МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.405–2018

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СУЛЬФАТОВ В ВОДАХ
Методика измерений турбидиметрическим методом

Ростов-на-Дону
2018

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Ю.А. Андреев, канд. хим. наук (руководитель разработки), Т.С. Евдокимова (ответственный исполнитель), А.А. Назарова, канд. хим. наук

3 СОГЛАСОВАН с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 12.07.2018 и Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 23.07.2018

4 УТВЕРЖДЕН Руководителем Росгидромета 24.07.2018

ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 17.08.2018 № 358

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «ГХИ»
Свидетельство об аттестации методики измерений № 405.RA.RU.311345–2018 от 14.06.2018

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 07.08.2018 за номером РД 52.24.405–2018

7 ВЗАМЕН РД 52.24.405-2005 « Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика выполнения измерений турбидиметрическим методом»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2029 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2018

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требования к показателям точности измерений 2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 4
4.3 Дополнительное оборудование и реактивы для подготовки активного угля 5
5 Метод измерений 5
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 5
7 Требования к квалификации операторов 5
8 Требования к условиям измерений 6
9 Подготовка к выполнению измерений 6
9.1 Отбор и хранение проб 6
9.2 Приготовление растворов 6
9.3 Приготовление градуировочных растворов 7
9.4 Установление градуировочных зависимостей 8
9.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики 9
10 Порядок выполнения измерений 9
11 Обработка результатов измерений 10
12 Оформление результатов измерений 10
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 11
13.1 Общие положения 11
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 11
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 12
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 13
Приложение А (обязательное) Подготовка активного угля 14
Приложение Б (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованного раствора сульфата калия АР-SO_4^{2-} для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации сульфатов турбидиметрическим методом 16

Введение

Сульфатные 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/дм^3, в дождевых водах - от 1 до 10 мг/дм^3. В подземных водах содержание сульфатов нередко достигает значительно более высоких значений массовой концентрации. В целом же оно ограничивается сравнительно малой растворимостью сульфата кальция (произведение растворимости $2{,}5 \cdot 10^{-5}$). Внутригодовые изменения концентрации сульфатов в поверхностных водах суши связаны, в основном, с особенностями гидрологического режима водного объекта.

Повышенное содержание сульфатов ухудшает органолептические свойства воды. Жесткие требования в отношении концентрации сульфатов предъявляются и к воде, питающей паросиловые установки, поскольку в присутствии кальция сульфаты образуют прочную накипь.

Содержание сульфатов в природных водах нормируется. Предельно допустимая концентрация (ПДК) для водных объектов рыбохозяйственного значения составляет 100 мг/дм^3, для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования 500 мг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СУЛЬФАТОВ В ВОДАХ
Методика измерений турбидиметрическим методом

Дата введения – 2019–10–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации сульфатов в пробах природных и очищенных сточных вод турбидиметрическим методом в диапазоне от 2,0 до 40,0 мг/дм^3.

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. 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 31861–2012 Вода. Общие требования к отбору проб

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

МИ 2881–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

Примечания

1 Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4, А.1, Б.3 и Б.4 (приложение Б).

2 При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие национальных 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.

3 Если ссылочный нормативный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности измерений

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, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации сульфатов X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 2,0 до 5,0 включ.	0,2	0,4	0,3	0,8
Св 5,0 до 40,0 включ.	0,1+0,02·X	0,1+0,06·X	0,04·X	0,1+0,12·X

Предел обнаружения сульфатов турбидиметрическим методом составляет 1,0 мг/дм^3.

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 в конкретной лаборатории.

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-3-01, ПЭ-5400УФ, Unico 2100 и др.), обеспечивающий работу при 315 нм с погрешностью измерения пропускания не более 2 %.

4.1.2 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 или ГОСТ OIML R 76-1-2011, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

4.1.3 Весы неавтоматического действия (лабораторные) высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 или ГОСТ OIML R 76-1-2011, действительная цена деления (шкалы) 0,001 г или 0,01 г.

4.1.4 Государственный стандартный образец состава раствора сульфат-ионов ГСО 7480-98 (далее – ГСО) или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 %.

4.1.5 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 $см^3$ – 11 шт., 200 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.

4.1.6 Пипетки градуированные 2-го класса точности типа 1 и 3 исполнения 1 или 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ – 2 шт., 2 $см^3$ – 1 шт., 5 $см^3$ – 2 шт., 10 $см^3$ – 1 шт.

