,0012}{0,1}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{6,7}\right)^2} = 0,093 \text{ мг/см}^3.$$

Д.29.8.2. Расчет погрешности Δ_2 , мг/см³, приготовления раствора АР2-ФОРМ проводят по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V8}}{V_8}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V9}}{V_9}\right)^2}, \quad (\text{Д.158})$$

где C_2 – приписанное раствору АР2-ФОРМ значение массовой концентрации формальдегида, мг/см³;

Δ_{V8} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V_8 – номинальная вместимость мерной колбы, см³;

Δ_{V9} – предельное значение возможного отклонения объема V_9 от номинального значения, см³;

V_9 – объем раствора АР1-ФОРМ, отобраный пипеткой, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР2-ФОРМ равна

$$\Delta_2 = 0,100 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,093}{4,00}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{2,5}\right)^2} = 0,0031 \text{ мг/см}^3.$$

Д.29.8.3. Расчет погрешности Δ_3 , мг/см³, приготовления раствора АР3-ФОРМ, производится по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V8}}{V_8}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V10}}{V_{10}}\right)^2}, \quad (\text{Д.159})$$

где C_3 – приписанное раствору АР3-ФОРМ значение массовой концентрации формальдегида, мг/см³;

V_{10} – объем раствора АР2-ФОРМ, отобраный пипеткой, см³;

Δ_{V10} – предельное значение возможного отклонения объема V_{10} от номинального значения, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР3-ФОРМ равна

$$\Delta_3 = 0,0050 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0031}{0,100}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5}\right)^2} = 0,00016 \text{ мг/см}^3.$$

Д.29.9. Требования безопасности

См. Д.1.7.

Д.29.10. Требования к квалификации операторов

См. Д.6.8.

Д.29.11. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, массовой концентрации формальдегида в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

Д.29.12. Условия хранения

Д.29.12.1. Аттестованный раствор АР1-ФОРМ хранят в плотно закрытой посуде в холодильнике не более 1 мес.

Д.29.12.2. Аттестованный раствор АР2-ФОРМ хранят в плотно закрытой посуде в холодильнике в течение 5 сут.

Д.29.12.3. Аттестованный раствор АР3-ФОРМ используют в течение рабочего дня.

Приложение Е **Пересчет значений рNa в массовую концентрацию натрия**

рNa	X, мг/дм ³	рNa	X, мг/дм ³	рNa	X, мг/дм ³	рNa	X, мг/дм ³
3,00	23,0	3,26	12,6	3,51	7,10	3,76	4,00
3,01	22,5	3,27	12,3	3,52	6,94	3,77	3,90
3,02	22,0	3,28	12,1	3,53	6,78	3,78	3,82
3,03	21,5	3,29	11,8	3,54	6,63	3,79	3,73
3,04	21,0	3,30	11,5	3,55	6,48	3,80	3,64
3,05	20,5	3,31	11,3	3,56	6,33	3,81	3,56
3,06	20,0	3,32	11,0	3,57	6,19	3,82	3,48
3,07	19,6	3,33	10,7	3,58	6,05	3,83	3,40
3,08	19,1	3,34	10,5	3,59	5,91	3,84	3,32
3,09	18,7	3,35	10,3	3,60	5,77	3,85	3,25
3,10	18,3	3,36	10,0	3,61	5,64	3,86	3,17
3,11	17,8	3,37	9,81	3,62	5,51	3,87	3,10
3,12	17,4	3,38	9,58	3,63	5,39	3,88	3,03
3,13	17,0	3,39	9,37	3,64	5,27	3,89	2,96
3,14	16,7	3,40	9,15	3,65	5,15	3,90	2,89
3,15	16,3	3,41	8,94	3,66	5,03	3,91	2,83
3,16	15,9	3,42	8,74	3,67	4,92	3,92	2,76
3,17	15,5	3,43	8,54	3,68	4,80	3,93	2,70
3,18	15,2	3,44	8,35	3,69	4,69	3,94	2,64
3,19	14,8	3,45	8,16	3,70	4,59	3,95	2,58
3,20	14,5	3,46	7,97	3,71	4,48	3,96	2,52
3,21	14,2	3,47	7,79	3,72	4,38	3,97	2,46
3,22	13,9	3,48	7,61	3,73	4,28	3,98	2,41
3,23	13,5	3,49	7,44	3,74	4,18	3,99	2,35
3,24	13,2	3,50	7,27	3,75	4,09	4,00	2,30
3,25	12,9						

Приложение Ж

Приготовление реактивов для устранения цветности

Ж.1. Приготовление суспензии гидроксида алюминия

В стакан вместимостью 1 дм³ помещают 500 см³ дистиллированной воды и растворяют в ней 44 г сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ или 63 г алюмокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Нагревают раствор примерно до 60 °С и при постоянном перемешивании медленно прибавляют 20 см³ (при использовании сульфата алюминия) или 28 см³ (при использовании квасцов) аммиака водного. Дают смеси отстояться в течение 1 ч, а затем промывают несколько раз дистиллированной водой, декантируя жидкость над осадком. Последняя промывная вода не должна давать положительной реакции на сульфаты (проба с раствором хлорида бария). Для приготовления раствора хлорида бария в 80 см³ дистиллированной воды растворяют 10 г хлорида бария, прибавляют 10 см³ концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Для проведения пробы на сульфаты к 5 см³ промывной воды приливают 0,5 см³ раствора хлорида бария. Помутнение свидетельствует о присутствии сульфатов в промывной воде.

Если суспензия будет использоваться при определении хлоридов, последняя промывная вода не должна давать положительной реакции на хлориды (проба с 10 %-ным раствором нитрата серебра).

Примечание – суспензию, используемую при определении калия, допускается готовить только из сульфата алюминия.

Ж.2. Подготовка активного угля

Порцию активного угля, достаточную для заполнения колонки, помещают в термостойкую коническую колбу, добавляют 100-150 см³ раствора соляной кислоты 4 моль/дм³ и кипятят 2-3 ч, накрыв колбу часовым стеклом. Если раствор кислоты окрашивается, повторяют операцию до тех пор, пока он не останется бесцветным. Уголь отмывают дистиллированной водой до значения рН, соответствующего рН дистиллированной воды по универсальной индикаторной бумаге, до-

бавляют 100-150 см³ раствора гидроксида натрия 1 моль/дм³ и выдерживают 8-10 ч. Если появляется окраска, операцию повторяют.

Очищенный уголь отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге. Хранят в склянке с дистиллированной водой.

После пропускания каждой пробы воды уголь в колонке регенерируют промыванием 0,4 %-ным раствором гидроксида натрия до исчезновения окраски последнего, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Приложение И

Пересчет значений рК в массовую концентрацию калия

рК	X, мг/дм ³	рК	X, мг/дм ³	рК	X, мг/дм ³	рК	X, мг/дм ³	рК	X, мг/дм ³
3,00	39,1	3,41	15,2	3,81	6,06	4,21	2,41	4,61	0,96
3,01	38,2	3,42	14,9	3,82	5,92	4,22	2,36	4,62	0,94
3,02	37,3	3,43	14,5	3,83	5,78	4,23	2,30	4,63	0,92
3,03	36,5	3,44	14,2	3,84	5,65	4,24	2,25	4,64	0,90
3,04	35,7	3,45	13,9	3,85	5,52	4,25	2,20	4,65	0,88
3,05	34,8	3,46	13,6	3,86	5,40	4,26	2,15	4,66	0,86
3,06	34,1	3,47	13,2	3,87	5,27	4,27	2,10	4,67	0,84
3,07	33,3	3,48	12,9	3,88	5,15	4,28	2,05	4,68	0,82
3,08	32,5	3,49	12,6	3,89	5,04	4,29	2,01	4,69	0,80
3,09	31,8	3,50	12,4	3,90	4,92	4,30	1,96	4,70	0,78
3,10	31,1	3,51	12,1	3,91	4,81	4,31	1,92	4,71	0,76
3,11	30,4	3,52	11,8	3,92	4,70	4,32	1,87	4,72	0,74
3,12	29,7	3,53	11,5	3,93	4,59	4,33	1,83	4,73	0,73
3,13	28,9	3,54	11,3	3,94	4,48	4,34	1,79	4,74	0,71
3,14	28,3	3,55	11,0	3,95	4,39	4,35	1,75	4,75	0,70
3,15	27,7	3,56	10,8	3,96	4,29	4,36	1,71	4,76	0,68
3,16	27,1	3,57	10,5	3,97	4,19	4,37	1,67	4,77	0,66
3,17	26,4	3,58	10,3	3,98	4,09	4,38	1,63	4,78	0,65
3,18	25,8	3,59	10,1	3,99	4,00	4,39	1,59	4,79	0,63
3,19	25,2	3,60	9,82	4,00	3,91	4,40	1,56	4,80	0,62
3,20	24,7	3,61	9,60	4,01	3,82	4,41	1,52	4,81	0,61
3,21	24,1	3,62	9,38	4,02	3,73	4,42	1,49	4,82	0,59
3,22	23,6	3,63	9,17	4,03	3,65	4,43	1,45	4,83	0,58
3,23	23,0	3,64	8,96	4,04	3,57	4,44	1,42	4,84	0,56
3,24	22,5	3,65	8,75	4,05	3,48	4,45	1,39	4,85	0,55
3,25	22,0	3,66	8,55	4,06	3,41	4,46	1,36	4,86	0,54
3,26	21,5	3,67	8,36	4,07	3,33	4,47	1,32	4,87	0,53
3,27	21,0	3,68	8,17	4,08	3,25	4,48	1,29	4,88	0,52
3,28	20,5	3,69	7,98	4,09	3,18	4,49	1,26	4,89	0,50
3,29	20,1	3,70	7,80	4,10	3,11	4,50	1,24	4,90	0,49
3,30	19,6	3,71	7,62	4,11	3,04	4,51	1,21	4,91	0,48
3,31	19,2	3,72	7,45	4,12	2,97	4,52	1,18	4,92	0,47
3,32	18,7	3,73	7,28	4,13	2,89	4,53	1,15	4,93	0,46
3,33	18,3	3,74	7,12	4,14	2,83	4,54	1,13	4,94	0,45
3,34	17,9	3,75	6,95	4,15	2,77	4,55	1,10	4,95	0,44
3,35	17,5	3,76	6,79	4,16	2,71	4,56	1,08	4,96	0,43
3,36	17,1	3,77	6,64	4,17	2,64	4,57	1,05	4,97	0,42
3,37	16,7	3,78	6,49	4,18	2,58	4,58	1,03	4,98	0,41
3,38	16,3	3,79	6,34	4,19	2,52	4,59	1,01	4,99	0,40
3,39	15,9	3,80	6,20	4,20	2,47	4,60	0,98	5,00	0,39
3,40	15,6								

Приложение К

Расчет массовой концентрации магния

Массовую концентрацию магния в анализируемой пробе воды рассчитывают по найденной величине общей жесткости и известной массовой концентрации кальция. Обычно используется массовая концентрация кальция, найденная титриметрическим методом с трилоном Б согласно РД 52.24.403, но могут использоваться и результаты, полученные с помощью других методик.

