ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 52407— 2005

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Методы определения жесткости

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2007

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 343 «Качество воды» (ГУП «Центр исследования и контроля воды», ФГУП «ВСЕГИНГЕО», ФГУП «ВНИИстандарт», ООО «Протектор»)

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 20 декабря 2005 г. № 317-ст

3 В настоящем стандарте учтены основные нормативные положения следующих международных стандартов ИСО:

ИСО 6059—1984 «Качество воды. Определение суммарного содержания кальция и магния. Титриметрический метод с применением ЭДТА» (ISO 6059—1984 «Water quality — Determination of the sum of calcium and magnesium — EDTA titrimetric method» (раздел 4 настоящего стандарта);

ИСО 7980—1986 «Качество воды. Определение кальция и магния. Атомно-абсорбционный спектрометрический метод» (ISO 7980—1986 «Water quality — Determination of calcium and magnesium — Atomic absorption spectrometric method») (пункт 5.1 настоящего стандарта);

ИСО 11885—1996 «Качество воды. Определение 33 элементов методом атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой» (ISO 11885—1996 «Water quality — Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy») (пункт 5.2 настоящего стандарта)

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Июль 2007 г.

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет

© СТАНДАРТИНФОРМ, 2006
© СТАНДАРТИНФОРМ, 2007
© СТАНДАРТИНФОРМ, 2008

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Отбор проб 2
4 Комплексонометрический метод (метод А) 3
5 Методы атомной спектрометрии 9

Введение

Жесткость воды является одним из основных показателей, характеризующим применение воды в различных отраслях.

Жесткостью воды называется совокупность свойств, обусловленных содержанием в ней щелочноземельных элементов, преимущественно ионов кальция и магния.

В зависимости от pH и щелочности воды жесткость выше 10 °Ж может вызывать образование шлаков в распределительной системе водоснабжения и накипи при нагревании. Вода жесткостью менее 5 °Ж может оказывать коррозионное воздействие на водопроводные трубы. Жесткость воды может влиять и на применяемость для потребления человеком с точки зрения ее вкусовых свойств.

При комплексонометрическом (титриметрическом) определении жесткости ионы алюминия, кадмия, свинца, железа, кобальта, меди, марганца, олова и цинка влияют на установление эквивалентной точки и мешают определению. Ионы ортофосфата и карбоната могут осаждать кальций в условиях титрования. Определению могут также мешать некоторые органические вещества. Если мешающее влияние невозможно устранить, определение жесткости рекомендуется проводить методами атомной спектрометрии.

Настоящий стандарт предусматривает использование различных методов определения жесткости воды с учетом приведения количественной характеристики жесткости воды (единицы жесткости) в соответствие с ГОСТ Р 52029.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Методы определения жесткости

Drinking water.
Methods of hardness determination

Дата введения — 2007—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на питьевые и природные воды, в том числе воды источников питьевого водоснабжения, и устанавливает следующие методы определения жесткости воды:

- комплексонометрический метод (метод А);
- методы атомной спектрометрии (методы Б и В).

Метод Б по 5.1 применяют для определения массовой концентрации ионов кальция и магния.

Метод В по 5.2 является арбитражным по отношению к другим методам определения жесткости.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2053—77 Натрий сернистый 9-водный. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 3773—72 Аммоний хлористый. Технические условия

ГОСТ 4233—77 Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5456—79 Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия

ГОСТ 5457—75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 10652—73 Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б). Технические условия

ГОСТ 17433—80 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

ГОСТ 23950—88 Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации стронция

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

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

ГОСТ 29169—91(ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227—91(ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29251—91(ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

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

ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025—2006 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ Р 51309—99 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектрометрии

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

ГОСТ Р 51593—2000 Вода питьевая. Отбор проб

ГОСТ Р 51652—2000 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

ГОСТ Р 52029—2003 Вода. Единица жесткости

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Отбор проб

Общие требования к отбору проб — по ГОСТ Р 51592 и ГОСТ Р 51593.

Пробу отбирают объемом не менее 400 $см^3$ для анализа по методу А и не менее 200 $см^3$ для анализа по методам Б и В в емкость, изготовленную из полимерных материалов или стекла.

