КонсультантПлюс
надежная правовая поддержка

"Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с хлоридом бария. РД 52.24.406-2006" (утв. Росгидрометом 25.09.2006)

Документ предоставлен **КонсультантПлюс**

www.consultant.ru

Дата сохранения: 17.02.2015

Утвержден
Заместителем Руководителя
Росгидромета
25 сентября 2006 года

Дата введения -
1 октября 2006 года

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СУЛЬФАТОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ХЛОРИДОМ БАРИЯ

РД 52.24.406-2006

Предисловие

1. Разработан ГУ "Гидрохимический институт" Росгидромета.
2. Разработчики: Л.В. Боева, канд. хим. наук, И.А. Рязанцева.
3. Согласован с Начальником УМЗА и ГУ "ЦКБ ГМП" Росгидромета.
4. Утвержден Заместителем Руководителя Росгидромета 25 сентября 2006 г.
5. Аттестован ГУ "Гидрохимический институт", свидетельство об аттестации N 58.24-2006 от 15.02.2006.
6. Зарегистрирован ГУ ЦКБ ГМП за номером РД 52.24.406-2006 от 20.10.2006.
7. Взамен РД 52.24.406-95 "Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфатов в водах титриметрическим методом с солью бария".

Введение

Сульфат-ионы являются важнейшим компонентом химического состава поверхностных и подземных 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/куб. дм, в дождевых водах - от 1 до 10 мг/куб. дм. В подземных водах содержание сульфатов нередко достигает значительно более высоких величин. В целом же оно ограничивается сравнительно малой растворимостью сульфата кальция (произведение растворимости $6{,}1 \times 10^{-5}$). 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.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) сульфатов для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 500 мг/куб. дм, рыбохозяйственного назначения - 100 мг/куб. дм.

1. Область применения

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/куб. дм титриметрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией сульфатов, превышающей 300 мг/куб. дм, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

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

2. Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

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

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

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

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

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

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

Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4, А.3 и А.4.

3. Приписанные характеристики погрешности измерения

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

Таблица 1

ДИАПАЗОН ИЗМЕРЕНИЙ, ЗНАЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ (P = 0,95)

Диапазон измерений массовой концентрации сульфатов X, мг/куб. дм	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) сигма $_r$, мг/куб. дм	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) сигма $_R$, мг/куб. дм	Показатель правильности (границы систематической погрешности при вероятности P = 0,95) +/- ДЕЛЬТА $_c$, мг/куб. дм	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P = 0,95) +/- ДЕЛЬТА, мг/куб. дм
От 30 до 300 включ.	1 + 0,010X	2 + 0,035X	0,029X	4 + 0,075X

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией сульфатов свыше 300 мг/куб. дм после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины ДЕЛЬТА x эта, где ДЕЛЬТА - погрешность измерения концентрации сульфатов в разбавленной пробе; эта - степень разбавления.

Предел обнаружения сульфатов титриметрическим методом с хлоридом бария 10 мг/куб. дм.

3.2. Значения показателя точности методики используют при:
- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

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

4.1.3. Государственный стандартный образец состава раствора сульфат-ионов ГСО 7480-98 (далее - ГСО).

4.1.4. Термометр по ГОСТ 29224-91 с ценой деления не более 1 °С и диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С.

4.1.5. Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью:
100 куб. см - 1 шт.
200 куб. см - 1 шт.
500 куб. см - 2 шт.

4.1.6. Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью:
5 куб. см - 2 шт.
10 куб. см - 2 шт.

4.1.7. Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29227-91 вместимостью:
1 куб. см - 3 шт.
2 куб. см - 1 шт.
5 куб. см - 1 шт.
10 куб. см - 2 шт.

4.1.8. Бюретка 2 класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью 5 куб. см - 1 шт.

4.1.9. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью:
25 куб. см - 1 шт.
50 куб. см - 1 шт.
100 куб. см - 1 шт.
250 куб. см - 1 шт.
500 куб. см - 1 шт.
1000 куб. см - 1 шт.

4.1.10. Пробирки конические (исполнения 1) по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 куб. см - 2 шт.

4.1.11. Колбы Кн исполнения 2 ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью:
100 куб. см - 6 шт.
250 куб. см - 6 шт.
500 куб. см - 1 шт.

