ГОСТ 4389—72

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФАТОВ

Издание официальное

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 663.61:546.226.06 Группа Н09

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Методы определения содержания сульфатов

ГОСТ 4389—72

Drinking water.
Methods for determination of sulphate content

МКС 13.060.20

Дата введения 01.01.74

Настоящий стандарт распространяется на питьевую воду и устанавливает методы определения содержания сульфатов.

1. МЕТОДЫ ОТБОРА ПРОБ

1.1. Пробы воды отбирают по ГОСТ 2874* и ГОСТ 24481**.

1.2. Объем пробы воды для определения содержания сульфатов должен быть не менее 500 см^3.

1.3. Пробы, предназначенные для определения содержания сульфатов, не консервируют.

2. ВЕСОВОЙ МЕТОД (АРБИТРАЖНЫЙ)

2.1. Сущность метода

Определение содержания сульфатов основано на осаждении в кислой среде ионов SO_4^{2-} хлористым барием в виде сернокислого бария. Точность определения ±2 мг/дм^3 SO_4^{2-}.

2.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Баня водяная.

Электроплитка.

Печь муфельная (800 °С).

Щипцы тигельные.

Фотоэлектроколориметр.

Кювета l = 20 мм.

Эксикатор.

Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770, ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227, вместимостью: пипетки 50 и 100 см^3 без делений, пипетки 5 и 10 см^3 с делениями на 0,1 см^3, цилиндры мерные 10 см^3.

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 51232—98.

** На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 51593—2000.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

© ИПК Издательство стандартов, 2003

Колбы мерные вместимостью 250, 500 и 1000 $см^3$.

Стаканы химические вместимостью 250, 400 и 600 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Капельницы стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336.

Пробирки колориметрические с притертой пробкой и отметкой на 10 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Палочки стеклянные.

Стекла часовые.

Фильтры беззольные «синяя лента».

Воронки стеклянные по ГОСТ 25336.

Тигли лабораторные.

Калий сернокислый по ГОСТ 4145.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Барий хлористый по ГОСТ 4108.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Метиловый оранжевый.

Этиленгликоль по ГОСТ 10164.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962*.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации «чистые для анализа».

2.3. Подготовка к анализу

2.3.1. Приготовление основного стандартного раствора сернокислого калия

0,9071 г K_2SO_4 растворяют в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. 1 $см^3$ раствора содержит 0,5 мг сульфат-иона (SO_4^{2-}).

2.3.2. Приготовление рабочего стандартного раствора сернокислого калия

Основной раствор разбавляют 1:10 дистиллированной водой. 1 $см^3$ раствора содержит 0,05 мг сульфат-иона.

2.3.3. Приготовление 5 %-ного раствора хлористого бария

5 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 100 $см^3$. Раствор фильтруют через беззольный фильтр «синяя лента».

2.3.4. Приготовление 1,7 %-ного раствора азотнокислого серебра

8,5 г $AgNO_3$ растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды и подкисляют 0,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты.

2.4. Проведение анализа

2.4.1. Качественная проба

В колориметрическую пробирку диаметром 14—15 мм наливают 10 $см^3$ исследуемой воды, добавляют 0,5 $см^3$ соляной кислоты (1:5). Одновременно готовят стандартную шкалу. Для этого в такие же пробирки наливают 2, 4, 8 $см^3$ рабочего раствора сернокислого калия и 1,6; 3,2; 6,4 $см^3$ основного раствора K_2SO_4 и доводят дистиллированной водой до 10 $см^3$, получая таким образом стандартную шкалу с содержанием: 10, 20, 40, 80, 160, 320 $мг/дм^3$ сульфат-иона. Прибавляют в каждую пробирку по 0,5 $см^3$ соляной кислоты (1:5), затем в исследуемую воду и образцовые растворы по 2 $см^3$ 5 %-ного раствора хлористого бария, закрывают пробками, перемешивают и сравнивают со стандартной шкалой.

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 51652—2000 (здесь и далее).