Срок хранения пробы воды — не более 24 ч.

Для увеличения срока хранения пробы и для предотвращения осаждения из воды карбонатов кальция (что характерно для подземных или бутилированных вод) пробу подкисляют кислотой до pH < 2. При определении жесткости по методу А подкисление проводят соляной кислотой, по методу Б — соляной или азотной кисло-

той, при использовании метода В — азотной кислотой. Контроль pH проводят по универсальной индикаторной бумаге или с использованием pH-метра. Срок хранения подкисленной пробы воды — не более одного месяца.

4 Комплексонометрический метод (метод А)

4.1 Метод основан на образовании комплексных соединений трилона Б с ионами щелочноземельных элементов. Определение проводят титрованием пробы раствором трилона Б при pH = 10 в присутствии индикатора. Наименьшая определяемая жесткость воды — 0,1 °Ж.

Если исследуемая проба была подкислена для консервации или проба имеет кислую среду, то в аликвоту пробы добавляют раствор гидроксида натрия (см. 4.3.8) до pH = 6 — 7. Если проба воды имеет сильнощелочную среду, то в аликвоту пробы добавляют раствор соляной кислоты (см. 4.3.7) до pH = 6 — 7. Контроль pH проводят по универсальной индикаторной бумаге или с использованием pH-метра. Для удаления из воды карбонат и бикарбонат ионов (что характерно для подземных или бутилированных вод) после добавления к аликвоте пробы раствора соляной кислоты до pH = 6 — 7 проводят ее кипячение или продувание воздухом или любым инертным газом в течение не менее пяти минут для удаления углекислого газа. Критерием наличия в воде значительного количества карбонатов может служить щелочная реакция воды.

Присутствие в воде более 10 мг/дм^3 ионов железа, более 0,05 мг/дм^3 каждого из ионов меди, кадмия, кобальта, свинца, более 0,1 мг/дм^3 каждого из ионов марганца (II), алюминия, цинка, кобальта, никеля, олова, а также цветность более 200° и повышенная мутность вызывают при титровании нечеткое изменение окраски в точке эквивалентности и приводят к завышению результатов определения жесткости. Ортофосфат- и карбонат-ионы могут осаждать кальций в условиях титрования при pH = 10.

Для уменьшения влияния содержащихся в воде цинка до 200 мг/дм^3, алюминия, кадмия, свинца до 20 мг/дм^3, железа до 5 мг/дм^3, марганца, кобальта, меди, никеля до 1 мг/дм^3 к аликвоте пробы до введения индикатора добавляют 2 см^3 раствора сульфида натрия (см. 4.3.6); для уменьшения влияния марганца до 1 мг/дм^3, железа, алюминия до 20 мг/дм^3, меди до 0,3 мг/дм^3 добавляют от 5 до 10 капель раствора гидроксиламина гидрохлорида (см. 4.3.5). Мутность (взвешенные вещества) пробы устраняют фильтрованием через мембранные фильтры с порами диаметром 0,45 мкм или бумажные обеззоленные фильтры «синяя лента». Влияние цветности и других факторов устраняют разбавлением пробы в ходе анализа по 4.5, если это позволяет определяемое значение жесткости воды.

Примечание — Фильтрование пробы может привести к занижению результатов определения жесткости воды, особенно воды с щелочной реакцией.

Если мешающие влияния устранить невозможно, то определение жесткости проводят методами атомной спектрометрии.

4.2 Средства измерения, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

Государственный стандартный образец (далее — ГСО) по ГОСТ 8.315 состава жесткости (общей жесткости) воды с относительной погрешностью аттестованного значения при доверительной вероятности $P = 0,95$ не более 1,5 %.

Весы лабораторные с ценой деления не более 0,01 г и наибольшим пределом взвешивания 210 г по ГОСТ 24104.

pH-метр любого типа.

Колбы мерные 2-го класса точности по ГОСТ 1770.

Пипетки градуированные 2-го класса точности по ГОСТ 29227 или пипетки с одной отметкой 2-го класса точности по ГОСТ 29169.

Бюретки 2-го класса точности вместимостью 25 $см^3$ и (или) 10 $см^3$ по ГОСТ 29251.