Расчет массовой концентрации магния X_{Mg} , мг/дм³, выполняют по формуле

$$X_{\text{Mg}} = 12,15 \cdot \left(X_{\text{H}} - \frac{X_{\text{Ca}}}{20,04} \right), \quad (\text{K.1})$$

где 12,15 – масса миллимоля КВЭ магния, мг/ммоль;

X_{H} – величина общей жесткости, ммоль/дм³;

X_{Ca} – массовая концентрация кальция, мг/дм³;

20,04 – масса миллимоля КВЭ кальция, мг/ммоль.

Результат расчета массовой концентрации магния в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X_{\text{Mg}} \pm \Delta_{\text{Mg}}, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (\text{K.2})$$

где $\pm \Delta_{\text{Mg}}$ – границы характеристики погрешности расчета данной массовой концентрации магния, мг/дм³.

Значение Δ_{Mg} рассчитывают по формуле

$$\Delta_{\text{Mg}} = X_{\text{Mg}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\text{H}}}{X_{\text{H}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\text{Ca}}}{X_{\text{Ca}}} \right)^2}, \quad (\text{K.3})$$

где Δ_{H} – значение характеристики погрешности, соответствующее величине общей жесткости X_{H} , ммоль/дм³;

Δ_{Ca} – значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации кальция X_{Ca} , мг/дм³.

Приложение Л

Перекристаллизация реактивов

Л.1. Перекристаллизация буры

В 200 см³ дистиллированной воды растворяют при нагревании не выше 60 °С 41-42 г буры. Теплый раствор быстро фильтруют через складчатый бумажный фильтр "белая лента" в чистый стакан. Фильтрат охлаждают при перемешивании до комнатной температуры, а затем в воде со льдом. Выпавшие кристаллы отсасывают в воронке с пористой пластиной или в воронке Бюхнера и сушат на воздухе в чашке, накрытой бумажным фильтром, периодически перемешивая палочкой, в течение 2-3 дней. После этого растирают буру в ступке до однородного состояния. Высушенная бура не должна прилипать к сухой стеклянной палочке. Хранят препарат в бюксе, помещенном в эксикатор, над бромидом натрия, смоченным небольшим количеством воды. В таких условиях препарат сохраняет кристаллизационную воду и строго соответствует формуле $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Л.2. Перекристаллизация персульфата аммония

В 100 см³ дистиллированной воды (при необходимости очищенной в соответствии с 7.5.9.1.1) растворяют при нагревании до 40-45 °С 100 г персульфата аммония. Раствор быстро фильтруют через складчатый бумажный фильтр "белая лента" в термостойкий стакан вместимостью 250 см³ и охлаждают в бане со льдом, перемешивая раствор палочкой. Стеклянный пористый фильтр 100-160 пор промывают под вакуумом раствором соляной кислоты (1:1) и дистиллированной водой (очищенной дистиллированной водой), отфильтровывают через него под вакуумом выпавшие кристаллы персульфата аммония и промывают их 10-20 см³ охлажденной воды. Сушат персульфат аммония в темном месте при комнатной температуре. Фильтрат можно использовать для перекристаллизации еще одной порции персульфата аммония (около 50 г).

Высушенный препарат хранят в плотно закрытой склянке в эксикаторе при комнатной температуре в течение 6 мес.

Л.3. Перекристаллизация персульфата калия

В 350 см³ нагретой до температуры 65 °С деионированной воды растворяют при перемешивании 70 г соли персульфата калия. При необходимости быстро фильтруют через неплотный обеззоленный бумажный фильтр. Охлаждают в бане со льдом. Выпавшие кристаллы фильтруют через стеклянный фильтр под вакуумом, промывая несколько раз небольшими порциями охлажденной деионированной воды, и высушивают в вакуум-эксикаторе или обычном эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Хранят высушенный препарат в плотно закрытой склянке из темного стекла.

Перекристаллизацию персульфата калия повторяют, если оптическая плотность холостого опыта (без добавления деионированной воды) не находится в пределах 0,03-0,05 при определении общего азота фотометрическим методом и 0,09-0,15 при УФ-спектрофотометрическом определении.

Л.4. Перекристаллизация дихромата калия

100 г дихромата калия растворяют в 150 см³ кипящей дистиллированной воды при энергичном перемешивании и охлаждают в бане с холодной водой. Выпавшие кристаллы фильтруют под вакуумом через стеклянный фильтр с пористой стеклянной пластиной, предварительно промытый раствором азотной кислоты (1:1) и отмытый дистиллированной водой, и промывают дважды небольшими порциями охлажденной дистиллированной воды. Сушат в сушильном шкафу при 100-105°С в течение 3 ч.

Для более тщательной очистки дихромата калия перекристаллизацию рекомендуется проводить дважды.

Перекристаллизованный препарат хранить в герметично закрытой темной склянке не более 6 мес. Повышение значения холостого опыта при определении ртути свидетельствует о необходимости повторной перекристаллизации дихромата калия.

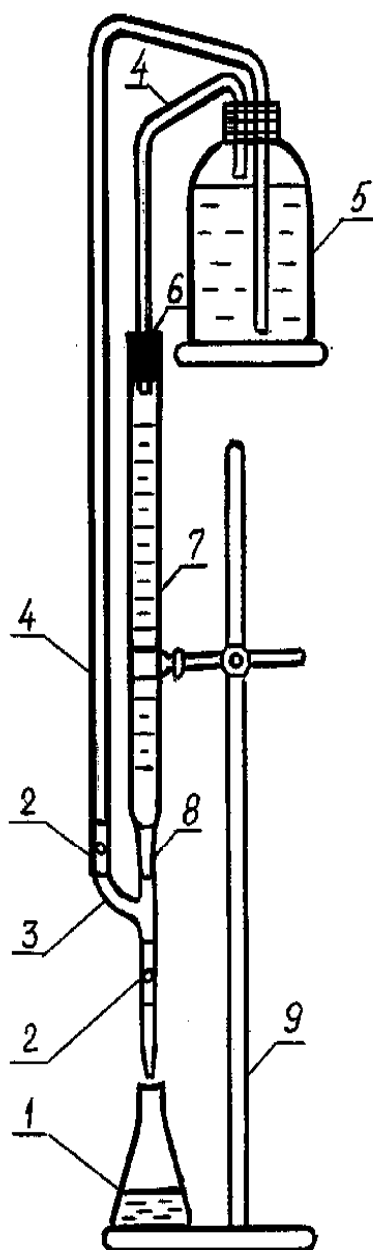
Л.5. Перекристаллизация перманганата калия

В 320 см³ дистиллированной воды, нагретой до температуры 80°С, растворяют при перемешивании 100 г перманганата калия. Рас-

твор быстро фильтруют через стеклянный фильтр с пористой стеклянной пластиной под вакуумом и охлаждают в бане с холодной водой при непрерывном перемешивании. Выпавшие кристаллы фильтруют под вакуумом через стеклянный фильтр, предварительно промытый раствором азотной кислоты (1:1) и дистиллированной водой. Кристаллы на фильтре промывают дважды небольшими порциями охлажденной дистиллированной воды. Сушат в сушильном шкафу при 80-100°C.

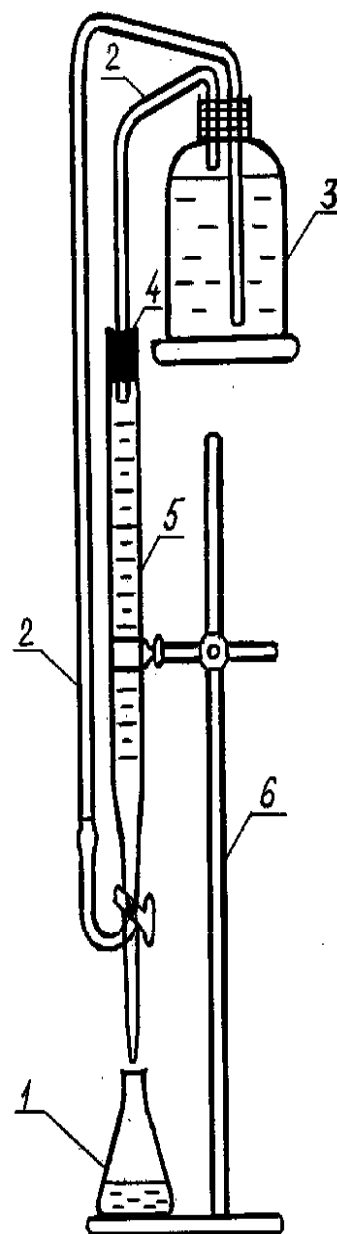
Приложение М

Рекомендуемая схема соединения бюреток с раствором буры



1 – колба с титруемой пробой; 2 – резиновые трубки с зажимом (стеклянным шариком); 3 – тройник; 4 – соединительные трубки (стеклянные, полипропиленовые, тефлоновые); 5 – раствор буры; 6 – резиновая пробка; 7 – бюретка исполнения 3; 8 – соединительная резиновая трубка; 9 – штатив

Рисунок М.1. Соединение бюретки исполнения 3 с раствором буры



1 – колба с титруемой пробой; 2 – соединительные трубки (стеклянные, полипропиленовые, тефлоновые); 3 – раствор буры; 4 – резиновая пробка; 5 – бюретка исполнения 4; 6 – штатив

Рисунок М.2. Соединение бюретки исполнения 4 с раствором буры

Приложение Н

Предварительная оценка концентрации ионов в неизвестной пробе воды

Н.1. Предварительная оценка концентрации сульфатов

В пробирку приливают 5 см³ анализируемой воды, добавляют 2 капли раствора соляной кислоты 1:1, 0,5 см³ 10 %-ного раствора хлорида бария и перемешивают. По характеру появляющейся мути (осадка) оценивают ориентировочную концентрацию сульфатов в соответствии с таблицей Н.1.