4.1.12. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью:
50 куб. см - 2 шт.
100 куб. см - 2 шт.
250 куб. см - 1 шт.
600 куб. см - 1 шт.
1000 куб. см - 2 шт.

4.1.13. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром:
56 мм - 4 шт.
75 мм - 1 шт.

4.1.14. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10, СН-45/13 по ГОСТ 25336-82.

4.1.15. Воронка фильтрующая ВФ исполнения 1 с пористой пластиной ПОР 160 или 250 диаметром 60 - 90 мм (или воронка Бюхнера N 2, 3 по ГОСТ 9147-80).

4.1.16. Колба с тубусом (Бунзена) исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 - 2000

куб. см.

4.1.17. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

4.1.18. Капельница исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 куб. см.

4.1.19. Колонка хроматографическая диаметром 1,5 - 2,0 см и длиной 25 - 30 см.

4.1.20. Палочка стеклянная.

4.1.21. Часовое стекло.

4.1.22. Промывалка.

4.1.23. Склянки для хранения проб и растворов темного и светлого стекла вместимостью 50 куб. см, 100 куб. см, 250 куб. см, 500 куб. см, 1000 куб. см с притертыми или пластиковыми пробками.

4.1.24. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов с завинчивающимися пробками вместимостью 100 куб. см, 250 куб. см, 500 куб. см, 1000 куб. см.

4.1.25. Шпатели.

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

4.1.27. Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

4.1.28. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.29. Холодильник бытовой.

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

4.2. Реактивы и материалы

При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

4.2.1. Калий сернокислый (сульфат калия) по ГОСТ 4145-74, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.2. Барий хлорид 2-водный (хлорид бария) по ГОСТ 4108-72, ч.д.а.

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

4.2.4. 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.

4.2.5. Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87 или ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

4.2.6. Катионит сильнокислотный КУ-2 по ГОСТ 20298-74 или другой, равноценный по характеристикам.

4.2.7. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, ч.д.а.

4.2.8. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

4.2.9. Алюмокалиевые квасцы по ГОСТ 4329-77, ч.д.а., и аммиак водный по ГОСТ 3760-79, ч.д.а., или уголь активный.

4.2.10. Метиловый оранжевый, индикатор, ч.д.а.

4.2.11. Универсальная индикаторная бумага (pH 1 - 10) по ТУ 6-09-1181-76.

4.2.12. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.13. Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента" и "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

4.2.14. 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 4.2.

5. Метод измерения

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. Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1. При выполнении измерений массовой концентрации сульфатов в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных

стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2. По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3, 4 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

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

6.4. Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

7. Требования к квалификации операторов

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

8. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:
- температура окружающего воздуха (22 +/- 5) °С;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80% при 25 °С;
- напряжение в сети (220 +/- 10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50 +/- 1) Гц.

9. Отбор и хранение проб

Отбор 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 куб. см.

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.

10. Подготовка к выполнению измерений

10.1. Приготовление растворов и реактивов

10.1.1. Раствор хлорида бария, 0,02 моль/куб. дм количества вещества эквивалента (КВЭ)

В 450 куб. см дистиллированной воды растворяют 1,22 г хлорида бария ($BaCl_2 2H_2O$) в мерной колбе вместимостью 500 куб. см. 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.

10.1.2. Аттестованный раствор сульфатов с массовой концентрацией 250 мг/куб. дм

Аттестованный раствор готовят из ГСО с массовой концентрацией сульфат-ионов 10,0 мг/куб. см.

Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают 5,0 куб. см образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой и переносят в мерную колбу вместимостью 200 куб. см. Добавляют 0,15 - 0,20 куб. см раствора соляной кислоты 0,1 моль/куб. дм, доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Величина pH полученного раствора по универсальной индикаторной бумаге должна быть около 4. Массовая концентрация сульфатов в полученном растворе составляет 250 мг/куб. см.

Если концентрация сульфат-ионов в ГСО не равна точно 10,0 мг/куб. см, рассчитывают массовую концентрацию сульфатов в аттестованном растворе соответственно концентрации конкретного экземпляра ГСО.

Раствор сульфатов с массовой концентрацией 250 мг/куб. см 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 А.