Мерные цилиндры (мензурки) по ГОСТ 1770.

Колбы плоскодонные или конические по ГОСТ 25336.

Капельница 2-50 ХС по ГОСТ 25336.

Воронки лабораторные по ГОСТ 25336.

Стаканы химические термостойкие по ГОСТ 25336.

Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

Фильтры мембранные с порами диаметром 0,45 мкм или бумажные обеззоленные фильтры «синяя лента».

Шкаф сушильный лабораторный, поддерживающий температуру (80 ± 5) °С.

Бумага универсальная индикаторная для контроля pH.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 и (или) бидистиллированная (вода дистиллированная, перегнанная повторно в стеклянных емкостях).

ГСО состава трилона Б массовой долей 2-водной динатриевой соли этилендиамин-N,N,N′,N′-тетрауксусной кислоты не менее 99,5 % или стандарт-титр (фиксанал) трилона Б или трилон Б (этилендиамин-N,N,N′,N′-тетрауксусной кислоты динатриевая соль 2-водная) по ГОСТ 10652, ч.д.а. или х.ч.

ГСО состава водного раствора ионов магния с относительной погрешностью аттестованного значения при доверительной вероятности $P = 0,95$ не более 1,0 % или стандарт-титр (фиксанал) сульфата (сернокислого) магния.

Стандарт-титр (фиксанал) соляной кислоты или азотной кислоты с молярной концентрацией 0,1 $моль/дм^3$.

Индикатор эриохром черный Т (хромогеновый черный ЕТ) или хромовый темно-синий кислотный (кислотный хромовый синий Т).

Аммония хлорид по ГОСТ 3773, ч.д.а.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 (25 %-ный), х.ч.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч., или азотная по ГОСТ 4461, х.ч.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, х.ч.

Натрия хлорид по ГОСТ 4233, х.ч.

Натрия сульфид по ГОСТ 2053, ч.д.а.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, ч.д.а. или х.ч.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ Р 51652.

Примечание — Допускается применение других реактивов с техническими и метрологическими характеристиками не хуже указанных.

4.3 Приготовление растворов и индикаторов

4.3.1 Раствор трилона Б молярной концентрации 25 ммоль/$дм^3$

Трилон Б высушивают при 80 °С в течение двух часов, отвешивают 9,31 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, растворяют в теплой от 40 °С до 60 °С бидистиллированной воде и после охлаждения раствора до комнатной температуры доводят до метки бидистиллированной водой. Установку поправочного коэффициента к концентрации раствора трилона Б (см. 4.4), приготовленного из

навески, проводят по раствору сульфата магния (см. 4.3.2). Раствор из ГСО состава трилона Б или стандарт-титра (фиксанала) трилона Б готовят в соответствии с инструкцией по применению, разбавляя его до требуемой концентрации. Раствор трилона Б пригоден для использования в течение шести месяцев. Рекомендуется не реже одного раза в месяц проверять значение поправочного коэффициента.

4.3.2 Раствор ионов магния молярной концентрации 25 ммоль/дм^3

Раствор готовят из ГСО состава водного раствора ионов магния или стандарт-титра (фиксанала) сульфата (сернокислого) магния в соответствии с инструкцией по его применению, при необходимости разбавляя до требуемой концентрации.

Примечание — Если в используемых стандарт-титрах (фиксаналах) или ГСО состава водных растворов концентрация вещества выражена в нормальностях (н), мг/дм^3, г/м^3 и т.п., необходимо провести пересчет концентрации вещества в моль/дм^3.

4.3.3 Буферный раствор pH = (10 ± 0,1)

Для приготовления 500 см^3 буферного раствора в мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 10 г хлорида аммония, добавляют 100 см^3 бидистиллированной воды для его растворения и 50 см^3 25 %-ного водного аммиака, тщательно перемешивают и доводят до метки бидистиллированной водой. Буферный раствор пригоден для использования в течение двух месяцев при его хранении в плотно закрытой емкости, изготовленной из полимерного материала. Рекомендуется периодически перед применением буферного раствора проверять его pH с использованием pH-метра. Если значение pH изменилось более чем на 0,2 единицы pH, то готовят новый буферный раствор.