Таблица Н.1

Ориентировочная оценка концентрации сульфатов в пробе воды

Характер мути (осадка)	Отсутствие мути	Слабая муть, появляющаяся через несколько минут	Слабая муть, появляющаяся сразу	Явно выраженная муть	Сильная муть, не оседающая в течение 10 мин	Сильная муть, через 5-15 минут начинается оседание осадка
Концентрация сульфатов, мг/дм ³	Менее 5	5-10	10-30	30-100	100-500	Более 500

Если при выполнении ориентировочной оценки появляется сильная муть, для уточнения концентрации повторяют процедуру с пробой, разбавленной в 10-20 раз.

Н.2. Предварительная оценка концентрации хлоридов

В пробирку приливают 5 см³ анализируемой воды, добавляют 2 капли раствора азотной кислоты 0,5 моль/дм³ и 3 капли 10 %-ного раствора нитрата серебра. По характеру появляющейся мути (осадка) оценивают ориентировочную концентрацию хлоридов в соответствии с таблицей Н.2.

Если при предварительной оценке получена концентрация свыше 250 мг/дм³, для уточнения повторяют оценку с пробой, разбавленной в 10-20 раз.

Таблица Н.2

Предварительная оценка содержания хлоридов в неизвестной пробе воды

Характер помутнения пробы	Ориентировочная концентрация хлоридов, мг/дм ³
Слабая муть	От 1 до 10 включ.
Сильная муть	Св. 10 до 50 включ.
Плавающие хлопья	Св. 50 до 100 включ.
Оседающие хлопья	Св. 100 до 250 включ.
Белый объемистый осадок	Свыше 250

Приложение П

Подготовка и регенерация ионитов и получение деионированной воды

П.1. Подготовка и регенерация катионита в H^+ -форме

От 80 до 100 г свежего, не использовавшегося ранее, катионита замачивают на 1-2 сут в насыщенном растворе хлорида натрия (70 г хлорида натрия растворяют в 200 см³ дистиллированной воды). Затем сливают раствор хлорида натрия, промывают катионит 2-3 раза дистиллированной водой декантацией и на сутки заливают его раствором соляной кислоты 4 моль/дм³. Окрасившийся раствор соляной кислоты сливают и снова повторяют обработку катионита этим же раствором соляной кислоты до тех пор, пока он перестанет окрашиваться в желтый цвет.

Промывают катионит 2-3 раза дистиллированной водой, помещают его в фильтрующую воронку с пористой пластиной (или воронку Бюхнера), соединенную с колбой Бунзена, либо переносят непосредственно в колонку вместе с водой так, чтобы не образовалось воздушных пузырьков. Предварительно в колонку приливают немного дистиллированной воды. Избыток воды при заполнении колонки периодически сливают через кран. Последовательно промывают катионит раствором гидроксида натрия, 1 моль/дм³, дистиллированной водой, раствором соляной кислоты, 1 моль/дм³, и снова водой. Объем жидкости при каждой обработке должен составлять около 100 см³. Промывание катионита дистиллированной водой в воронке осуществляют под небольшим разрежением.

Проводят 8-10 циклов обработки катионита. Заканчивают обработку смолы раствором кислоты. После последней обработки кислотой катионит отмывают дистиллированной водой до рН 6 по универсальной индикаторной бумаге. Хранят катионит под слоем дистиллированной воды в герметично закрытой склянке или колонке.

Отработанный катионит собирают в отдельную склянку и периодически регенерируют. Для этого переносят катионит в стакан, сливают лишнюю воду и обрабатывают катионит раствором соляной кислоты, 4 моль/дм³, (объем его должен примерно в 5 раз превышать объем смолы), встряхивая склянку 8-10 раз в течение 8-10 мин. Раствор соляной кислоты сливают и катионит отмывают декантацией дистиллированной водой до рН 6.

Катионит, находящийся в колонке, можно регенерировать, пропуская через колонку 100 см^3 раствора соляной кислоты, 1 моль/дм^3 , и затем промывая ее дистиллированной водой

Катионит (как сухой, так и влажный) со временем стареет и теряет ионообменные свойства. Для проверки пригодности катионита готовят раствор хлорида натрия с молярной концентрацией $0,010\text{ моль/дм}^3$, для чего взвешивают $0,0585\text{ г}$ хлорида натрия и растворяют его в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 см^3 . Две порции влажного катионита в H^+ -форме массой около 10 г помещают в две конические колбы вместимостью 250 см^3 , одну ополаскивают $20\text{--}30\text{ см}^3$ дистиллированной воды, другую таким же объемом раствора хлорида натрия, $0,010\text{ моль/дм}^3$, затем в каждую колбу помещают, соответственно, $60\text{--}70\text{ см}^3$ дистиллированной воды и раствора хлорида натрия и выдерживают в течение 15 мин , периодически встряхивая колбы. После этого измеряют рН катионированной воды в обеих колбах с помощью рН-метра или универсальной индикаторной бумаги. Если катионит находится в колонке, пропускают через колонку 100 см^3 дистиллированной воды со скоростью $1\text{--}2$ капли в секунду. Первые $50\text{--}60\text{ см}^3$ воды, прошедшей через колонку, отбрасывают, следующую порцию объемом $30\text{--}40\text{ см}^3$ собирают в стакан вместимостью 50 см^3 и измеряют рН катионированной воды. После этого пропускают с той же скоростью приготовленный раствор хлорида натрия, первые $50\text{--}60\text{ см}^3$ раствора, прошедшие через колонку, отбрасывают, а следующую порцию собирают в стакан и также измеряют рН.

За счет замещения ионов натрия в растворе на ионы водорода при выдерживании раствора хлорида натрия с катионитом, рН раствора понижается по сравнению с катионированной дистиллированной водой. Если качество катионита удовлетворительное, разница в величине рН должна составлять около 3 единиц.

П.2. Подготовка и регенерация анионита в OH^- -форме

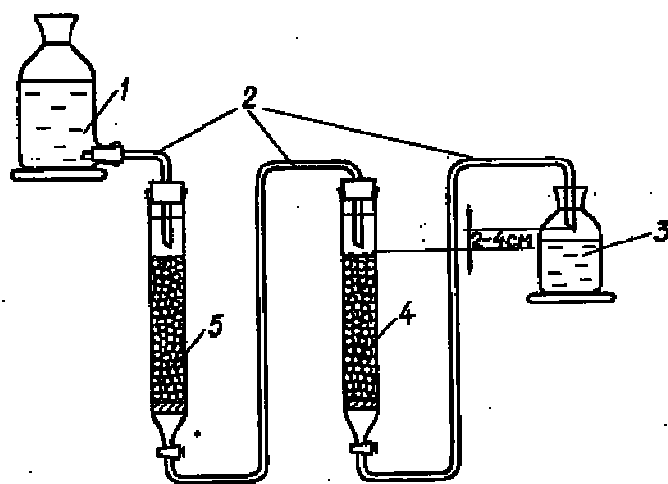
Замачивают $50\text{--}60\text{ г}$ сухого анионита на $1\text{--}2$ суток в насыщенном растворе хлорида натрия в дистиллированной воде (70 г хлорида натрия растворяют в 200 см^3 воды). Затем раствор хлорида натрия сливают, промывают анионит $2\text{--}3$ раза дистиллированной водой и переносят его в колонку вместе с водой так, чтобы не образовалось воздушных пузырьков. Предварительно в колонку приливают немного дистиллированной воды.

Избыток воды при заполнении колонки периодически сливают через кран. После этого смолу "тренируют", пропуская последовательно по 100 см³ раствора гидроксида натрия, дистиллированной воды, раствора соляной кислоты и вновь дистиллированной воды. Скорость пропускания растворов примерно 1-2 капли в секунду. Цикл обработки смолы повторяют 8-10 раз. Заканчивают обработку анионита раствором гидроксида натрия и промывают дистиллированной водой до pH 7 по универсальной бумаге.

Регенерацию анионита осуществляют, пропуская через колонку 100 см³ раствора гидроксида натрия, 1 моль/дм³, и затем промывая ее дистиллированной водой.

Проверку пригодности анионита проверяют с помощью раствора хлорида натрия с молярной концентрацией 0,010 моль/дм³ по процедуре, аналогичной описанной в разделе П.1. За счет замещения ионов хлора в растворе при пропускании через анионит хлорида натрия на гидроксид-ионы, pH раствора повышается по сравнению с анионированной дистиллированной водой. Если качество анионита удовлетворительное, разница в величине pH должна составлять 2,5-3 единицы.

П.3. Получение деионированной воды



1 – склянка с дистиллированной водой; 2 – пластиковые соединительные трубки; 3 – склянка с деионированной водой; 4 – колонка с катионитом; 5 – колонка с анионитом.

Рис. П.1. Схема установки для получения деионированной воды

Для получения деионированной воды собирают установку, схема которой изображена на рисунке П.1.

Дистиллированную воду пропускают через колонку с анионитом, а затем катионитом со скоростью 1-2 капли в секунду.

Качество подготовленной воды, предназначенной для определения общего азота, проверяют по значению оптической плотности холостого опыта, который выполняется с деионированной водой при установлении градуировочной зависимости (не более 0,07-0,10 при опре-

делении общего азота фотометрическим методом и не более 0,15 при определении УФ-спектрофотометрическим методом).