10.1.3. Раствор индикатора:

а) Раствор ортанилового К, 0,05%-ный

В 50 куб. см дистиллированной воды растворяют 25 мг ортанилового К. Хранят в темной склянке в течение 2-х месяцев.

б) раствор нитхромазо, 0,025%-ный

В 100 куб. см дистиллированной воды растворяют 25 мг нитхромазо. Хранят в темной склянке в течение 2-х месяцев.

10.1.4. Раствор метилового оранжевого, 0,05%-ный

В 50 куб. см дистиллированной воды растворяют 50 мг метилового оранжевого. Хранят в темной склянке до изменения цвета или помутнения.

10.1.5. Раствор соляной кислоты, 4 моль/куб. дм

В 330 куб. см дистиллированной воды растворяют 170 куб. см концентрированной соляной кислоты. Раствор устойчив.

10.1.6. Раствор соляной кислоты, 1 моль/куб. дм

В 920 куб. см дистиллированной воды растворяют 84 куб. см концентрированной соляной кислоты. Раствор устойчив.

10.1.7. Раствор соляной кислоты, 0,1 моль/куб. дм

К 10 куб. см раствора соляной кислоты, 1 моль/куб. дм, приливают 90 куб. см дистиллированной воды и перемешивают. Раствор устойчив.

10.1.8. Раствор гидроксида натрия, 1 моль/куб. дм

В 1 куб. дм дистиллированной воды растворяют 40 г гидроксида натрия. При хранении в полиэтиленовой посуде раствор устойчив.

10.1.9. Раствор гидроксида натрия, 0,1 моль/куб. дм

В 500 куб. см дистиллированной воды растворяют 2 г гидроксида натрия. При хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде раствор устойчив.

10.1.10. Подготовка катионита в H^+-форме

Подготовка и регенерация катионита приведены в Приложении Б.

10.1.11. Раствор хлорида бария, 5%-ный

В 90 куб. см дистиллированной воды растворяют 6 г хлорида бария ($BaCl_2 \times 2H_2O$), добавляют 10 куб. см концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Раствор устойчив.

10.1.12. Суспензия гидроксида алюминия

В 500 куб. см дистиллированной воды растворяют 63 г алюмокалиевых квасцов ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) в стакане вместимостью 1 куб. дм, нагревают раствор до 60 °С и при постоянном перемешивании медленно прибавляют 28 куб. см 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 5%-ным раствором хлорида бария).

10.1.13. Активный уголь

Подготовка к работе и регенерация активного угля описаны в Приложении В.

10.2. Установление точной молярной концентрации раствора хлорида бария

В коническую колбу вместимостью 100 куб. см вносят пипеткой с одной отметкой 10,0 куб. см аттестованного раствора сульфатов с массовой концентрацией 250 мг/куб. дм, добавляют 10 куб. см этилового спирта (при отсутствии спирта - ацетон) и 0,3 куб. см раствора индикатора и титруют раствором хлорида бария 0,02 моль/куб. дм 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 куб. см, за результат титрования принимают среднее арифметическое. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более чем на 0,05 куб. см. Точную молярную концентрацию раствора хлорида бария рассчитывают по формуле:

$$M = \frac{C \times V}{Э \times 1000 \times V_1}, \quad (1)$$

где:

M - молярная концентрация раствора хлорида бария, моль/куб. дм КВЭ;

C - массовая концентрация аттестованного раствора сульфатов, мг/куб. дм;

V - объем аттестованного раствора сульфатов, куб. см;

Э - масса моля КВЭ сульфат-иона, г/моль (Э = 48,03);

V_1 - объем раствора хлорида бария, израсходованного на титрование раствора сульфатов, куб. см.

11. 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 Б) 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 куб. см и ополаскивают 20 - 25 куб. см анализируемой воды. Затем вносят в колбу с катионитом 50 - 70 куб. см анализируемой воды и выдерживают в течение 10 мин., периодически встряхивая колбу.