4.3.4 Индикаторы

4.3.4.1 Раствор индикатора

Для приготовления 100 см^3 раствора индикатора в стакан вместимостью не менее 100 см^3 помещают 0,5 г индикатора эриохром черный Т, добавляют 20 см^3 буферного раствора, тщательно перемешивают и добавляют 80 см^3 этилового спирта. Раствор пригоден для использования в течение десяти суток при хранении в темной стеклянной емкости.

Допускается вместо индикатора эриохром черный Т использовать индикатор хромовый темно-синий кислотный, раствор которого готовят аналогичным способом. Срок хранения этого раствора — не более трех месяцев.

4.3.4.2 Сухая смесь индикатора

Сухую смесь индикатора готовят в следующей последовательности: 0,25 г эриохрома черного Т смешивают с 50 г хлорида натрия в фарфоровой ступке и тщательно растирают. Смесь пригодна для использования в течение одного года при хранении в темной стеклянной емкости.

4.3.5 Раствор гидроксиламина гидрохлорида

Для приготовления 100 см^3 раствора 1 г гидроксиламина гидрохлорида ($NH_2OH \cdot HCl$) растворяют в 100 см^3 бидистиллированной воды. Раствор пригоден для использования в течение двух месяцев.

4.3.6 Раствор сульфида натрия

Для приготовления 100 см^3 раствора 5 г сульфида натрия $Na_2S \cdot 9H_2O$ или 3,5 г $Na_2S \cdot 5H_2O$ растворяют в 100 см^3 бидистиллированной воды. Раствор готовят в день проведения определений.

4.3.7 Раствор соляной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 1000 см³, наполовину заполненную бидистиллированной водой, наливают 8 см³ соляной кислоты и доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения раствора — не более шести месяцев.

Приготовление раствора кислоты из стандарт-титра (фиксанала) проводят в соответствии с инструкцией по его приготовлению.

4.3.8 Раствор гидроксида натрия молярной концентрации 0,2 моль/дм³

Для приготовления 1000 см³ раствора в стакан помещают 8 г гидроксида натрия, растворяют в бидистиллированной воде, после остывания раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения раствора в емкости, изготовленной из полимерного материала, — не более шести месяцев.

4.4 Установление коэффициента поправки к концентрации раствора трилона Б

В коническую колбу вместимостью 250 см³ вносят 10,0 см³ раствора ионов магния (см. 4.3.2), добавляют 90 см³ бидистиллированной воды, 5 см³ буферного раствора (см. 4.3.3), от 5 до 7 капель раствора индикатора (см. 4.3.4.1) или от 0,05 до 0,1 г сухой смеси индикатора (см. 4.3.4.2) и сразу титруют раствором трилона Б (см. 4.3.1) до изменения окраски в эквивалентной точке от винно-красной (красно-фиолетовой) до синей (с зеленоватым оттенком) при использовании индикатора эриохром черный Т, а при использовании индикатора хромовый темно-синий кислотный до синей (сине-фиолетовой).

Раствор трилона Б в начале титрования добавляют довольно быстро при постоянном перемешивании. Затем, когда цвет раствора начинает меняться, раствор трилона Б добавляют медленно. Эквивалентной точки достигают при изменении окрашивания, когда цвет раствора перестает меняться при добавлении капель раствора трилона Б.

Титрование проводят на фоне титрованной контрольной пробы. В качестве контрольной пробы можно использовать немного перетитрованную анализируемую пробу. За результат принимают среднеарифметическое значение результатов не менее двух определений.

Коэффициент поправки K к концентрации раствора трилона Б вычисляют по формуле

$$K = \frac{10}{V}, \qquad (1)$$

где V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см³;

10 — объем раствора ионов магния (см. 4.3.2), см³.

Примечание — При приготовлении растворов по 4.3, 4.4 допускается вместо бидистиллированной воды использовать дистиллированную воду, если определяемое значение жесткости более 1 °Ж.

4.5 Порядок проведения определений

4.5.1 Выполняют два определения, для чего пробу анализируемой воды делят на две части.

