РД 52.08.27-88
Методические указания. Методика определения основных минеральных и биогенных компонентов в болотных водах. Турбидиметрическое определение сульфатов в болотных водах

gost.e-ecolog.ru

УДК 543.721:556.5 Группа Т58

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
Методика определения основных минеральных и биогенных компонентов в болотных водах. Турбидиметрическое определение сульфатов в болотных водах ОКСТУ

РД 52.08.27-88

Дата введения

I. ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

Настоящие методические указания устанавливают порядок определения сульфатов турбидиметрическим методом в интервале содержаний от I до 50 мг/дм^3 в болотных водах* цветностью от 100 до 1000 градусов шкалы цветности.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА АНАЛИЗА

Метод определения сульфатов основан на измерении интенсивности помутнения растворов в результате реакции взаимодействия сульфат-ионов с ионами бария

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \quad (I)$$

Измерение оптической плотности растворов проводят на фотоколориметре в диапазоне длин волн λ = 375-425 нм. Минимальная определяемая концентрация сульфатов составляет I мг/дм^3.

Определению мешают взвешенные, окрашенные, опалесцирующие вещества, а также гидрокарбонаты, фосфаты и кремнекислота.

Ввиду низких содержаний фосфатов гидрокарбонатов и кремнекислоты, не превышающих 25 мг/дм^3 в болотных водах, их влиянием на результаты определения сульфатов можно пренебречь. Устранение влияния окрашенных веществ при цветности воды выше 100 градусов шкалы цветности, производят в соответствии с разделом 6.

*РД можно применять для других типов вод (кроме болотных) с большим содержанием гумуса.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Фотоэлектроколориметр любого типа по ГОСТ 12063-78

3.2. Весы аналитические типа ВАР-200 по ТУ 25-06-1131-75 или другого типа, равнозначные по точности.

3.3. Посуда и вспомогательные устройства

3.3.1. Колбы мерные по ГОСТ 1770-74Е вместимостью 0,025 $дм^3$ – 10 шт.

3.3.2. Пипетки по ГОСТ 20292-74Е вместимостью 5 $см^3$ – 1 шт., 10 $см^3$ – 2 шт.

3.3.3. Цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74Е 50 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 2 шт.

3.3.4. Стаканчики для взвешивания по ГОСТ 25336-82Е – 2 шт.

3.3.5. Воронки конические по ГОСТ 25336-82Е диаметром 6 см – 10 шт., 12 см – 10 шт.

3.3.6. Шпатель по ГОСТ 9147-80Е – 1 шт.

3.3.7. Фильтры обеззоленные "красная лента" ТУ6-09-1678-77 – 10 шт.

3.3.8. Стаканы для выпаривания по ГОСТ 25336-82Е вместимостью 10 $см^3$ – 12 шт.

3.3.9. Установка сборная для получения бидистиллированной воды.

3.3.10. Колбы конические по ГОСТ 25336-82 вместимостью 25 $см^3$ – 12 шт.

3.3.11. Электроплитки по ГОСТ 14919-83Е – 3 шт.

3.4. Реактивы

3.4.1. Этиловый спирт по ГОСТ 11547-80.

3.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

3.4.3. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77 квалификации "ч.д.а."

3.4.4. Барий хлористый по ГОСТ 4108-72 квалификации "х.ч."

3.4.5. Калий сернокислый по ГОСТ 4145-74 квалификации "х.ч."

4. ОТБОР ПРОБ

Пробы болотных вод отбирают в полиэтиленовые бутылки вместимостью 0,5 $дм^3$ и 1 $дм^3$. Объем отбираемой пробы должен составлять 1,5 $дм^3$.

При отборе пробы бутылки предварительно ополаскивают исследуемой болотной водой.

В целях соблюдения требований герметичности сразу после отбора пробы бутылки плотно закрывают полиэтиленовой крышкой с прокладкой.

Пробы не консервируют.

Пробы хранят в темном месте при температуре 20 ± 5°С.

Максимальный срок хранения проб – 1 месяц.