Дают катиониту осесть, затем отбирают пипеткой с одной отметкой 10 куб. см воды и помещают ее в стакан вместимостью 50 куб. см. Добавляют 1 каплю раствора метилового оранжевого. Если раствор приобретает красную окраску (pH менее 3), градуированной пипеткой вместимостью 1 куб. см добавляют по одной капле раствор гидроксида натрия, 0,1 моль/куб. дм, до перехода окраски в желтовато-оранжевую (pH около 4). Отмечают количество добавленного раствора гидроксида натрия. Вновь отбирают пипеткой 10,0 куб. см катионированной воды, помещают ее в коническую колбу вместимостью 100 куб. см 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 куб. см 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. 13.2), 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/куб. дм, для титрования берут аликвоту пробы от 1 куб. см до 5 куб. см и разбавляют ее дистиллированной водой до 10 куб. см. Аликвоту следует выбирать таким образом, чтобы в ней содержалось не менее 1,5 мг сульфатов. Проверку величины pH 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 куб. см воды, прошедшей через колонку, следует отбросить;

б) 100 куб. см анализируемой воды помещают в коническую колбу вместимостью 250 куб. см, приливают 3 куб. см 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 куб. см) фильтрата следует отбросить.

Устранение окраски проводится до катионирования.

12. Вычисление и оформление результатов измерений

12.1. Массовую концентрацию сульфатов в анализируемой пробе воды X, мг/куб. дм, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{Э \times V_1 \times M \times 1000}{V_2}, \quad (2)$$

где:

Э - масса моля КВЭ сульфат-иона, г/моль (Э = 48,03);

V_1 - объем раствора хлорида бария, израсходованного на титрование аликвоты анализируемой пробы, куб. см;

M - молярная концентрация раствора хлорида бария, моль/куб. дм, КВЭ;

V_2 - объем аликвоты пробы воды, взятый для титрования, куб. см.

Если для устранения окраски пробы использовали суспензию гидроксида алюминия, то в полученный результат следует ввести поправку на разбавление - умножить результат на коэффициент 1,03.

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

$$\overline{X} \text{ +/- ДЕЛЬТА, мг/куб. дм } (P = 0,95), \quad (3)$$

где:

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

+/- ДЕЛЬТА - границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации хлоридов (таблица 1).

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

12.3. Допустимо представлять результат в виде:

$$\overline{X} \text{ +/- ДЕЛЬТА}_л \text{ } (P = 0,95) \text{ при условии ДЕЛЬТА}_л < \text{ДЕЛЬТА}, \quad (4)$$

где +/- $ДЕЛЬТА_л$ - границы характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений.

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения

ДЕЛЬТА = 0,84 x ДЕЛЬТА с последующим уточнением по мере накопления
л
информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

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

13. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1. Общие положения

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

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

13.1.2. Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости

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

13.2.2. Результат контрольной процедуры r , мг/куб. дм, рассчитывают по
к
формуле:

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (5)$$

где X_1, X_2 - результаты параллельных измерений массовой концентрации сульфатов в пробе воды, мг/куб. дм.

13.2.3. Предел повторяемости r , мг/куб. дм, рассчитывают по формуле:
n

$$r_n = 2{,}77 \times сигма_r, \quad (6)$$

где сигма - показатель повторяемости, мг/куб. дм (таблица 1).
r

13.2.4. Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию:

$$r_к <= r_n. \quad (7)$$

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

13.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры

выполнения измерений с использованием метода добавок
совместно с методом разбавления пробы

13.3.1. 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/куб. дм. В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно 13.4.

13.3.2. Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля К.

13.3.3. Результат контрольной процедуры $K_к$, мг/куб. дм, рассчитывают по формуле:

$$K_к = \overline{X}" + (эта - 1)\ \overline{X}' - \overline{X} - C_д, \qquad (8)$$

где:

$\overline{X}"$ - результат контрольного измерения массовой концентрации сульфатов в пробе, разбавленной в эта раз, с известной добавкой, мг/куб. дм;

$\overline{X}'$ - результат контрольного измерения массовой концентрации сульфатов в пробе, разбавленной в эта раз, мг/куб. дм;

$\overline{X}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации сульфатов в рабочей пробе, мг/куб. дм;

$C_д$ - концентрация добавки, мг/куб. дм.