4.5.2 В колбу вместимостью 250 см³ помещают первую часть аликвоты пробы анализируемой воды объемом 100 см³, 5 см³ буферного раствора (см.4.3.3), от 5 до 7 капель раствора индикатора (см. 4.3.4.1) или от 0,05 до 0,1 г сухой смеси индикатора (см. 4.3.4.2) и титруют раствором трилона Б (см. 4.3.1), как описано в 4.4.

4.5.3 Вторую часть аликвоты пробы объемом 100 см³ помещают в колбу вместимостью 250 см³, добавляют 5 см³ буферного раствора, от 5 до 7 капель раствора индикатора или от 0,05 до 0,1 г сухой смеси индикатора, добавляют раствор трилона Б, которого берут на 0,5 см³ меньше, чем пошло на первое титрование (см. 4.5.2), быстро и тщательно перемешивают и титруют (дотитровывают), как описано в 4.4.

Примечания

1 Нечеткое изменение окраски индикатора в эквивалентной точке или изменение окраски на серый цвет указывает на присутствие мешающих веществ. Устранение мешающих влияний — по 4.1. Если мешающие влияния устранить невозможно, определение жесткости проводят методами атомной спектрометрии (см. раздел 5).

2 Если расход раствора трилона Б превышает 20 см³ при использовании бюретки вместимостью 25 см³ или 9 см³, или 10 см³, то объем анализируемой пробы уменьшают, добавляя в нее бидистиллированную воду до объема 100 см³. Аликвоту пробы уменьшают и для устранения влияния цветности воды.

3 Если расход раствора трилона Б менее 1см³ при использовании бюретки вместимостью 25 см³ или 0,5 см³, или 10 см³, то рекомендуется использовать раствор трилона Б молярной концентрации 5 ммоль/дм³ или 2,5 ммоль/дм³. Раствор трилона Б по 4.3.1 разбавляют в 5 или 10 раз.

4.6 Обработка результатов определения

4.6.1 Жесткость воды *Ж*, °Ж, вычисляют по формуле

$$Ж = M \cdot F \cdot K \cdot V_{тр} / V_{пр}, \qquad (2)$$

где M — коэффициент пересчета, равный 2 $C_{тр}$, где $C_{тр}$ — концентрация раствора трилона Б, моль/м³ (ммоль/дм³), (как правило, $M = 50$);

F — множитель разбавления исходной пробы воды при консервировании (как правило $F = 1$);

K — коэффициент поправки к концентрации раствора трилона Б, вычисленный по формуле (1);

$V_{тр}$ — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см³;

$V_{пр}$ — объем пробы воды, взятой для анализа, см³.

4.6.2 За результат измерения принимают среднеарифметическое значение результатов двух определений. Приемлемость результатов определений оценивают исходя из условия

$$|Ж_1 - Ж_2| \le r, \qquad (3)$$

где r — предел повторяемости (таблица 1);

$Ж_1$ и $Ж_2$ — результаты определений по 4.5.2 и 4.5.3, °Ж.

Если расхождение между двумя результатами превышает установленное значение, то определение жесткости воды повторяют. Проверку приемлемости в этом случае проводят по ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

4.7 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерений с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 1, при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Таблица 1

Диапазон измерений жесткости Ж, °Ж	Границы интервала, в котором погрешность находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$, $\pm \Delta$, °Ж	Предел повторяемости r, °Ж	Предел воспроизводимости R, °Ж
От 0,1 до 0,4 включ.	0,05	0,05	0,07
Св. 0,4	0,15 · Ж	0,1 · Ж	0,21 · Ж

4.8 Контроль качества результатов измерений

4.8.1 Стабильность результатов измерений в лаборатории контролируют по ГОСТ Р ИСО 5725—6 (раздел 6) с применением ГСО или раствора ГСО состава жесткости воды, в наибольшей степени отражающего значение жесткости анализируемых в лаборатории вод.

4.8.2 Проверку совместимости результатов измерений, полученных в двух лабораториях, проводят по ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Если действительное значение жесткости в образце сравнения неизвестно, то результаты считают согласующимися при условии

$$|Ж_{L1} - Ж_{L2}| \le R, \quad (4)$$

где $Ж_{L1}$ и $Ж_{L2}$ — результаты измерений, полученные в двух лабораториях, °Ж;

R — предел воспроизводимости для значения жесткости $0,5 (Ж_{L1} + Ж_{L2})$ (таблица 1).