Транспортировка проб производится в полиэтиленовых бутылках, упакованных в ящик.

5. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

5.1. Приготовление растворов, необходимых для анализа

5.1.1. 5%-й раствор хлористого бария

5 г хлористого бария растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерном цилиндре до 100 $см^3$. Раствор фильтруют. Раствор устойчив.

5.1.2. Раствор смешанного реактива – водно-спиртовой раствор хлористого бария

100 $см^3$ 5%-го водного раствора хлористого бария с помощью цилиндра вместимостью 500 $см^3$ смешивают с 200 $см^3$ этилового спирта, прибавив несколько капель соляной кислоты (1:1), доводят величину pH приблизительно до 3, фильтруют и оставляют на 1–2 суток. После выстаивания смешанным реактивом можно пользоваться в течение месяца.

5.1.3. Раствор соляной кислоты (1:1)

С помощью мерного цилиндра вместимостью 50 $см^3$ разбавляют концентрированную соляную кислоту дистиллированной водой в 2 раза. Хранят в капельнице.

5.1.4. Водно-спиртовой раствор (1:2)

100 $см^3$ дистиллированной воды с помощью мерного цилиндра вместимостью 500 $см^3$ смешивают с 200 $см^3$ этилового спирта. Перемешивают, доводят pH приблизительно до 3 с помощью раствора

соляной кислоты (I:I). Переливают в стеклянную склянку с плотной притертой пробкой. Раствор устойчив.

5.2. Способы очистки лабораторной посуды

Посуду перед использованием в анализе моют и обезжиривают хромовой смесью. Остатки использованного для мытья реактива полностью удаляют промывкой посуды водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу.

5.3. Способы пробоподготовки

В случае присутствия в пробах взвешенных веществ пробы перед определением фильтруют через фильтр "красная лента".

5.4. Способы хранения промежуточных продуктов анализа

Экстракты, полученные после выпаривания проб, хранят в стеклянных колбах вместимостью 25 $см^3$ с притертыми пробками в течение I-2 суток.

6. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

С целью устранения мешающего влияния цветности пробы выпаривают. В стеклянные стаканы вместимостью I00 $см^3$ отбирают с помощью пипетки вместимостью 50 $см^3$ исследуемые пробы (в серии не более I0 проб), добавляют 5 капель раствора соляной кислоты (I:I и ставят выпаривать на песчаную баню при температуре 60-80°С до объема I8-22 $см^3$. Для проведения холостого опыта отбирают 50 $см^3$ бидистиллированной воды, добавляют 5 капель соляной кислоты (I:I) и выпаривают в тех же условиях, что и пробы. После охлаждения исследуемые пробы и холостую пробу фильтруют через фильтр "красная лента" в мерные колбы вместимостью 25 $см^3$, стакан и фильтр промывают дистиллированной водой, собирая промывные воды в ту же колбу и доводят объем дистиллированной водой до метки на колбе. Аналогичные процедуры проводят и для холостой пробы. Полученные экстракты проб можно хранить в течение I-2 суток.

В конические колбы вместимостью 25 $см^3$ отбирают с помощью пипетки вместимостью 5 или I0 $см^3$ аликвотные объемы полученных экстрактов холостой пробы и исследуемых проб в зависимости от содержания сульфатов в пробах, указанные в таблице. Добавляют с помощью пипеток 2 $см^3$ дистиллированной воды, 5 $см^3$ смешанного реактива,

нагревают на песчаной бане до температуры 60-80°С, переносят в мерные колбы вместимостью 25 см³, доводят объем до меток на колбах дистиллированной водой и перемешивают.

Ориентировочное содержание сульфата в пробе, мг/дм³	Аликвотный объем пробы, см³
От 1 до 5 включ.	10,0
Св.5 " 10 "	5,0
10 " 15 "	2,5
15 " 20 "	1,0
20 " 50 "	Предварительное разбавление выпаренной пробы

Параллельно для определения фонового поглощения проб в мерные колбы вместимостью 25 см³ отбирают те же аликвотные объемы экстрактов проб, добавляют 5 см³ водно-спиртового раствора без хлористого бария, доводят объем до метки на колбах дистиллированной водой и перемешивают.