2.4.2. Количественное определение

В зависимости от предполагаемого содержания сульфат-иона (качественная проба) отмеривают 100—500 см³ воды с таким расчетом, чтобы концентрация SO_4^{2-} не превышала 25—30 мг в 100 см³ пробы. В случае необходимости воду разбавляют. К отмеренному объему профильтрованной исследуемой воды в стакан добавляют 2—3 капли раствора метилового оранжевого и соляную кислоту (1:1) до розовой окраски раствора. Смесь нагревают до кипения и выпаривают до 50 см³. Дают отстояться раствору, при наличии мути или хлопьев фильтруют через беззольный фильтр «синяя лента». Фильтр промывают дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой, фильтрат вместе с промывными водами выпаривают в стакане до 50 см³. В кипящий раствор при помешивании приливают 10 см³ горячего раствора хлористого бария. Раствор с осадком нагревают на горячей водяной бане. Когда раствор осветлится, проверяют полноту осаждения, прибавляя к прозрачному раствору 1—2 капли хлористого бария. Отсутствие мути указывает на полноту осаждения. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают 1—2 ч на горячей водяной или песчаной бане и оставляют до следующего дня при комнатной температуре. На следующий день раствор фильтруют через плотный беззольный фильтр «синяя лента», который рекомендуется предварительно промыть горячей дистиллированной водой.

Осадок $BaSO_4$ несколько раз декантируют дистиллированной водой, отфильтровывая воду через беззольный фильтр «синяя лента», затем осадок количественно переносят на тот же фильтр стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Осадок на фильтре промывают горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор-ион. К пробе фильтрата в пробирке прибавляют несколько капель раствора азотнокислого серебра.

Фильтр с осадком помещают в предварительно прокаленный и взвешенный тигель, просушивают, обугливают на электроплитке, не допуская воспламенения, а затем прокаливают в муфеле при температуре, не превышающей 800 °С, и доступе воздуха до получения осадка белого цвета. Охлаждают в эксикаторе, взвешивают и вновь прокаливают до постоянной массы.

2.5. Подсчет результатов

Содержание сульфатов (X), мг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(a - б) \cdot 0{,}4115 \cdot 1000}{V},$$

где a — масса тигля с осадком, мг;

$б$ — масса тигля, мг;

0,4115 — коэффициент для пересчета $BaSO_4$ на SO_4^{2-};

V — объем воды, взятый для определения, см³.

3. ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на определении сульфат-иона в виде $BaSO_4$ в солянокислой среде с помощью гликолевого реагента. Гликоль, введенный в реакционную смесь при осаждении сульфата бария, стабилизирует образующуюся суспензию

$BaSO_4$ и делает возможным турбидиметрическое микроопределение сульфатов. Чувствительность метода 2 мг/дм³ SO_4^{2-}.

3.2. Аппаратура, материалы и реактивы — по п. 2.2.

3.3. Подготовка к анализу

3.3.1. Приготовление основного стандартного раствора сернокислого калия — по п. 2.3.1.

3.3.2. Приготовление гликолевого реагента

Гликолевый реагент — раствор хлористого бария в смеси гликоля (этиленгликоль) и этанола (этиловый спирт). Для приготовления этого раствора смешивают один объем 5 %-ного водного раствора хлористого бария с тремя объемами гликоля и тремя объемами 96 %-ного этанола. Значение pH раствора регулируют соляной кислотой (1:1) в пределах 2,5—2,8 и оставляют раствор на 1—2 сут. Раствор устойчив в течение 3—6 мес.

3.4. Проведение анализа

К 5 см³ исследуемой пробы или концентрата воды, отобранной в мерный цилиндр вместимостью 10 см³, прибавляют 1—2 капли соляной кислоты (1:1) и 5 см³ гликолевого реагента, тщательно перемешивают. После 30 мин экспозиции измеряют оптическую плотность раствора фотоэлектроколориметром в кюветах l = 20 мм со светофильтром при длине волны 364 нм. Исследуемая проба воды с добавлением гликолевого реагента, приготовленного без $BaCl_2$, является раствором сравнения. Содержание сульфатов находят по калибровочной кривой.

Для построения калибровочной кривой в ряд мерных колб вместимостью 50 см³ вносят 0,0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0 см³ основного стандартного раствора K_2SO_4 (0,5 мг SO_4^{2-} в 1 см³) и доводят объем до метки дистиллированной водой. Приготовленные растворы содержат: 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10; 12; 14; 16; 18; 20 мг/дм³ SO_4^{2-}. Отмеривают по 5 см³ из каждого раствора в мерные цилиндры вместимостью 10 см³ (или в мерные колориметрические пробирки с отметкой 10 см³).

В каждый цилиндр с образцовым раствором прибавляют 1—2 капли HCl (1:1) и 5 см³ гликолевого реагента, тщательно перемешивают, через 30 мин измеряют оптическую плотность, затем строят калибровочный график. Оптимальные интервалы концентраций для турбидиметрического определения сульфат-иона находятся в пределах 2—25 мг/дм³. При концентрации SO_4^{2-} меньше 2 мг/дм³ необходимо предварительное концентрирование пробы воды упариванием.

4. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

4.1. Сущность метода

Метод основан на осаждении ионов SO_4^{2-} хлористым барием. Осадок сернокислого бария растворяют в титрованном растворе трилона Б, избыток которого определяют титрованием раствором хлористого магния. Количество трилона Б, израсходованное на растворение сернокислого бария, эквивалентно количеству сульфат-ионов во взятом объеме воды. Точность метода ±2,0 мг/дм³ SO_4^{2-}.

Оптимальные интервалы концентраций для комплексонометрического определения сульфат-ионов находятся в пределах 5—25 мг.

4.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Баня водяная.

Электроплитка.

Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770, ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227, вместимостью: пипетки 10, 25 и 100 $см^3$, колбы мерные 50, 100, 250, 500, 1000 $см^3$.

Бюретки вместимостью 25 $см^3$ с краном.

Воронки стеклянные по ГОСТ 25336.

Фильтры беззольные бумажные «синяя лента».

Барий хлористый по ГОСТ 4108.

Магний хлористый по ГОСТ 4209.

Трилон Б по ГОСТ 10652.

Магний сернокислый фиксанал по ГОСТ 4523.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Аммиак по ГОСТ 3760.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

Цинк металлический.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Хромоген черный ЕТ-00.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962.

4.3. Подготовка к анализу

Все реактивы готовят на дважды перегнанной дистиллированной воде в стеклянном приборе (вода не должна содержать меди).

4.3.1. Приготовление 0,05 н. раствора хлористого бария

6,108 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в дистиллированной воде и разбавляют раствор до 1 $дм^3$ в мерной колбе.

4.3.2. Приготовление 0,05 н. раствора хлористого магния

5,085 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 $дм^3$. Поправочный коэффициент *(К)* к нормальности раствора устанавливают по точному раствору трилона Б.

4.3.3. Приготовление 0,05 н. раствора трилона Б

Растворяют 9,30 г трилона Б в дистиллированной воде и доводят объем до 1 $дм^3$. Титр раствора трилона Б устанавливают по раствору цинка или фиксаналу сернокислого магния.

4.3.4. Приготовление 0,1 н. раствора хлористого цинка

Точную навеску 3,269 г чистого гранулированного цинка растворяют в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ в 30 $см^3$ разбавленной соляной кислоты (1:1). После растворения раствор охлаждают и разбавляют дистиллированной водой до метки. При этом получают 0,1 н. раствор хлористого цинка. В случае неточной навески цинка (меньшей или большей) взятую навеску делят на точную (3,269) и устанавливают поправочный коэффициент.

4.3.5. Приготовление аммиачного буферного раствора

Смешивают 100 $см^3$ 20 %-ного раствора хлористого аммония с 100 $см^3$ 25 %-ного раствора аммиака, смесь доводят до 1 $дм^3$ дистиллированной водой. Раствор следует хранить в плотно закрытой склянке во избежание потерь аммиака.

4.3.6. Приготовление 9 н. раствора водного аммиака

67,0 $см^3$ 25 %-ного раствора аммиака разбавляют дистиллированной водой до 100 $см^3$.

4.3.7. Приготовление 0,01 н. раствора сернокислого магния

Готовят из фиксанала растворением содержимого ампулы, прилагаемой к набору реактивов для определения жесткости, в дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе до 1 $дм^3$.

4.3.8. Приготовление хромогена черного ЕТ-00

0,5 г индикатора растворяют в 20 $см^3$ аммиачного буферного раствора, доводят до 100 $см^3$ этиловым спиртом. Можно пользоваться сухим индикатором. Для этого 0,25 г индикатора смешивают с 50 г предварительно тщательно растертого в ступке химически чистого хлористого натрия.

4.3.9. Установка поправочного коэффициента к нормальности трилона Б

В коническую колбу вносят 10 $см^3$ 0,1 н. раствора цинка или 50 $см^3$ 0,01 н. раствора сернокислого магния и разбавляют дистиллированной водой до 100 $см^3$, добавляют 5 $см^3$ буферного раствора и 5—7 капель раствора индикатора (или ~ 0,1 г смеси сухого индикатора). Титруют при сильном взбалтывании трилоном Б до изменения окраски. В эквивалентной точке окраска должна быть синей с зеленым оттенком.