Если действительное (опорное) значение жесткости в образце сравнения известно, то результаты считают согласующимися при условии

$$|Ж_{L1} - Ж_{L2}| <<= R_{\mu}, \quad (5)$$

где $Ж_{L1}$, $Ж_{L2}$ — результаты измерений, полученные в двух лабораториях, °Ж;

R_{μ} — предел воспроизводимости для значения жесткости μ (таблица 1);

μ — действительное (опорное) значение жесткости в образце сравнения, °Ж.

Примечание — Если в используемых ГСО жесткость выражена в ммоль/дм^3 (моль/м^3), то необходимо провести пересчет в градусы жесткости по ГОСТ Р 52029[1)].

4.9 Оформление результатов

Результаты измерений регистрируют в протоколе (отчете) по ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025. В протоколе указывают применяемый в лаборатории метод по настоящему стандарту.

Результат измерений может быть представлен в виде

$$(Ж \pm \Delta)\ °Ж, \quad (6)$$

где $Ж$ — значение жесткости воды, °Ж;

Δ — границы интервала, в котором погрешность определения жесткости воды находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$ (таблица 1).

[1)] Значение жесткости воды, выраженное в ммоль/дм^3, численно равно значению, выраженному в °Ж.

5 Методы атомной спектрометрии

5.1 Определение жесткости воды методом измерения концентраций ионов кальция и магния пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией (метод Б)

Метод основан на измерении резонансного поглощения света свободными атомами химических элементов магния и кальция при прохождении света через атомный пар исследуемого образца, образующийся в пламени. Для устранения мешающих влияний в аликвоту пробы добавляют хлорид лантана или хлорид цезия.

5.1.1 Отбор проб — в соответствии с разделом 3.

5.1.2 Средства измерения, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

Весы, лабораторная и мерная посуда, вспомогательное оборудование, материалы, вода бидистиллированная, соляная или азотная кислоты — по 4.2.

Атомно-абсорбционный спектрометр, настроенный и установленный в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации, оборудованный для использования пламени воздух-ацетилен или закись азота-ацетилен, лампой с полым катодом для определения кальция и магния.

Примечание — Пламя закись азота-ацетилен рекомендуется применять, если состав проб сложный или неизвестный, а также для проб с высоким содержанием фосфатов, сульфатов, ионов алюминия или кремния.

ГСО состава водных растворов иона магния и иона кальция с относительной погрешностью аттестованных значений массовых концентраций не более 1% при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Лантан хлористый семиводный, $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ или оксид лантана La_2O_3, х.ч., если используют воздушно-ацетиленовое пламя, или цезий хлористый CsCl, х.ч., если используют пламя закись азота-ацетилен.

Закись азота.

Воздух сжатый по ГОСТ 17433.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

5.1.3 Приготовление растворов

5.1.3.1 Раствор хлорида лантана, массовой концентрации лантана 20 г/дм^3

Для приготовления 1000 см^3 раствора 24 г оксида лантана медленно и осторожно растворяют в 50 см^3 концентрированной соляной кислоты, взбалтывая до растворения оксида лантана, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой или 54 г хлорида лантана растворяют в от 500 до 600 мл раствора соляной кислоты (см.4.3.7), переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят до метки раствором соляной кислоты. Срок хранения раствора — не более трех месяцев.

5.1.3.2 Раствор хлорида цезия, массовой концентрации цезия 20 г/дм^3

Для приготовления 1000 см^3 раствора в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 25 г хлорида цезия и доводят до метки раствором соляной кислоты (см. 4.3.7). Срок хранения раствора — не более трех месяцев.

5.1.3.3 Основной раствор кальция-магния

Для приготовления основного раствора кальция-магния массовой концентрации кальция 20 мг/дм^3 и магния 4 мг/дм^3 в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 пипеткой вносят 20,0 см^3 ГСО состава водного раствора кальция массовой концентра-

ции 1 г/дм^3 и 4,0 см^3 ГСО состава водного раствора магния массовой концентрации 1 г/дм^3 и доводят до метки раствором соляной кислоты (см. 4.3.7). Допускается готовить основной раствор кальция-магния с другими значениями концентраций ионов кальция и магния, в наибольшей степени отражающими состав анализируемых вод. Срок хранения раствора — не более двух месяцев.