Измерение оптической плотности растворов проводят через 15-20 минут после доведения объема раствора до метки на колбе и перемешивания.

7. ПОДГОТОВКА СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ К РАБОТЕ

7.1. Приготовление образца для градуировки

Для установления градуировочной характеристики используют раствор сульфата калия.

7.1.1. Приготовление раствора сульфата калия с концентрацией сульфата 1000 мг/дм³

0,1814 г сульфата калия взвесить на аналитических весах, количественно перенести в мерную колбу вместимостью 100 см³, довести до метки дистиллированной водой и перемешать. Хранить в стеклянной колбе с плотно притертой пробкой в течение месяца.

7.1.2. Приготовление раствора сульфата калия с концентрацией сульфата 100 мг/дм³

С помощью пипетки поместить 10 см³ раствора сульфата калия с концентрацией 1000 мг/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³,

довести до метки дистиллированной водой и перемешать. Раствор устойчив в течение недели.

7.1.3. Приготовление образца для градуировки с концентрацией сульфата 25 мг/дм^3

С помощью пипетки поместить 25 см^3 раствора сульфата калия с концентрацией 100 мг/дм^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3, довести до метки дистиллированной водой и перемешать. Погрешность приготовления образца для градуировки не превышает 0,26мг/дм^3 Раствор с концентрацией сульфата 25 мг/дм^3 хранению не подлежит.

7.2. Установление градуировочной характеристики

В мерные колбы в естимостью 25 см^3 отбирают последовательно 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; см^3 образца для градуировки. Объемы от 1 до 5 см^3 отбирают пипеткой вместимостью 5 см^3, Объем 6 см^3 – пипеткой вместимостью 10 см^3. Добавляют в колбы с помощью пипетки вместимостью 5 см^3 смешанный реактив, доводят объем до метки дистиллированной водой, перемешивают. Содержание сульфатов в образцовых растворах составит соответственно: 0; 1,00$\pm$ $\pm$ 0,05; 2,00 $\pm$ 0,05; 3,00 $\pm$ 0,06; 4,00 $\pm$ 0,07; 5,00 $\pm$ 0,08; 6,00 $\pm$ 0,09 мг/дм^3. Градуировочная характеристика строится графически в координатах: содержание сульфата в образцовых растворах – оптическая плотность. Линейная зависимость между оптической плотностью растворов и концентрацией сульфатов сохраняется в пределах от 0 до 6 мг/дм^3.

7.3. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при смене реактивов, но не реже одного раза в месяц. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не менее, чем на 3 образцах. Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении условия:

$$|x - c| \leq 2\sigma(\Delta), \qquad (2)$$

где x – результат контрольного измерения, соответствующий значению выходного сигнала;

$\sigma(\Delta)$ – значение показателя воспроизводимости измерений, соответствующее содержанию C измеряемого компонента в образце для градуировки.

Если условие стабильности не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца. Если условие стабильности не выполняется и при повторном измерении, следует установить новую градуировочную характеристику.

8. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение оптической плотности растворов проводят на фотоколориметре любой модели. Оптимальный режим работы: светофильтр № 3 в диапазоне длин волн λ = 375 – 415нм, кювета – 20 мм. В кювете сравнения – дистиллированная вода.

Для получения поправки на загрязненность реактивов и воздуха вначале проводят измерение оптической плотности холостой пробы ($\mathcal{D}_0$). Для определения фонового поглощения пробы измеряют оптическую плотность пробы ($\mathcal{D}^c_{пр}$), приготовленной без добавления хлористого бария и проведшей все стадии анализа (раздел 6). Затем измерят оптическую плотность пробы ($\mathcal{D}_{пр}$) с добавлением хлористого бария и проведшей все стадии анализа, как описано в разделе 6.