Приложение Р

Пересчет значений рСl в массовую концентрацию хлоридов

рCl	X, мг/дм ³	рCl	X, мг/дм ³	рCl	X, мг/дм ³	рCl	X, мг/дм ³
2,00	354,5	2,38	147,8	2,76	61,6	3,14	25,7
2,01	346,4	2,39	144,4	2,77	60,2	3,15	25,1
2,02	338,5	2,40	141,1	2,78	58,8	3,16	24,5
2,03	330,8	2,41	137,9	2,79	57,5	3,17	24,0
2,04	323,3	2,42	134,8	2,80	56,2	3,18	23,4
2,05	315,9	2,43	131,7	2,81	54,9	3,19	22,9
2,06	308,8	2,44	128,7	2,82	53,7	3,20	22,4
2,07	301,7	2,45	125,8	2,83	52,4	3,21	21,9
2,08	294,9	2,46	122,9	2,84	51,2	3,22	21,4
2,09	288,1	2,47	120,1	2,85	50,1	3,23	20,9
2,10	281,6	2,48	117,4	2,86	48,9	3,24	20,4
2,11	275,2	2,49	114,7	2,87	47,8	3,25	19,9
2,12	268,9	2,50	112,1	2,88	46,7	3,26	19,5
2,13	262,8	2,51	109,6	2,89	45,7	3,27	19,0
2,14	256,8	2,52	107,0	2,90	44,6	3,28	18,6
2,15	251,0	2,53	104,6	2,91	43,6	3,29	18,2
2,16	245,3	2,54	102,2	2,92	42,6	3,30	17,8
2,17	239,7	2,55	99,9	2,93	41,6	3,31	17,4
2,18	234,2	2,56	97,6	2,94	40,7	3,32	17,0
2,19	228,9	2,57	95,4	2,95	39,8	3,33	16,6
2,20	223,7	2,58	93,2	2,96	38,9	3,34	16,2
2,21	218,6	2,59	91,1	2,97	38,0	3,35	15,8
2,22	213,6	2,60	89,0	2,98	37,1	3,36	15,5
2,23	208,7	2,61	87,0	2,99	36,3	3,37	15,1
2,24	204,0	2,62	85,0	3,00	35,4	3,38	14,8
2,25	199,4	2,63	83,1	3,01	34,6	3,39	14,4
2,26	194,8	2,64	81,2	3,02	33,8	3,40	14,1
2,27	190,4	2,65	79,4	3,03	33,1	3,41	13,8
2,28	186,0	2,66	77,6	3,04	32,3	3,42	13,5
2,29	181,8	2,67	75,8	3,05	31,6	3,43	13,2
2,30	177,7	2,68	74,1	3,06	30,9	3,44	12,9
2,31	173,6	2,69	72,4	3,07	30,2	3,45	12,6
2,32	169,7	2,70	70,7	3,08	29,5	3,46	12,3
2,33	165,8	2,71	69,1	3,09	28,8	3,47	12,0
2,34	162,0	2,72	67,5	3,10	28,2	3,48	11,7
2,35	158,3	2,73	66,0	3,11	27,5	3,49	11,5
2,36	154,7	2,74	64,5	3,12	26,9	3,50	11,2
2,37	151,2	2,75	63,0	3,13	26,3		

Приложение С

Очистка и регенерация растворителей

С.1. Очистка и регенерация хлороформа

Для очистки хлороформа его помещают в делительную воронку и промывают равным объемом дистиллированной воды в течение 2 мин. После разделения слоев хлороформ фильтруют через слой ваты или 2-3 бумажных фильтра "белая лента" в перегонную колбу.

Хлороформные экстракты и другие сливы хлороформа, образующиеся в процессе анализа, собирают в отдельную темную склянку с небольшим количеством дистиллированной воды.

Для регенерации слива хлороформа после определения металлов его переносят в делительную воронку, добавляют соляную кислоту (1:1) из расчета 10 см^3 на $0,5\text{ дм}^3$ хлороформа и встряхивают воронку 2 мин. После отстаивания и разделения слоев хлороформ сливают в другую делительную воронку и два-три раза промывают дистиллированной водой из расчета 20 см^3 воды на $0,5\text{ дм}^3$ хлороформа. После разделения слоев хлороформ фильтруют через слой ваты или 2-3 бумажных фильтра "белая лента" в перегонную колбу.

Для регенерации слива хлороформа после определения сульфидов или органических веществ, в том числе нефтепродуктов, его помещают в делительную воронку, добавляют равный объем дистиллированной воды и встряхивают воронку 2 мин. Если анализ проводили с использованием бутилового или изобутилового спирта, хлороформ переносят в другую воронку, вновь добавляют равный объем воды и повторяют промывание. После отстаивания хлороформ фильтруют через слой ваты или 2-3 неплотных бумажных фильтра в перегонную колбу.

Соединяют компоненты установки для перегонки, нагревают колбу на водяной бане и перегоняют хлороформ в стеклянную посуду, отбирая фракцию, кипящую при температуре $60,5\text{--}62\text{ }^{\circ}\text{C}$. Первую порцию отгона, кипящую ниже $60,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, возвращают в слив, а остаток после отгонки утилизируют в соответствии с установленными правилами. При необходимости повторяют перегонку еще раз, при этом первую порцию отгона и остаток после отгонки возвращают в слив.

Хранят перегнаный хлороформ в склянке темного стекла в темном месте. Следует помнить, что под действием солнечного света в безводном хлороформе могут образовываться токсичные продукты окисления, в частности фосген (в присутствии воды фосген быстро гидролизует).

С.2. Очистка и регенерация четыреххлористого углерода

Экстракты и другие сливы четыреххлористого углерода, образующиеся в процессе анализа, собирают в отдельную склянку. Для регенерации 0,5 дм³ слива четыреххлористого углерода переносят в делительную воронку и разрушают дитизоновые комплексы путем встряхивания с 10 см³ раствора соляной кислоты (1:1). Образующийся зеленый раствор дитизона в четыреххлористом углероде дважды промывают дистиллированной водой из расчета 20 см³ на 0,5 дм³. После разделения слоев раствор дитизона в четыреххлористом углероде фильтруют через слой ваты или 2-3 бумажных фильтра "белая лента" в перегонную колбу.

Перегоняют четыреххлористый углерод, отбирая фракцию, кипящую при температуре 76,5-77,0 °С. Первую порцию отгона, кипящую ниже 76,5 °С, возвращают в слив, а остаток после отгонки утилизируют. Повторяют перегонку еще раз, при этом первую порцию отгона и остаток после отгонки возвращают в слив.

В том случае, если при холостом определении оптическая плотность дитизоната цинка, полученного с вновь приобретенным четыреххлористым углеродом, превышает значение 0,4, следует провести очистку растворителя согласно описанной методике.

Для выполнения измерений массовой концентрации цинка в воде можно использовать также сливы четыреххлористого углерода, образующиеся при определении нефтепродуктов. Регенерация этих сливов проводится согласно приведенной выше методике.

С.3. Очистка и осушение этилового спирта

Наиболее простой способ очистки этилового спирта состоит в его перегонке в стеклянной установке с дефлегматором. При перегонке 1 дм³ этилового спирта первую порцию (около 50-100 см³) отбрасывают, отгоняют примерно 800 – 850 см³ спирта для использования, остаток спирта в перегонной колбе также отбрасывают.

Если требуется очистить спирт от альдегидов, его выдерживают в течение нескольких часов над перманганатом калия, затем декантируют в перегонную колбу и перегоняют. Для очистки от слабополярных органических веществ спирт выдерживают с активированным углем, периодически перемешивая, несколько часов, затем фильтруют в перегонную колбу и перегоняют.

Для осушения этилового спирта к нему добавляют оксид кальция до тех пор, пока он перестанет расплываться, плотно закрывают и оставляют на 1-2 суток, после чего фильтруют в перегонную колбу и перегоняют. При такой процедуре осушения содержание воды в перегнанном спирте составляет менее 2 %.

Для получения абсолютного этилового спирта в круглодонную колбу вместимостью 1,0 дм³ помещают 0,5 дм³ этилового спирта, добавляют 125 г свежeproкаленного и охлажденного в эксикаторе оксида кальция, закрывают колбу пробкой с хлоркальциевой трубкой и оставляют на 1-2 суток, время от времени перемешивая. Затем кипятят на водяной бане с обратным холодильником 30-40 мин для удаления альдегидов, после чего перегоняют с применением дефлегматора. Абсолютный этиловый спирт хранят в склянке с притертой пробкой. Выход абсолютного этилового спирта около 350 см³.

С.4. Очистка и регенерация бутилацетата

Для выполнения процедуры регенерации или очистки отбирают порцию использованного или исходного загрязненного бутилацетата объемом около 500-600 см³, помещают его в делительную воронку вместимостью 1 дм³, добавляют 100-150 см³ раствора гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/дм³ и промывают бутилацетат встряхиванием делительной воронки в течение 2-3 мин. Если раствор гидроксида натрия окрашивается, повторяют операцию до тех пор, пока он не останется бесцветным. Затем бутилацетат промывают дистиллированной водой. Для этого к бутилацетату добавляют около 300 см³ дистиллированной воды и встряхивают воронку 2 мин. После расслоения фаз воду из воронки удаляют, вновь добавляют такой же объем воды и повторяют промывание. Вода после второго промывания должна иметь рН 6-7 по универсальной индикаторной бумаге. При необходимости продолжают промывание до достижения этого значения рН.

Очищенный бутилацетат фильтруют в круглодонную колбу для перегонки через комок хлопковой или стеклянной ваты, на которую насыпают небольшое количество безводного сульфата натрия. Соединяют компоненты установки для перегонки, нагревают колбу на электроплитке или в колбонагревателе и перегоняют бутилацетат в стеклянную посуду, отбирая фракцию, кипящую при температуре 108 °С. Первые 50-100 см³ отгона возвращают в слив, а остаток после отгонки (около 100 см³) помещают в специальную посуду для последующей утилизации.

Приложение Т

Очистка реактивов методом изотермической дистиляции

Т.1. Очистка соляной кислоты

На дно чистого сухого эксикатора наливают концентрированную соляную кислоту, а на вкладыш ставят фарфоровую чашку с таким же объемом дистиллированной или бидистиллированной воды, либо дистиллированной воды, очищенной согласно 7.5.9.1.1. Плотнo закрывают эксикатор и оставляют на 2-3 сут. За это время в эксикаторе устанавливается равновесие, и в чашке получается чистый раствор кислоты (1:1), требуемый для проведения анализа.