4.1.7 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 $см^3$ – 3 шт.

4.1.8 Цилиндры мерные 2-го класса точности исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 $см^3$ – 3 шт., 100 $см^3$ – 1 шт., 250 $см^3$ – 2 шт.

4.1.9 Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 $см^3$ – 22 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.

4.1.10 Стаканы В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью 150 $см^3$ – 2 шт.

4.1.11 Стаканчики для взвешивания СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

4.1.12 Воронка лабораторная типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

4.1.13 Стекло часовое.

4.1.14 Пробирка исполнения 1 или 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 5 или 10 $см^3$.

4.1.15 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

4.1.16 Система получения воды для лабораторного анализа степени чистоты 1 или 2 по ГОСТ Р 52501-2005 с использованием ионообменных смол любого типа (фирма Merck Millipore «Simplicity» или аналог).

4.1.17 Установка для перегонки дистиллированной воды из стекла группы ТС (плоскодонная колба типа П исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 или 2000 $см^3$, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 29/32-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ исполнения 1 длиной не менее 400 мм, аллонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82.

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

4.1.19 Посуда стеклянная (в том числе из темного стекла) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 $дм^3$.

4.1.20 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 0,25 $дм^3$.

4.1.21 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.22 Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

Примечание – 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

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

4.2.5 Этиленгликоль по ГОСТ 10164-75, ч.д.а. (допускается ч.) или глицерин по ГОСТ 6259-75, ч.д.а.

4.2.6 Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный по ГОСТ Р 55878-2013 любого сорта или спирт изопропиловый по ТУ 2632-181-44493179-2014, х.ч.

4.2.7 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.8 Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч. (для эксикатора).

4.2.9 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» и «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-95.

4.2.10 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа с равноценными характеристиками.

4.2.11 Универсальная индикаторная бумага (pH от 0 до 12) по ТУ 2642-054-23050963-2008.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

4.3 Дополнительное оборудование и реактивы для подготовки активного угля

4.3.1 Цилиндры мерные исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 250 $см^3$ – 2 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.

4.3.2 Колба коническая Кн исполнения 2, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 500 $см^3$.

4.3.3 Стакан В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью 600 $см^3$.

4.3.4 Колонка хроматографическая диаметром от 1,5 до 2,0 см и длиной от 25 до 30 см.

4.3.5 Стекло часовое.

4.3.6 Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

5 Метод измерений

Определение сульфатов турбидиметрическим методом основано на измерении интенсивности помутнения растворов, содержащих сульфаты, при добавлении хлорида бария в кислой среде. Для стабилизации суспензии $BaSO_4$ в реакционную смесь вводят этиленгликоль или глицерин, а для понижения растворимости сульфата бария – этиловый или изопропиловый спирт.

Оптическую плотность растворов измеряют при 315 нм.

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-му и 3-му 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 Вредные вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами.

6.5 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим или средним профессиональным образованием, имеющих стаж работы в лаборатории не менее 6 мес и освоивших методику.

8 Требования к условиям измерений

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

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения сульфатов производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ 31861. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ 31861. Пробы помещают в стеклянную или пластиковую посуду. Пробы, содержащие взвешенные вещества, фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм или бумажный фильтр «синяя лента», отбрасывая первую порцию фильтрата. Объем отбираемой пробы не менее 250 $см^3$.

Пробы хранят при температуре от 2 °С до 5 °С. Анализ проб очищенных сточных и загрязненных природных вод рекомендуется выполнять в течение 7 сут после отбора. Если в воде присутствуют заметные количества других соединений минеральной или органической серы, определение необходимо выполнять не позднее 1 сут после отбора проб.

9.2 Приготовление растворов

9.2.1 Получение бидистиллированной воды

Собирают установку по 4.1.17, в плоскодонную колбу помещают 1000 $см^3$ дистиллированной воды, колбу устанавливают на плиту, затем подсоединяют холодильник и перегоняют воду, отбрасывая первые 50 $см^3$.

Очищенную воду используют для приготовления реактивов и хранят в плотно закрытой посуде с пластиковой пробкой не более 3 сут.

При наличии любых систем очистки воды с использованием фильтров (картриджей) ионообменных смол (допустимо и без УФ-облучения) подготовку воды проводят в соответствии с инструкцией по их эксплуатации.