Оптическую плотность пробы с учетом фонового поглощения и холостой пробы рассчитывают по формуле:

$$\mathcal{D}'_{пр} = \mathcal{D}_{пр} - \mathcal{D}_0 - \mathcal{D}^c_{пр}, \qquad (3)$$

где: $\mathcal{D}_{пр}$ – оптическая плотность пробы с добавлением хлористого бария; $\mathcal{D}_0$ – оптическая плотность холостой пробы; $\mathcal{D}^c_{пр}$ – фоновая оптическая плотность пробы без добавления хлористого бария.

Расчет содержания сульфатов в пробе проводят по величине $D'_{пр}$ нанесением на градуировочный график, построенный в соответствии с разделом 7.
Если величина $D'_{пр}$ находится на границе градуировочного графика, определение повторяют из меньшего аликвотного объема экстракта пробы.

9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

9.1. Расчет содержания сульфата в исследуемой пробе проводят по формуле:

$$C_p = \frac{C \cdot 25}{V_{пр} \cdot 2}, \qquad (4)$$

где C_p – концентрация сульфатов в пробе, мг/дм^3;
C – концентрация сульфатов в пробе, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;
$V_{пр}$ – аликвотный объем выпаренной пробы, см^3;
2 – степень концентрирования пробы в процессе выпаривания;
25 – объем мерной колбы, используемый при разбавлении, см^3.
Расчет концентраций сульфатов в пробе производится с учетом округления получаемых результатов до $n \cdot 10^{-1}$ мг/дм^3.
Расчеты выполняются ручным способом.

9.2. Характеристика суммарной погрешности измерений

5	± 0,8	мг/дм^3	P – 0,95
10	± 1,4	мг/дм^3	P – 0,95
50	± 3,0	мг/дм^3	P – 0,95

10. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ АНАЛИТИКА

К выполнению измерений допускаются лица с высшим или средним специальным образованием, либо лица специального образования, но со стажем работы в лаборатории не менее 1 года, освоившие проведение фотометрических измерений.

II. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

II.I. По степени воздействия на организм сульфат калия не представляет опасности. Соляная кислота, хлористый барий по ГОСТ I2.I.007-76 относятся к вредным веществам 2 класса опасности. Этиловый спирт по ГОСТ I2.I.007-76 относится к вредным веществам 4 класса опасности. Содержание этих веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать значений, установленных ГОСТ I2.I.005-76. Работы следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

II.2. Оператор, которому поручено проведение анализа, должен быть проинструктирован о мерах предосторожности при работе с конкретными вредными веществами.

I2. НОРМЫ ЗАТРАТЫ РАБОЧЕГО ВРЕМЕНИ НА АНАЛИЗ

Для проведения отбора и анализа серии из десяти проб требуется:

на отбор проб	3,2 чел./ч;
на приготовление реактивов и растворов	I,0 чел./ч;
на подготовку посуды	0,3 чел./ч;
на проведение выпаривания и фильтрования проб	3,0 чел./ч;
на проведение анализа	0,8 чел./ч;
на выполнение измерений	0,5 чел./ч;
на вычисление результатов	0,5 чел./ч;
на установление градуировочной характеристики	I,5 чел./ ч;
на контроль стабильности градуировочной характеристики	0,5 чел./ч.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГИДРОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ГОСКОМГИДРОМЕТА

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 27

о метрологической аттестации

турбидиметрической методики выполнения измерений содержаний сульфатов в болотных водах

На основании результатов метрологической аттестации, проведенной в ГГИ, данная МВИ допускается к применению в лабораториях Госкомгидромета для сильноокрашенных болотных вод.

Результаты метрологической аттестации МВИ.

Значения показателей воспроизводимости и правильности МВИ

Интервалы измеряемых содержаний сульфатов, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости σ (Δ)	Показатель правильности (Δ_c)
1 - 5	0,36	0,40
5 - 10	0,66	0,50
10 - 50	1,4	1,5

Зам. директора ГГИ Вуглинский В.С.

Зам. директора ГХИ, главный метролог Кимстач В.А.

gost.e-ecolog.ru