Т.2. Очистка аммиака

На дно чистого сухого эксикатора наливают концентрированный раствор аммиака, а на вкладыш ставят фарфоровую чашку с таким же объемом дистиллированной или бидистиллированной воды, либо дистиллированной воды, очищенной согласно 7.5.9.1.1. Плотнo закрывают эксикатор и оставляют на 2-3 сут. За это время в эксикаторе устанавливается равновесие, и в чашке получается чистый раствор аммиака (1:1), требуемый для проведения анализа.

Приложение У

Получение кадмия металлического омедненного

У.1. Приготовление растворов

У.1.1. Раствор сульфата меди

10 г сульфата меди растворяют в 0,5 дм³ дистиллированной воды.

У.1.2. Раствор сульфата кадмия

400 г сульфата кадмия растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды и доводят рН полученного раствора до 2 по универсальной индикаторной бумаге с помощью серной кислоты.

У.1.3. Раствор соляной кислоты, 0,05 моль/дм³

4,4 см³ концентрированной соляной кислоты приливают к 1 дм³ дистиллированной воды и перемешивают.

У.2. Получение электролитического кадмия

Для проведения электролиза собирают установку по схеме, приведенной на рисунке У.1.

Электролит (раствор сульфата кадмия) помещают в сосуд вместимостью 4-6 дм³, в качестве которого могут использоваться сосуды цилиндрической или прямоугольной формы или стаканы. Допустимо использовать аналогичные сосуды из полиэтилена или полипропилена. Высота электролита в сосуде должна быть не менее 12 см, расстояние между электродами не менее 8-10 см, напряжение на ячейке устанавливают 3 В при силе тока в цепи 0,8-1,2 А. Сила тока регулируется глубиной погружения кадмиевой палочки. Во избежание замыкания электроды не должны касаться дна и стенок электролизера.

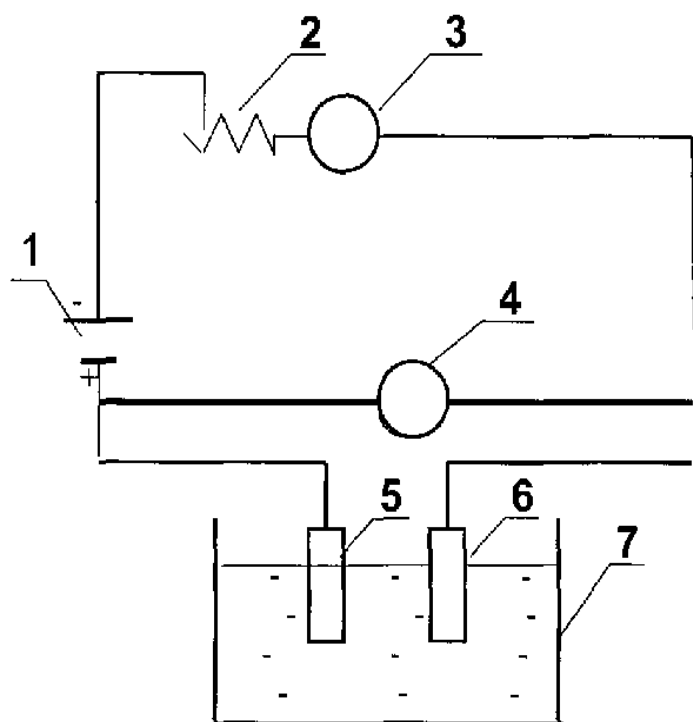
Образующиеся в процессе электролиза кристаллы собирают пластмассовым шпателем непосредственно с катода. Не следует допускать, чтобы кристаллы скапливались на дне сосуда. Для предотвращения окисления кристаллы кадмия хранят под водой. Дальнейшему измельчению кадмий подвергать не следует.

Вместо свинцовой или кадмиевой пластины в качестве катода можно использовать кадмиевую палочку. В этом случае следует обязательно поставить стеклянную пластину между электродами, т.к. образующиеся на катоде кристаллы вытягиваются по направлению к

аноду. Выход кадмия близок к теоретическому и составляет около 2 г/А·ч.

У.3. Омеднение кадмия

120 г электролитического кадмия помещают в стакан вместимо-



1 – источник постоянного тока; 2 – переменное сопротивление; 3 – амперметр; 4 – вольтметр; 5 – анод (кадмиевая палочка, помещенная в мешочек из марли или неплотной ткани); 6 – катод (свинцовая или кадмиевая пластина); 7 – сосуд с раствором сульфата кадмия

Рис. У.1. Схема установки для получения кадмия электролизом

стью 1 дм³, промывают 300 см³ раствора соляной кислоты, 0,05 моль/дм³, затем дистиллированной водой и заливают 500 см³ раствора сульфата меди. Перемешивают до почти полного обесцвечивания раствора сульфата меди (до появления черных мелкодисперсных частиц).

Вместо электролитического кадмия можно использовать также кадмиевые опилки, полученные измельчением кадмиевой палочки грубым напильником или пилой с крупными зубьями. Размер опилок должен быть около 1 мм.

После омеднения кадмий следует тщательно отмыть дистилли-

рованной водой от мелких частиц, не осаждающихся в течение 2-3 с после интенсивного перемешивания кристаллов омедненного кадмия в стакане с водой.

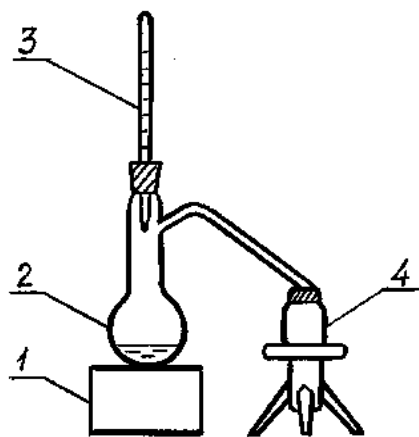
Хранить омедненный кадмий следует в закрытой склянке под слоем дистиллированной воды, подкисленной соляной кислотой до pH 3.

Приложение Ф

Очистка кристаллического фенола перегонкой

Работу с кристаллическим фенолом следует проводить в вытяжном шкафу с использованием средств индивидуальной защиты – очков, резиновых перчаток и фартука. При попадании фенола на кожу, его следует немедленно снять ватным тампоном, обильно смоченным этиловым спиртом, затем тщательно промыть водой с мылом.

Собирают установку, изображенную на рисунке Ф.1. Для уменьшения теплообмена колбу 2 следует обернуть стеклотканью или асбестовым полотном. Наличие термометра 3 желательно, но не обязательно. При его отсутствии колбу закрывают хорошо притертой пробкой.



1 – электроплитка; 2 – термостойкая колба с отводом (колба Вюрца); 3 – термометр (или пробка); 4 – бюкс (пробирка)

Рис. Ф.1. Схема установки для перегонки фенола

В колбу помещают определенное количество фенола (в зависимости от потребностей лаборатории), но так, чтобы заполнить не более половины объема колбы. Для удобства переноса фенола в колбу склянку с фенолом следует подогреть в теплой воде (около 45-50 °С). При этом фенол начинает плавиться и нужное количество жидкого препарата переливают в колбу. Колбу нагревают. При температуре около 182 °С начинает перегоняться бесцветный фенол, который собирают в чистые сухие бюксы 4,

взвешенные вместе с крышкой на технических весах. В каждый бюкс собирают примерно такое количество фенола, которое требуется для однократного приготовления раствора (обычно 1-2 см³ или 20-30 капель). Перегонку фенола ведут до практически полного испарения его из колбы или до тех пор, пока не начнет перегоняться окрашенный продукт.

Закрытый бюкс с фенолом взвешивают, рассчитывают навеску фенола и растворяют ее в необходимом количестве воды, добавляя воду в бюкс небольшими порциями. Для более быстрого растворения

бюкс можно подогреть в теплой воде. Раствор фенола из бюкса через воронку переносят в темную склянку.

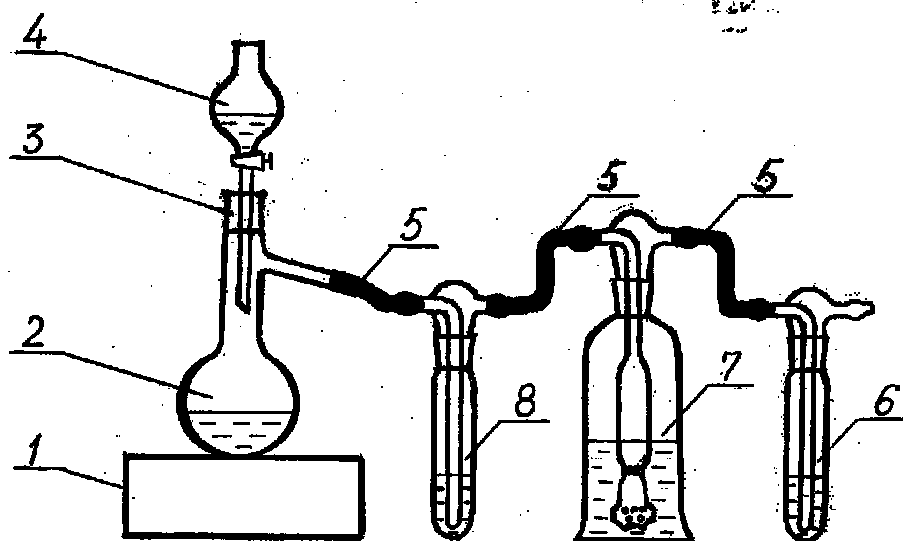
Поскольку бюксы не закрываются достаточно герметично, хранить в них фенол можно недолго, постепенно фенол вновь окисляется. Для длительного хранения (не менее года) удобно перегонять фенол в пробирки вместимостью 5-6 см³. Пробирки нумеруют и плотно закрывают резиновыми пробками, обернутыми двойным слоем тонкой тефлоновой или полиэтиленовой пленки. Пробирки с пробками также предварительно взвешивают. После отгонки фенола в пробирки их закрывают, помещают в двойной полиэтиленовый пакет и хранят в холодильнике, используя по мере необходимости. Упакованный таким образом фенол можно хранить до 3 лет.