5.1.3.4 Градуировочные растворы кальция и магния

В семь мерных колб вместимостью 100 см^3 добавляют 10 см^3 раствора хлорида лантана (см. 5.1.3.1), если используют воздушно-ацетиленовое пламя, или 10 см^3 раствора хлорида цезия (см. 5.1.3.2), если используют пламя закись азота-ацетилен; затем в шесть мерных колб добавляют необходимый объем основного раствора кальция-магния (см. таблицу 2), в седьмую колбу его не добавляют (холостой раствор). Доводят содержимое всех семи колб до метки раствором соляной кислоты (см. 4.3.7). Срок хранения раствора — не более одного месяца.

Примеры получаемых концентраций градуировочных растворов кальция и магния приведены в таблице 2.

Таблица 2

Массовая концентрация, мг/дм^3	Объем основного раствора кальция-магния, см^3						
	0	5	10	15	25	50	75
Ионов кальция	0	1,0	2,0	3,0	5,0	10	15
Ионов магния	0	0,2	0,4	0,6	1,0	2,0	3,0

5.1.4 Подготовка спектрометра

5.1.4.1 Атомно-абсорбционный спектрометр готовят к работе в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации. Значения аналитических длин волн составляют для кальция 422,7 нм, для магния 285,2 нм.

5.1.4.2 Градуировка спектрометра

В соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации спектрометра градуировочные растворы распыляют в пламени горелки и регистрируют поглощение каждого элемента на аналитической длине волны. В промежутках между градуировочными растворами рекомендуется вводить раствор соляной кислоты. Градуировочные зависимости абсорбции кальция и магния от их содержания в градуировочных растворах устанавливают по среднеарифметическим значениям результатов трех измерений для каждого градуировочного раствора за вычетом среднеарифметического значения результата трех измерений холостого раствора.

5.1.4.3 Контроль стабильности градуировочных зависимостей проводят через каждые десять проб, повторяя измерение одного из градуировочных растворов. Если измеренная концентрация этого градуировочного раствора отличается от действительной более чем на 7 %, то градуировку повторяют.

5.1.5 Подготовка проб для анализа

В мерные колбы вместимостью 100 см^3 вносят по 10 см^3 раствора хлорида лантана, если используют воздушно-ацетиленовое пламя, или 10 см^3 раствора хлорида цезия, если используют пламя закись азота-ацетилен, затем добавляют аликвоту пробы воды (как правило, не более 10 см^3) и доводят до метки раствором соляной кислоты (см. 4.3.7).

Если измеренное содержание кальция или магния в исследуемой пробе выше максимальных значений, установленных при градуировке спектрометра, то для определений используют уменьшенный объем анализируемой пробы.

Примечание — При приготовлении растворов по 5.1.3 — 5.1.5 допускается использовать мерные колбы меньшей вместительности, пропорционально уменьшая объемы применяемых растворов и аликвот.

5.1.6 Порядок проведения определения

5.1.6.1 В соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации спектрометра в него вводят анализируемые растворы, подготовленные по 5.1.3.4, а в промежутках между ними — раствор соляной кислоты (см. 4.3.7). Определяют поглощение каждого элемента при аналитической длине волны.

5.1.6.2 Одновременно проводят холостой опыт, используя те же реактивы и в тех же количествах, что и при подготовке проб по 5.1.5, заменив исследуемый объем анализируемой пробы бидистиллированной водой.

Примечание — При приготовлении растворов по 5.1.3 — 5.1.6 вместо раствора соляной кислоты допускается использовать раствор азотной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/дм^3.

5.1.7 Обработка результатов определения

По градуировочной зависимости (см. 5.1.4.2), в том числе с использованием программного обеспечения спектрометра, определяют массовые концентрации кальция и магния в исследуемых растворах и в холостом растворе и вычисляют содержание кальция и магния в пробе, учитывая разбавление пробы и значение, полученное в опыте с холостым раствором.