13.3.4. Норматив контроля К, мг/куб. дм, рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{ДЕЛЬТА_{лX"}^2 + (эта - 1)^2\ ДЕЛЬТА_{лX'}^2 + ДЕЛЬТА_{лX}^2}, \qquad (9)$$

где $ДЕЛЬТА_{лX"}$ ($ДЕЛЬТА_{лX'}$, $ДЕЛЬТА_{лX}$) - значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации сульфатов в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), мг/куб. дм.

Примечание - Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам:

$$ДЕЛЬТА_{лX'} = 0{,}84 \times ДЕЛЬТА_{X'} \text{ и } ДЕЛЬТА_{лX} = 0{,}84 \times ДЕЛЬТА_{X}.$$

13.3.5. Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| <= K, \qquad (10)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

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

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

13.4.2. Результат контрольной процедуры $K_к$, мг/куб. дм, рассчитывают по формуле:

$$K_к = \overline{X}' - \overline{X} - C, \quad (11)$$

где:

$\overline{X}'$ - результат контрольного измерения массовой концентрации сульфатов в пробе с известной добавкой, мг/куб. дм;

$\overline{X}$ - результат измерения массовой концентрации сульфатов в рабочей пробе, мг/куб. дм;

С - величина добавки, мг/куб. дм.

13.4.3. Норматив контроля погрешности К, мг/куб. дм, рассчитывают по Формуле:

$$K = \sqrt{(ДЕЛЬТА_{лХ'})^2 + (ДЕЛЬТА_{лХ})^2}, \quad (12)$$

где:

$ДЕЛЬТА_{лХ'}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации сульфатов в пробе с добавкой, мг/куб. дм;

$ДЕЛЬТА_{лХ}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации сульфатов в рабочей пробе, мг/куб. дм.

Примечание - Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам:

$$ДЕЛЬТА_{лХ'} = 0,84 \times ДЕЛЬТА_{X'} \text{ и } ДЕЛЬТА_{лХ} = 0,84 \times ДЕЛЬТА_{X}.$$

13.4.4. Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| <= K, \quad (13)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (13) контрольную процедуру повторяют.

При повторном невыполнении условия (13) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно

превышать предела воспроизводимости R. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле:

$$R = 2,77 \times \text{сигма}_R . \quad (14)$$

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6 или МИ 2881.

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

Приложение А
(рекомендуемое)

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ АТТЕСТОВАННОГО РАСТВОРА СУЛЬФАТОВ $2-$ $AP1-SO_4$ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ МОЛЯРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ХЛОРИДА БАРИЯ И КОНТРОЛЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СУЛЬФАТОВ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора сульфатов, предназначенного для установления молярной концентрации раствора хлорида бария и контроля точности результатов измерений массовой концентрации сульфатов в поверхностных водах суши, подземных и очищенных сточных водах титриметрическим методом.

А.2. Метрологические характеристики

А.2.1. Аттестованное значение массовой концентрации сульфатов в аттестованном растворе $AP1-SO_4^{2-}$ составляет 250 мг/куб. дм.

А.2.2. Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации сульфатов в аттестованном растворе $AP2-SO_4^{2-}$ с вероятностью 0,95 равны +/- 2,5 мг/куб. дм.

А.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

А.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

А.3.2. Колба мерная 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 500 куб. см.

А.3.3. Пипетка градуированная 2 класса точности исполнения 1 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 2 куб. см.

А.3.4. Цилиндр мерный исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 куб. см.

А.3.5. Стакан В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 куб. см.

А.3.6. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ 19/9 по ГОСТ 25336-82.

А.3.7. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

А.3.8. Шпатель.

А.3.9. Промывалка.

А.3.10. Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82 с безводным хлоридом кальция.

А.3.11. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

А.3.12. Универсальная индикаторная бумага (pH 1 - 10) по ТУ 6-09-1181-76.

А.4. Исходные компоненты аттестованного раствора

А.4.1. Калий сернокислый (сульфат калия) по ГОСТ 4145-74, х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,0%.

А.4.2. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

А.4.3. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

А.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 °C в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе до комнатной температуры. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 500 куб. см, растворяют примерно в 400 куб. см дистиллированной воды, добавляют 0,7 - 0,9 куб. см раствора соляной кислоты 0,1 моль/куб. дм и перемешивают. По универсальной индикаторной бумаге pH полученного раствора должен быть около 4. Доводят объем 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/куб. дм.