Колбу после перегонки фенола промывают небольшим количеством спирта или раствором гидроксида натрия, затем водой. Для удаления темного налета на стенках колбы можно применять хромовую смесь. Если после применения хромовой смеси налет остается, на него можно не обращать внимание, поскольку он не мешает последующим перегонкам.

Приложение X

Получение концентрированного раствора гипохлорита натрия

Для получения раствора гипохлорита натрия собирают установку, изображенную на рисунке X.1.



1 – электроплитка; 2 – колба с отводом без шлифа; 3 – резиновая пробка; 4 – капельная воронка; 5 – соединительные резиновые трубки; 6 – склянка с разбавленным раствором гидроксида натрия; 7 – склянка-приемник; 8 – склянка с безаммиачной водой

Рис. X. 1. Схема установки для получения гипохлорита натрия

Получение гипохлорита необходимо проводить в вытяжном шкафу. В колбу с отводом помещают 25 г перманганата калия и закрывают ее резиновой пробкой, в которую вставлена капельная воронка с 50 см³ концентрированной соляной кислоты. Колба с отводом с помощью резиновых (не силиконовых!) трубок соединяется с промывными склянками. Первая склянка заполняется 25-30 см³ безаммиачной воды; во вторую (склянку-приемник) помещают 100-120 см³ безаммиачной воды, содержащей около 4 г гидроксида натрия; в третью склянку добавляют немного разбавленного раствора гидроксида натрия в безаммиачной воде для улавливания хлора, не поглощенного

в склянке-приемнике. Соединения должны быть выполнены так, чтобы длина резиновых трубок была минимальна.

При добавлении соляной кислоты к перманганату калия выделяется газообразный хлор, который, в основном, поглощается в склянке-приемнике. Чтобы избежать значительных потерь хлора, следует обеспечить герметичность соединений элементов установки. При достаточно полном протекании реакции и поглощении хлора в склянке-приемнике можно получить раствор с концентрацией активного хлора 2-4 % и более. Пропускание хлора ведут до практически полного прекращения его выделения (2-3 ч). Ускорить реакцию можно слабым нагреванием, но не следует допускать слишком бурного выделения хлора, поскольку он при этом не будет достаточно эффективно поглощаться в склянке-приемнике. При эффективном поглощении раствор в склянке постепенно становится зеленовато-желтым.

По окончании реакции отсоединяют склянку-приемник, добавляют в нее понемногу сухой гидроксид натрия до исчезновения явной желтой окраски, затем добавляют еще 2 г гидроксида натрия и перемешивают. Приготовленный раствор гипохлорита хранят в темной склянке, упакованной в полиэтиленовый пакет, в холодильнике в течение года или более, периодически проверяя концентрацию активного хлора (1-2 раза в месяц). Аналогично можно поступить с раствором гипохлорита, получающимся в склянке (6), если массовая доля активного хлора в нем более 0,5 %, однако этот раствор будет менее устойчивым.

Примечание - Если соединения стеклянных и резиновых трубок, а также резиновой пробки с колбой, окажутся недостаточно герметичными, можно стыки замазать обычным детским пластилином. Для предотвращения выделения хлора через воронку с кислотой, при открывании крана можно слегка нагнетать воздух в воронку с помощью резиновой груши.

Приложение Ц

Перевод значений рF в диапазоне от 4,00 до 5,00 в массовую концентрацию фторидов

рF	X, мг/дм ³	рF	X, мг/дм ³	рF	X, мг/дм ³	рF	X, мг/дм ³
4,00	1,900	4,27	1,020	4,54	0,548	4,81	0,294
4,01	1,856	4,28	0,997	4,55	0,535	4,82	0,288
4,02	1,814	4,29	0,974	4,56	0,523	4,83	0,281
4,03	1,773	4,30	0,952	4,57	0,511	4,84	0,275
4,04	1,733	4,31	0,931	4,58	0,500	4,85	0,268
4,05	1,693	4,32	0,909	4,59	0,488	4,86	0,262
4,06	1,655	4,33	0,889	4,60	0,477	4,87	0,256
4,07	1,617	4,34	0,868	4,61	0,466	4,88	0,250
4,08	1,580	4,35	0,849	4,62	0,456	4,89	0,245
4,09	1,544	4,36	0,829	4,63	0,445	4,90	0,239
4,10	1,509	4,37	0,810	4,64	0,435	4,91	0,234
4,11	1,475	4,38	0,792	4,65	0,425	4,92	0,228
4,12	1,441	4,39	0,774	4,66	0,416	4,93	0,223
4,13	1,408	4,40	0,756	4,67	0,406	4,94	0,218
4,14	1,376	4,41	0,739	4,68	0,397	4,95	0,213
4,15	1,345	4,42	0,722	4,69	0,388	4,96	0,208
4,16	1,314	4,43	0,706	4,70	0,379	4,97	0,204
4,17	1,284	4,44	0,690	4,71	0,370	4,98	0,199
4,18	1,255	4,45	0,674	4,72	0,362	4,99	0,194
4,19	1,227	4,46	0,659	4,73	0,354	5,00	0,190
4,20	1,199	4,47	0,644	4,74	0,346		
4,21	1,172	4,48	0,629	4,75	0,338		
4,22	1,145	4,49	0,615	4,76	0,330		
4,23	1,119	4,50	0,601	4,77	0,323		
4,24	1,093	4,51	0,587	4,78	0,315		
4,25	1,068	4,52	0,574	4,79	0,308		
4,26	1,044	4,53	0,561	4,80	0,301		

Приложение Ш

Подготовка силикагеля и хроматографической колонки для разделения неионогенных СПАВ и ПЭГ

Ш.1. Подготовка силикагеля

Силикагель измельчают в ступке, если необходимо, и просеивают через сита с размером отверстий 0,25 мм и 0,1 мм. Для работы используют фракцию, прошедшую через первое сито и задержавшуюся на втором. Полученный силикагель увлажняют дистиллированной водой (примерно 100 см³ воды на 100 г силикагеля). Промывают силикагель 150-160 см³ 70 %-ного этилового спирта несколько минут, затем дают отстояться и спирт декантируют. После этого промывают силикагель 150-160 см³ смеси хлороформа с этиловым спиртом (1:1), удаляя растворитель декантацией. Затем заливают силикагель таким же объёмом хлороформа, взмучивают и фильтруют через фильтр "белая лента" на воронке Бюхнера под вакуумом. Силикагель на воронке промывают еще 2 раза по 70-80 см³ хлороформа. Отсасывают хлороформ, силикагель переносят в фарфоровые чашки, распределяя его тонким слоем и дают хлороформу испариться в вытяжном шкафу. Полученный силикагель хранят в склянке с хорошо пришлифованной пробкой.

Перед использованием необходимое количество силикагеля активируют 5-6 ч в сушильном шкафу при температуре 160-165 °С и охлаждают в эксикаторе. Охлажденный силикагель взвешивают, помещают в колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см³ и постепенно, встряхивая колбу, добавляют дистиллированную воду из расчета 1,5 см³ воды на каждые 10 г силикагеля. Колбу закрывают пробкой и встряхивают до полного исчезновения комков. Выдерживают силикагель в течение суток, периодически перемешивая, после чего силикагель готов к работе. При хранении в герметично закрытой посуде в эксикаторе подготовленный силикагель пригоден к использованию 2-3 недели.

Регенерацию использованного силикагеля осуществляют аналогично.

Ш.2. Подготовка хроматографической колонки к работе

Ш.2.1. Заполнение колонки

В хроматографическую колонку (см. рис. 13.4) помещают небольшой комочек чистой стекловаты или распушенной стеклоткани. Колонку дважды промывают хлороформом (по 3-4 см³) и затем заполняют хлороформом на высоту 8-10 см. Силикагель, подготовленный в соответствии с Ш.1, размещивают в небольшом количестве хлороформа и заливают в колонку. Избыток хлороформа сливают через кран, затем вновь добавляют взмученный в хлороформе силикагель, пока слой силикагеля в колонке не достигнет высоты 17-18 см. Необходимо следить, чтобы не образовывались воздушные пузырьки в слое силикагеля и он постоянно был покрыт хлороформом. После окончания заполнения колонки сливают избыток хлороформа до уровня примерно на 1-2 мм выше уровня силикагеля. В таком виде колонка готова к работе.

Колонка заполняется каждый раз свежей порцией силикагеля. Для ее заполнения требуется около 1 г сухого силикагеля.

Ш.2.2. Проверка качества работы колонки и определение объёма элюата, отбираемого для анализа

Параметры полученной колонки могут несколько колебаться для каждой колонки и каждой партии силикагеля. Для их определения следует построить кривую элюирования.

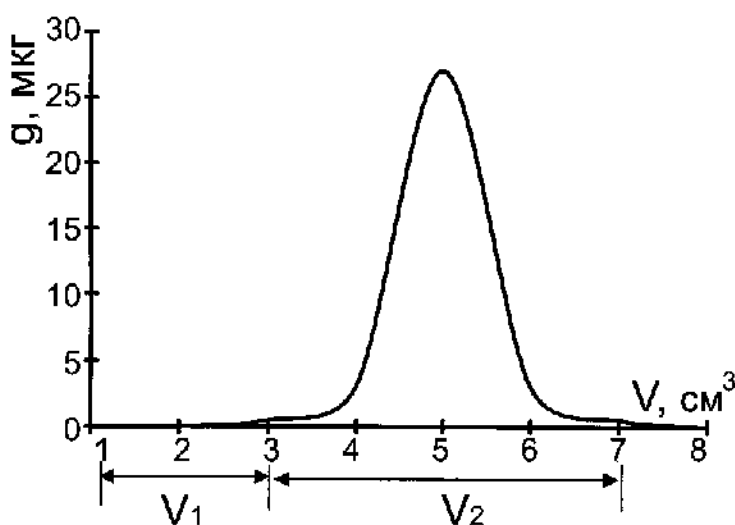


Рис. Ш.1 Кривая элюирования неиногенных СПАВ

В подготовленную согласно Ш.2.1 колонку помещают 3-4 см³ хлороформного градуировочного раствора с массовой концентрацией неиногенных СПАВ 10,0 мкг/см³ и пропускают раствор через колонку со скоростью 0,5-1 см³/мин. Промывают колонку ещё 0,5-1 см³ хлороформа, после чего в колонку заливают элюент. Добавление всех растворов следует проводить осторожно, так, чтобы не взмучивать сили-

кагель. Элюент пропускают через колонку со скоростью 0,5-1 см³/мин и отбирают фракции по 1 см³ в центрифужные пробирки. Всего отбирают 10 фракций.