Жесткость воды $Ж$, °Ж, вычисляют по формуле

$$Ж = \Sigma (C_i / C_{i2}) \cdot F \cdot V_к / V_п, \qquad (7)$$

где C_i — массовая концентрация элемента в пробе воды, определенная по градуировочной зависимости, за вычетом результата анализа холостого раствора, мг/дм^3;

C_{i2} — массовая концентрация элемента, мг/дм^3, численно равная его 1/2 моля;

F — множитель разбавления исходной пробы воды при консервировании (как правило, $F = 1$);

$V_к$ — вместимость колбы, в которой проводили подготовку пробы, по 5.1.5, см^3;

$V_п$ — объем пробы воды, взятой для анализа, см^3.

5.1.8 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерений элементов (кальция и магния) с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 3, при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Таблица 3

Диапазон измерений концентрации элементов, С, мг/дм^3	Границы интервала, в котором погрешность измерения находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$, $\pm \Delta_л$, мг/дм^3	Предел повторяемости r, мг/дм^3	Предел воспроизводимости R, мг/дм^3
От 1,0 до 50 включ. Св. 50	0,1 · С 0,07 · С	0,1 · С 0,07 · С	0,14 · С 0,1 · С

5.1.9 Контроль качества результатов определений — по 4.8. Вместо ГСО состава жесткости воды можно использовать ГСО состава водных растворов ионов магния и кальция. Значения пределов повторяемости и воспроизводимости — в соответствии с таблицей 3.

5.1.10 Оформление результатов — по 4.9. Значение Δ вычисляют по формуле

$$\Delta = \sqrt{\Sigma (\Delta_э / C_{/э})^2}, \quad (8)$$

где $\Delta_э$ — границы интервала, в котором погрешность измерения элемента в пробе воды находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$, мг/дм^3 (см. таблицу 3);

$C_{/э}$ — массовая концентрация элемента, мг/дм^3, численно равная его 1/2 моля.

Примечание — В случае необходимости расчета жесткости воды с учетом содержания и других щелочноземельных элементов определение ионов стронция проводят по ГОСТ 23950, бария — по ГОСТ Р 51309, вычисление и оформление результатов — по 5.2.

5.2 Определение жесткости воды методом измерения концентраций ионов щелочноземельных элементов атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (метод В)

5.2.1 Определение содержания в пробе воды ионов щелочноземельных элементов (магния, кальция, стронция, бария) проводят по ГОСТ Р 51309.

Жесткость воды $Ж$, °Ж, вычисляют по формуле

$$Ж = \Sigma (C_i / C_{/э}), \quad (9)$$

где C_i — массовая концентрация элемента в пробе воды, определенная по ГОСТ Р 51309, мг/дм^3;

$C_{/э}$ — массовая концентрация элемента, мг/дм^3, численно равная 1/2 его моля.

5.2.2 Контроль качества результатов измерений — по 4.8. При этом вместо ГСО состава жесткости воды можно использовать ГСО состава водных растворов ионов магния, кальция, бария, стронция; значения пределов повторяемости (сходимости) и воспроизводимости — по ГОСТ Р 51309 (таблица 4).

5.2.3 Оформление результатов — по 4.9. Значение Δ вычисляют по формуле

$$\Delta = \sqrt{\Sigma (0,01 \delta C_i / C_{/э})^2}, \quad (10)$$

где δ — границы интервала, в котором относительная погрешность определения элемента находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$ по ГОСТ Р 51309 (таблица 3), %;

C_i — массовая концентрация элемента в пробе воды, определенная по ГОСТ Р 51309, мг/дм^3;

$C_{/э}$ — массовая концентрация элемента, мг/дм^3, численно равная его 1/2 моля.

5.2.4 При концентрации в пробе воды ионов стронция и бария менее 10 % (суммарно) общего содержания щелочноземельных элементов допускается не учитывать содержание стронция и бария при расчете жесткости воды.

УДК 663.6:006.354 ОКС 13.060.20 Н09 ОКП 01 3100

Ключевые слова: питьевая вода, природная вода, жесткость, методы определения, комплексонометрия, атомная спектрометрия

gost.e-ecolog.ru