4.4. Проведение анализа

100 $см^3$ испытуемой воды (при необходимости концентрируют или разбавляют) помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$. В этой же колбе, если необходимо, выпариванием (не доводят до кипения) подкисленного раствора концентрируют SO_4^{2-}, подливая по мере выпаривания новую порцию испытуемой воды. Раствор подкисляют тремя каплями концентрированной соляной кислоты (до кислой реакции), прибавляют 25,0 $см^3$ 0,05 н. раствора хлористого бария, нагревают до кипения, кипятят 10 мин от начала кипения и оставляют на водяной бане около 1 ч.

Через 1 ч раствор фильтруют обычным способом через небольшой беззольный фильтр «синяя лента», предварительно промытый горячей дистиллированной водой. Фильтрование проводят, по возможности не перенося осадок сернокислого бария на фильтр. Колбу с осадком промывают 5—6 раз умеренно горячей водой (40—50 °С), не счищая приставшего к стенкам колбы осадка, пропускают промывные воды через тот же фильтр. Фильтр с частью попавшего на него осадка $BaSO_4$ промывают 2—3 раза водой до отрицательной реакции на Cl^-. Когда вода стечет, осадок помещают в ту же колбу, в которой проводилось осаждение. Приливают 5 $см^3$ 9 н. раствора аммиака, фильтр осторожно разворачивают стеклянной палочкой и расправляют по дну колбы. Затем прибавляют 6 $см^3$ 0,05 н. раствора трилона Б на каждые 5 мг предполагаемого содержания сульфат-ионов во взятом для определения объеме испытуемой воды.

Содержание сульфат-ионов может быть приближенно определено предварительной качественной реакцией (см. разд. 2).

Содержимое колбы осторожно нагревают на песчаной бане до кипения и кипятят до растворения осадка (3—5 мин), держа колбу в наклонном положении, периодически перемешивая жидкость.

Раствор охлаждают, приливают 50 $см^3$ дистиллированной воды, 5 $см^3$ аммиачного буферного раствора и добавляют сухую смесь индикатора ~ 0,1 г (или прибавляют пять капель спиртового раствора индикатора). Избыток трилона Б титруют раствором хлористого магния до перехода синей окраски в лиловую. 1 $см^3$ 0,05 н. раствора трилона Б соответствует 2,4 мг SO_4^{2-}.

4.5. Подсчет результатов

Содержание сульфатов (X), мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(nK - мK_1) \cdot 2{,}4 \cdot 1000}{V},$$

где n — количество прибавленного раствора трилона Б, см^3;

K — поправочный коэффициент к нормальности раствора трилона Б;

$м$ — количество раствора хлористого магния, израсходованное на титрование, см^3;

K_1 — поправочный коэффициент к нормальности раствора хлористого магния;

V — объем исследуемой воды, взятый для определения, см^3.

При содержании в воде сульфатов SO_4^{2-} больше 250 мг/дм^3 пробу воды необходимо разбавить.

При содержании сульфатов меньше 50 мг/дм^3 необходимо брать для определения больший объем испытуемой воды и концентрировать его, как указано в п. 4.4.

Допустимые расхождения между повторными определениями сульфатов: 3—5 мг/дм^3, если их содержание не превышает 25 мг/дм^3; 5—10 мг/дм^3, если их содержание не превышает 25—300 мг/дм^3; при более высоких концентрациях — 3 % отн.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 28.11.72 № 2145

2. ВЗАМЕН ГОСТ 4389—48

3. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 1277—75	2.2	ГОСТ 4461—77	2.2
ГОСТ 1770—74	2.2, 4.2	ГОСТ 4523—77	4.2
ГОСТ 2874—82	1.1	ГОСТ 5962—67	2.2, 4.2
ГОСТ 3118—77	2.2, 4.2	ГОСТ 6709—72	2.2
ГОСТ 3760—79	4.2	ГОСТ 10164—75	2.2
ГОСТ 3773—72	4.2	ГОСТ 10652—73	4.2
ГОСТ 4108—72	2.2, 4.2	ГОСТ 24481—80	1.1
ГОСТ 4145—74	2.2	ГОСТ 25336—82	2.2, 4.2
ГОСТ 4209—77	4.2	ГОСТ 29169—91	2.2, 4.2
ГОСТ 4233—77	4.2	ГОСТ 29227—91	2.2, 4.2

4. Ограничение срока действия снято Постановлением Госстандарта СССР от 25.12.91 № 2120

5. ПЕРЕИЗДАНИЕ. Октябрь 2003 г.

gost.e-ecolog.ru