Объём раствора в каждой пробирке доводят до 5 см³ хлороформом и далее выполняют определение неионогенных СПАВ, как описано в разделе 13.4.10. Вид кривой элюирования представлен на рисунке Ш.1. В колонке хорошего качества неионогенные СПАВ элюируются в виде достаточно узкого пика (максимум в 4-х фракциях). На рисунке показан объём элюата ($V_1 = 3 \text{ см}^3$), который должен быть отброшен (применительно к данной колонке и силикагелю) и объём, который отбирается для анализа ($V_2 = 4-5 \text{ см}^3$). Проверка качества работы колонки проводится один раз для данной колонки и данной партии силикагеля.

Том I	1
Введение	7
1. Отбор, предварительная обработка, хранение проб	10
1.1. Выбор места, времени и частоты отбора проб	10
1.2. Виды проб	13
1.3. Способы отбора проб и используемые технические средства.....	14
1.4. Фильтрация, консервирование и хранение проб	17
1.5. Контроль качества пробоотбора.....	30
2. Обеспечение и оценка качества аналитических работ	32
2.1. Общие требования к лабораторным помещениям, средствам измерений, вспомогательному оборудованию, посуде, реактивам.....	32
2.2. Общие требования к методам анализа	39
2.3. Погрешность анализа	42
2.4. Пределы обнаружения и определения, оформление и представление результатов анализа, градуировочные зависимости, расчет градуировочных характеристик	46
2.4.1. Пределы обнаружения и определения	46
2.4.2. Оформление и представление результатов анализа	47
2.4.3. Градуировочные зависимости, расчет градуировочных характеристик	49
2.5. Контроль качества аналитических работ	54
2.5.1. Назначение и виды контроля	54
2.5.2. Алгоритмы оперативного контроля процедуры выполнения измерений.....	57
2.5.3. Контроль стабильности градуировочной характеристики.....	63
3. Общие требования техники безопасности и охраны труда при выполнении химического анализа и отборе проб.....	65
3.1. Средства и условия обеспечения безопасной работы в лаборатории.....	65
3.2. Основные требования к работе с химическими реактивами и их утилизации.....	67
3.3. Требования безопасности при отборе проб воды.....	70
4. Физические параметры и общие показатели	72
4.1. Температура, запах, прозрачность	72
4.1.1. Общая характеристика.....	72
4.1.2. РД 52.24.496-2005. Температура, прозрачность и запах поверхностных вод суши. Методика выполнения измерений	73
4.2. Водородный показатель, электрическая проводимость, окислительно-восстановительный потенциал	78
4.2.1. Общая характеристика и методы определения	78
4.2.2. РД 52.24.495. Водородный показатель и удельная электрическая проводимость вод. Методика выполнения измерений электрометрическим методом	82
4.3. Цвет, цветность	91
4.3.1. Общая характеристика и методы определения	91

4.3.2. РД 52.24.497. Цветность поверхностных вод суши. Методика выполнения измерений фотометрическим и визуальным методами.....	92
4.4. Взвешенные вещества, сухой остаток, общее содержание примесей	101
4.4.1. Общая характеристика.....	101
4.4.2. РД 52.24.468. Взвешенные вещества и общее содержание примесей в водах. Методика выполнения измерений массовой концентрации гравиметрическим методом	102
5. Растворенные газы.....	109
5.1. Общая характеристика	109
5.2. Кислород.....	112
5.2.1. Методы определения	112
5.2.2. РД 52.24.419. Массовая концентрация растворенного кислорода в водах. Методика выполнения измерений йодометрическим методом.....	113
5.3. РД 52.24.515. Массовая концентрация диоксида углерода в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений титриметрическим и расчетным методами	128
6. Главные ионы.....	109
6.1. Главные ионы, сумма ионов, минерализация	109
6.1.1. Общая характеристика.....	109
6.1.2. РД 52.24.514. Методика расчета суммарной молярной (массовой) концентрации ионов натрия и калия и суммарной массовой концентрации ионов в водах	111
6.2. Натрий, калий.....	109
6.2.1. Общая характеристика.....	109
6.2.2. Методы определения	110
6.2.3. РД 52.24.391. Массовая концентрация натрия и калия в водах. Методика выполнения измерений пламенно-фотометрическим методом.....	112
6.2.4. РД 52.24.365. Массовая концентрация натрия в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионселективным электродом	121
6.2.5. РД 52.24.415. Массовая концентрация ионов калия в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионселективным электродом	133
6.3. Жесткость, кальций, магний.....	145
6.3.1. Общая характеристика.....	145
6.3.2. Методы определения	149
6.3.3. РД 52.24.403. Массовая концентрация кальция в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с трилоном Б.....	150
6.3.4. РД 52.24.395. Жесткость воды. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с трилоном Б	162
6.4. Карбонаты, гидрокарбонаты, щелочность	174
6.4.1. Общая характеристика.....	174
6.4.2. Методы определения	176
6.4.3. РД 52.24.493. Массовая концентрация гидрокарбонатов и величина щелочности поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Методика выполнения измерений титриметрическим методом	180

6.4.4. РД 52.24.524. Массовая концентрация карбонатов в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом	196
6.5. Сульфаты	204
6.5.1. Общая характеристика.....	204
6.5.2. Методы определения	204
6.5.3. РД 52.24.483. Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика выполнения измерений гравиметрическим методом	206
6.5.4. РД 52.24.401. Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с нитратом свинца	214
6.5.5. РД 52.24.406. Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с хлоридом бария.....	225
6.5.6. РД 52.24.405. Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика выполнения измерений турбидиметрическим методом.....	234
6.6. Хлориды.....	243
6.6.1. Общая характеристика.....	243
6.6.2. Методы определения	243
6.6.3. РД 52.24.402. Массовая концентрация хлоридов в водах. Методика выполнения измерений меркуриметрическим методом.....	244
6.6.4. РД 52.24.407. Массовая концентрация хлоридов в водах. Методика выполнения измерений аргентометрическим методом.....	256
6.6.5. РД 52.24.361. Массовая концентрация хлоридов в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионселективным электродом	267
7. Металлы	279
7.1. Общая характеристика	279
7.2. Методы определения	294
7.3. РД 52.24.377. Массовая концентрация алюминия, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка в водах. Методика выполнения измерений методом атомной абсорбции с прямой электротермической атомизацией проб	301
7.4. РД 52.24.371. Массовая концентрация меди, свинца и кадмия в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений инверсионным вольтамперометрическим методом	321
7.5. РД 52.24.516. Массовая концентрация меди и цинка в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом из одной пробы.....	343
7.6. РД 52.24.449. Массовая концентрация алюминия в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с сульфохромом или хромазуолом S	359
7.7. РД 52.24.358. Массовая концентрация железа общего в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с 1,10-фенантролином	373
7.8. РД 52.24.521. Массовая концентрация железа (II) в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с 1,10-фенантролином	385
7.9. РД 52.24.467. Массовая концентрация марганца в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с формальдоксимом	393
7.10. РД 52.24.378. Массовая концентрация мышьяка в водах. Методика выполнения измерений инверсионным вольтамперометрическим методом.....	406
7.11. РД 52.24.494. Массовая концентрация никеля в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с диметилглиоксимом	417

7.12. РД 52.24.479. Массовая концентрация ртути в водах. Методика выполнения измерений методом атомной абсорбции в холодном паре	428
7.13. РД 52.24.446. Массовая концентрация хрома (VI) в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с дифенилкарбазидом	446
8. Соединения биогенных элементов	458
8.1. Биогенные элементы	458
8.2. Соединения азота	459
8.2.1. Общая характеристика	459
8.2.2. Методы определения	462
8.2.3. РД 52.24.381. Массовая концентрация нитритов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с реактивом Грисса	469
8.2.4. РД 52.24.518. Массовая концентрация нитритов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлоридом	479
8.2.5. РД 52.24.380. Массовая концентрация нитратов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с реактивом Грисса после восстановления в кадмиевом редуторе	488
8.2.6. РД 52.24.523. Массовая концентрация нитратов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлоридом после восстановления в кадмиевом редуторе	501
8.2.7. РД 52.24.383. Массовая концентрация аммиака и ионов аммония в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде индофенолового синего	511
8.2.8. РД 52.24.486. Массовая концентрация аммиака и ионов аммония в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с реактивом Несслера	527
8.2.9. РД 52.24.364. Массовая концентрация общего азота в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия	542
8.2.10. РД 52.24.481. Массовая концентрация общего азота в водах. Методика выполнения измерений УФ-спектрофотометрическим методом после окисления персульфатом калия	555
8.3. Соединения фосфора	564
8.3.1. Общая характеристика	564
8.3.2. Методы определения	567
8.3.3. РД 52.24.382. Массовая концентрация фосфатов и полифосфатов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом	569
8.3.4. РД 52.24.387. Массовая концентрация фосфора общего в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия	582
8.4. Соединения кремния	592
8.4.1. Общая характеристика и методы определения	592
8.4.2. РД 52.24.433. Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде желтой формы молибдокремниевой кислоты	595
8.4.3. РД 52.24.432. Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде синей (восстановленной) формы молибдокремниевой кислоты	606