Для приготовления раствора соляной кислоты, 0,1 моль/куб. дм, растворяют 1,7 куб. см концентрированной соляной кислоты в 200 куб. см дистиллированной воды.

А.6. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора $AP1\text{-}SO_4^{2-}$

Аттестованное значение массовой концентрации сульфатов C, мг/куб. дм, рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{1000 \times m \times 96{,}06 \times 1000}{V \times 174{,}25}, \qquad (A.1)$$

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, куб. см.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора $AP1\text{-}SO_4^{2-}$ ДЕЛЬТА, мг/куб. дм, выполняют по формуле:

$$ДЕЛЬТА = C \sqrt{\left(\frac{ДЕЛЬТА_{мю}}{2}\right)^2 + \left(\frac{ДЕЛЬТА_{m}}{2}\right)^2 + \left(\frac{ДЕЛЬТА_{V}}{2}\right)^2}, \qquad (A.2)$$

мю m V

где:

С - приписанное раствору значение массовой концентрации сульфатов, мг/куб. дм;

ДЕЛЬТА - предельное значение возможного отклонения массовой доли мю основного вещества в реактиве от приписанного значения мю, %;

мю - массовая доля основного вещества (K_2SO_4) в реактиве, приписанная реактиву квалификации "х.ч.", %;

ДЕЛЬТА - предельная возможная погрешность взвешивания, равная 0,0002 m г;

m - масса навески сульфата калия, г;

ДЕЛЬТА - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной V колбы от номинального значения, куб. см;

V - вместимость мерной колбы, куб. см.

Значение погрешности приготовления аттестованного раствора равно:

$$\text{ДЕЛЬТА} = 250 \sqrt{\left(\frac{1,0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,227}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2} = 2,5 \text{ мг/куб. дм.}$$

А.7. Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

А.8. Требования к квалификации операторов

Аттестованный раствор может готовить инженер или лаборант со средним специальным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 мес.

А.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.

А.10. Условия хранения

Аттестованный раствор следует хранить в стеклянной склянке с притертой стеклянной или пластиковой пробкой при комнатной температуре не более 6 мес.

Приложение Б
(обязательное)

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 куб. см 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/куб. дм. 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, и последовательно промывают раствором гидроксида натрия 1 моль/куб. дм, дистиллированной водой, раствором соляной кислоты 1 моль/куб. дм и снова водой. Объем жидкости при каждой обработке должен составлять около 100 куб. см. Промывание катионита дистиллированной водой осуществляют под небольшим разрежением.

Проводят 8 - 10 циклов обработки катионита. После последней обработки кислотой катионит отмывают дистиллированной водой до pH 6 по универсальной индикаторной бумаге. Хранят катионит под слоем дистиллированной воды в герметично закрытой склянке.

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/куб. дм (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 pH 6.

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 моль/куб. дм, для чего взвешивают 0,0585 г хлорида натрия и растворяют его в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 куб. см. Две порции влажного катионита в H^+-форме массой около 10 г помещают в две конические колбы вместимостью 250 куб. см, одну ополаскивают 20 - 30 куб. см дистиллированной воды, другую таким же объемом раствора хлорида натрия 0,010 моль/куб. дм, затем в каждую колбу помещают соответственно 60 - 70 куб. см дистиллированной воды и раствора хлорида натрия и выдерживают в течение 15 мин., периодически встряхивая колбы. После этого измеряют pH катионированной воды в обеих колбах с помощью pH-метра или универсальной индикаторной бумаги. За счет замещения ионов натрия в растворе на ионы водорода при выдерживании раствора хлорида натрия с катионитом pH раствора понижается по сравнению с катионированной дистиллированной водой. Если качество катионита удовлетворительное, разница в величине pH должна составлять около 3 единиц.

Приложение В
(обязательное)

ПОДГОТОВКА АКТИВНОГО УГЛЯ

Порцию активного угля, достаточную для заполнения колонки, помещают в термостойкую коническую колбу вместимостью 500 куб. см, добавляют 100 - 150 куб. см раствора соляной кислоты 4 моль/куб. дм 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 pH, соответствующего pH дистиллированной воды по универсальной индикаторной бумаге, добавляют 100 - 150 куб. см раствора гидроксида натрия 1 моль/куб. дм 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.