Том II	615
9. Фториды	616
9.1. Общая характеристика и методы определения	616
9.2. РД 52.24.360. Массовая концентрация фторидов в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионселективным электродом	618
10. Интегральные показатели содержания органических веществ в воде	629
10.1. Общая характеристика	629
10.2. Методы определения	634
10.3. РД 52.24.420. Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений скляночным методом	636
10.4. РД 52.24.421. Химическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом	648
11. Нефтепродукты, полициклические ароматические углеводороды	659
11.1. Общая характеристика	659
11.2. Методы определения	662
11.3. РД 52.24.454. Массовая концентрация нефтяных компонентов в водах. Методика выполнения измерений ИК-фотометрическим и люминесцентным методами с использованием тонкослойной хроматографии	665
11.4. РД 52.24.476. Массовая концентрация нефтепродуктов в водах. Методика выполнения измерений ИК-фотометрическим методом	681
11.5. РД 52.24.440. Сумма массовых концентраций 4-7-ядерных полициклических ароматических углеводородов в водах. Методика выполнения измерений люминесцентным методом с использованием тонкослойной хроматографии	693
12. Фенолы	706
12.1. Общая характеристика	706
12.2. Методы определения	709
12.3. РД 52.24.488. Массовая концентрация летучих фенолов в водах. Методика выполнения измерений экстракционно-фотометрическим методом после отгонки с паром	715
12.4. РД 52.24.480. Массовая концентрация летучих фенолов в водах. Методика выполнения измерений ускоренным экстракционно-фотометрическим методом без отгонки	726
13. Синтетические поверхностно-активные вещества	737
13.1. Общая характеристика	737
13.2. Методы определения	739
13.3. РД 52.24.368. Массовая концентрация анионных синтетических поверхностно-активных веществ в водах. Методика выполнения измерений экстракционно-фотометрическим методом	743
13.4. РД 52.24.439. Массовая концентрация неионогенных синтетических поверхностно-активных веществ и полиэтиленгликолей в водах. Методика выполнения измерений экстракционно-фотометрическим методом	755
14. Метанол, формальдегид	771

14.1. Общая характеристика и методы определения.....	771
14.2. РД 52.24.423. Массовая концентрация метанола в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с хромотроповой кислотой	774
14.3. РД 52.24.492. Массовая концентрация формальдегида в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с ацетилацетоном	783
Библиография.....	793
Приложение А_Форма представления результатов анализа	799
Приложение Б_Равновесная концентрация растворенного кислорода.....	800
Приложение В_Перевод величины рН в a_{H^+} и обратно ($pH = \lg \frac{1}{a_{H^+}}$)	801
Приложение Г_Пример вычисления массовой концентрации диоксида углерода расчетным методом.....	803
Приложение Д_Методики приготовления аттестованных растворов	804
Д.1. Методика приготовления аттестованного раствора натрия AP1-Na.....	804
Д.2. Методика приготовления аттестованного раствора натрия AP2-Na.....	807
Д.3. Методика приготовления аттестованных растворов калия AP1-K и AP2-K	810
Д.4. Методика приготовления аттестованного раствора калия AP3-K..	815
Д.5. Методика приготовления аттестованных растворов AP1-Ca, AP1-Mg и аттестованных смесей AC1-H, AC2-H для контроля точности результатов измерений кальция, магния и жесткости	818
Д.6. Методика приготовления аттестованных растворов AP1-HCO ₃ ⁻ , AP2-HCO ₃ ⁻ , AP3-HCO ₃ ⁻ , AP4-HCO ₃ ⁻ , AP5-HCO ₃ ⁻ для контроля точности измерений массовой концентрации гидрокарбонатов и величины щелочности титриметрическим методом	825
Д.7. Методика приготовления аттестованного раствора сульфатов AP1-SO ₄ ²⁻	834
Д.8. Методика приготовления аттестованных растворов хлорид-ионов AP1-Cl ⁻ и AP2-Cl ⁻	837
Д.9. Методика приготовления аттестованных растворов хлоридов AP3-Cl ⁻ и AP4-Cl ⁻	842
Д.10. Методика приготовления аттестованных растворов AP1-Al и AP2-Al для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации алюминия фотометрическим методом	846

Д.11. Методика приготовления аттестованного раствора AP1-Mn для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации марганца фотометрическим методом	850
Д.12. Методика приготовления аттестованных растворов меди AP1-Cu, AP2-Cu и AP3-Cu для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации меди фотометрическим методом	853
Д.13. Методика приготовления аттестованных растворов хрома (VI) AP1-Cr, AP2-Cr, AP3-Cr для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации хрома (VI) фотометрическим методом.....	859
Д.14. Методика приготовления аттестованных растворов цинка AP1-Zn, AP2-Zn и AP3-Zn для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации цинка фотометрическим методом.....	863
Д.15. Методика приготовления аттестованных растворов нитритов AP1-N-NO ₂ , AP2-N-NO ₂ , AP3-N-NO ₂ и AP4-N-NO ₂ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации нитритного азота фотометрическим методом	868
Д.16. Методика приготовления аттестованных растворов нитрата калия AP1-N-NO ₃ , AP2-N-NO ₃ , AP3-N-NO ₃ , AP4-N-NO ₃ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации нитратного азота фотометрическим методом	875
Д.17. Методика приготовления аттестованных растворов хлорида аммония AP1-N-NH ₄ ⁺ , AP2-N-NH ₄ ⁺ , AP3-N-NH ₄ ⁺ , AP4-N-NH ₄ ⁺ , AP5-N-NH ₄ ⁺ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации аммонийного азота фотометрическим методом.....	882
Д.18. Методика приготовления аттестованных смесей AC1-N и AC2-N для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации общего азота УФ-спектрофотометрическим и фотометрическим методами	888
Д.19. Методика приготовления аттестованных растворов дигидрофосфата калия AP1-P, AP2-P, AP3-P для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации фосфатов (ортофосфатов) и полифосфатов фотометрическим методом	897
Д.20. Методика приготовления аттестованных растворов кремния(IV) AP1-Si, AP2-Si и AP3-Si для установления градуировочных	

характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации кремния фотометрическим методом	902
Д.21. Методика приготовления аттестованных растворов АР1-Ф и АР2-Ф для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации фторидов потенциометрическим методом	907
Д.22. Методика приготовления аттестованного раствора гидрофталата калия АР-ХПК для контроля точности результатов измерений ХПК титриметрическим методом.....	912
Д.23. Методика приготовления аттестованных смесей углеводородов АС1-УВ, АС2-УВ, АС3-УВ для установления градуировочной характеристики приборов и контроля точности измерений массовой концентрации нефтяных углеводородов ИК-фотометрическим методом.....	915
Д.24. Методика приготовления аттестованных смесей углеводородов АС4-УВ, АС5-УВ и смолистых компонентов АС1-СК, АС2-СК, АС3-СК для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений нефтяных компонентов люминесцентным методом	921
Д.25. Методика приготовления аттестованных растворов 3,4-бенз(а)пирена АР1-ПАУ, АР2-ПАУ, АР3-ПАУ для установления градуировочной характеристики прибора и контроля точности измерений массовой концентрации ПАУ люминесцентным методом..	929
Д.26. Методики приготовления аттестованных растворов фенола АР1-Ф, АР2-Ф, АР3-Ф для установления градуировочной зависимости и образцов для контроля точности результатов измерений массовой концентрации фенолов экстракционно-фотометрическим методом	935
Д.26.1. Методика приготовления аттестованных растворов фенола АР1-Ф, АР2-Ф, АР3-Ф для установления градуировочной зависимости	935
Д.26.2. Методика приготовления образцов для контроля точности результатов измерений массовых концентраций летучих фенолов в водах экстракционно-фотометрическим методом	
Д.27. Методика приготовления аттестованных растворов АР1-АСПАВ, АР2-АСПАВ, АР3-АСПАВ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации анионных СПАВ экстракционно-фотометрическим методом	945
Д.28. Методика приготовления аттестованных растворов метанола АР1-СН ₃ ОН, АР2-СН ₃ ОН, АР3-СН ₃ ОН для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации метанола фотометрическим методом	950

Д.29. Методика приготовления аттестованных растворов формальдегида АР1-ФОРМ, АР2-ФОРМ, АР3-ФОРМ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации формальдегида фотометрическим методом	954
Приложение Е. Пересчет значений рNa в массовую концентрацию натрия.....	965
Приложение Ж. Приготовление реактивов для устранения цветности	966
Ж.1. Приготовление суспензии гидроксида алюминия	966
Ж.2. Подготовка активного угля	966
Приложение И. Пересчет значений рК в массовую концентрацию калия.....	968
Приложение К. Расчет массовой концентрации магния	969
Приложение Л. Перекристаллизация реактивов	970
Л.1. Перекристаллизация буры.....	970
Л.2. Перекристаллизация персульфата аммония.....	970
Л.3. Перекристаллизация персульфата калия	971
Л.4. Перекристаллизация дихромата калия	971
Л.5. Перекристаллизация перманганата калия	971
Приложение М. Рекомендуемая схема соединения бюреток с раствором буры.....	973
Приложение Н. Предварительная оценка концентрации ионов в неизвестной пробе воды.....	974
Н.1. Предварительная оценка концентрации сульфатов	974
Н.2. Предварительная оценка концентрации хлоридов.....	974
Приложение П. Подготовка и регенерация ионитов и получение деионированной воды	976
П.1. Подготовка и регенерация катионита в H^+ -форме	976
П.2. Подготовка и регенерация анионита в OH^- -форме.....	977
П.3. Получение деионированной воды.....	978
Приложение Р. Пересчет значений рCl в массовую концентрацию хлоридов	980
Приложение С. Очистка и регенерация растворителей	981
С.1. Очистка и регенерация хлороформа	981
С.2. Очистка и регенерация четыреххлористого углерода.....	982
С.3. Очистка и осушение этилового спирта.....	982
С.4. Очистка и регенерация бутилацетата.....	983
Приложение Т. Очистка реактивов методом изотермической дистилляции	984

Т.1. Очистка соляной кислоты	984
Т.2. Очистка аммиака	984
Приложение У. Получение кадмия металлического омедненного	985
У.1. Приготовление растворов	985
У.2. Получение электролитического кадмия	985
У.3. Омеднение кадмия	986
Приложение Ф. Очистка кристаллического фенола перегонкой	987
Приложение Х. Получение концентрированного раствора гипохлорита натрия	989
Приложение Ц. Перевод значений рF в диапазоне от 4,00 до 5,00 в массовую концентрацию фторидов	991
Приложение Ш. Подготовка силикагеля и хроматографической колонки для разделения неионогенных СПАВ и ПЭГ	992
Ш.1. Подготовка силикагеля	992
Ш.2. Подготовка хроматографической колонки к работе	993