9.2.2 Раствор соляной кислоты (1:1)

Смешивают 50 $см^3$ бидистиллированной воды с 50 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. Срок хранения в плотно закрытой склянке не ограничен.

9.2.3 Раствор хлорида бария, 5 %-ный

Растворяют 6,2 г хлорида бария в 100 $см^3$ бидистиллированной воды. Срок хранения в плотно закрытой склянке не ограничен.

9.2.4 Раствор осадителя

В конической колбе вместимостью 500 $см^3$ смешивают 50 $см^3$ 5 %-го раствора хлорида бария с 150 $см^3$ этиленгликоля или глицерина и 150 $см^3$ этилового или изопропилового спирта. Допускается смешивать и другие объемы, но соотношение должно быть равно указанному. Доводят значение pH раствора приблизительно до 3 по универсальной индикаторной бумаге раствором соляной кислоты по 9.2.2 и оставляют на срок не менее 3 сут в темном месте, накрыв колбу часовым стеклом. После отстаивания раствор осадителя переносят в темную склянку с притертой стеклянной или пластиковой пробкой. Если при отстаивании на дне колбы образовался осадок, перенос раствора осадителя в склянку следует проводить осторожно, так чтобы осадок остался в колбе. Срок хранения при комнатной температуре не более 1,5 мес.

Показателем непригодности раствора осадителя являются неудовлетворительные результаты контроля стабильности градуировочной зависимости с использованием градуировочного образца с концентрацией 40,0 $мг/дм^3$ (см. 9.4).

9.2.5 Активный уголь

Подготовку к работе и регенерацию активного угля осуществляют в соответствии с приложением А.

9.3 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочный раствор готовят из ГСО с массовой концентрацией сульфат-ионов 10,00 $мг/см^3$. Для приготовления градуировочного раствора вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую пробирку. С помощью сухой пипетки с одной отметкой отбирают 5,0 $см^3$ образца и переносят в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$, объем раствора доводят до метки на колбе бидистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация сульфатов в градуировочном растворе

составляет 0,250 мг/см^3 (если концентрация сульфат-ионов в ГСО не равна точно 10,00 мг/см^3, рассчитывают массовую концентрацию сульфатов в градуировочном растворе соответственно концентрации конкретного образца).

Градуировочный раствор хранят в склянке с притертой стеклянной или пластиковой пробкой при комнатной температуре не более 6 мес.

При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочного раствора использовать аттестованный раствор сульфата калия, методика приготовления которого приведена в приложении Б.

9.4 Установление градуировочных зависимостей

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 50 см^3 с помощью градуированных пипеток типа 1 вместимостью 1, 2, 5 и 10 см^3 вносят 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 и 8,0 см^3 градуировочного раствора с массовой концентрацией сульфатов 0,250 мг/см^3.

Объемы растворов доводят до меток на колбах бидистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация сульфатов в полученных образцах составит соответственно 0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0; 40,0 мг/дм^3.

Пипеткой с одной отметкой отбирают по 5,0 см^3 каждого из приготовленных образцов, помещают их в сухие конические колбы вместимостью 50 см^3 и добавляют по 1 капле раствора соляной кислоты (1:1). При установлении градуировочных зависимостей выполняют по 2 параллельных определения для каждого градуировочного образца. При непрерывном перемешивании приливают в каждую колбу по 5 см^3 раствора осадителя с помощью градуированной пипетки типа 3 вместимостью 5 см^3 и продолжают перемешивание содержимого не менее 15 с. Через (40±5) мин измеряют оптическую плотность полученных растворов относительно дистиллированной воды при длине волны 315 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см. Измерения оптической плотности проводят трижды, перемещая кюветы с пробой и дистиллированной водой, для получения стабильных показаний прибора при работе с суспензиями. Среднее значение оптической плотности холостой пробы вычитают из усредненной оптической плотности растворов, содержащих сульфаты.

Градуировочные зависимости оптической плотности от концентрации сульфатов рассчитывают методом наименьших квадратов отдельно для диапазонов от 2,0 до 10,0 мг/дм^3 и от 10,0 до 40,0 мг/дм^3. Градуировочные зависимости устанавливают при приготовлении нового раствора осадителя, а также при замене измерительного прибора.

9.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед анализом серии проб. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 9.4 (не менее 3 для каждого диапазона).

Допускается проводить контроль стабильности одной градуировочной зависимости, если вторая зависимость не будет использована для расчета результатов анализа в данной серии проб.

Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующего условия для всех используемых для контроля градуировочных образцов

$$|X_Г - C_Г| \le \sigma_R, \quad (1)$$

где $X_Г$ – результат контрольного измерения массовой концентрации сульфатов в образце, мг/дм^3;

$C_Г$ – приписанное образцу значение массовой концентрации сульфатов, мг/дм^3;

σ_R – показатель воспроизводимости для концентрации $C_Г$, мг/дм^3 (см.таблицу 1).

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочный образец вновь не будет удовлетворять условию (1), устанавливают новую градуировочную зависимость.

При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации сульфатов в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это свидетельствует о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Отбирают пипеткой с одной отметкой по 5,0 см^3 анализируемой воды в две сухие конические колбы вместимостью 50 см^3, добавляют по одной капле раствора соляной кислоты (1:1) и перемешивают. Через 2 мин при непрерывном перемешивании приливают в колбы по 5 см^3 раствора осадителя с помощью градуированной пипетки типа 3 и продолжают перемешивание содержимого не менее 15 с. Через (40±5) мин измеряют оптическую плотность полученных растворов

относительно дистиллированной воды при длине волны 315 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см. Измерения оптической плотности проводят трижды, перемещая кюветы с пробой и дистиллированной водой, для получения стабильных показаний прибора при работе с суспензиями.

Одновременно выполняют два параллельных определения сульфатов в холостой пробе, используя по 5,0 см^3 бидистиллированной воды.

10.2 Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм или бумажный фильтр «синяя лента».

10.3 Если анализируемая вода окрашена или опалесцирует (опалесценция или слабая муть может появиться и при подкислении пробы), проводят измерение ее собственной оптической плотности, прибавив к 5,0 см^3 пробы 1 каплю раствора соляной кислоты (1:1) и 5 см^3 бидистиллированной воды.

10.4 Если оптическая плотность пробы, обусловленная ее окраской, превышает значение 0,2, для устранения влияния цветности воду осветляют с помощью колонки с активным углем (см. приложение А). Пробы воды объемом 100 см^3 пропускают через предварительно подготовленную колонку, отбрасывая первую порцию воды объемом 50 см^3 и отбирая следующие 50 см^3 для анализа по 10.1.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Рассчитывают оптическую плотность A_x, соответствующую массовой концентрации сульфатов в анализируемой пробе воды

$$A_x = A - A_1 - A_2, \qquad (2)$$

где A – оптическая плотность анализируемой пробы воды;

A_1 – оптическая плотность холостого опыта;

A_2 – собственная оптическая плотность анализируемой воды.

11.2 Массовую концентрацию сульфатов в анализируемой пробе воды X, мг/дм^3, вычисляют по градуировочной зависимости согласно полученному значению A_x.

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \ (P = 0{,}95), \qquad (3)$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми не превышает предела

повторяемости r ($2{,}77 \cdot \sigma_r$), мг/дм^3; при превышении предела повторяемости поступают согласно 13.2;

$\pm\ \Delta$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации сульфатов (см. таблицу 1), мг/дм^3.

Абсолютные погрешности результатов измерений представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр. Наименьшие разряды числовых значений результатов измерений принимают такими же, как и наименьшие разряды числовых значений абсолютных погрешностей результатов измерений.

12.2 Допустимо представлять результат в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_л\ (P = 0{,}95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (4)$$

где $\pm\Delta_л$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/дм^3.

12.3 Результаты измерения 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 погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры;

– контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности повторяемости и погрешности.

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части и выполняют измерение в соответствии с 10.1.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (5)$$

где X_1, X_2 – результаты измерений массовой концентрации сульфатов в пробе, мг/дм^3.

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \quad (6)$$

где σ_r – показатель повторяемости для массовой концентрации, равной $(X_1 + X_2)/2$, мг/дм^3 (см.таблицу 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п. \quad (7)$$

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

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

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

13.3.2 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = X' - X - C_д, \quad (8)$$

где X' – результат контрольного измерения массовой концентрации сульфатов в пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

X – результат измерения массовой концентрации сульфатов в рабочей пробе, мг/дм^3;

$C_д$ – концентрация добавки, мг/дм^3.

13.3.3 Норматив контроля погрешности К, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{(\Delta_{лх'})^2 + (\Delta_{лх})^2}, \quad (9)$$

где $\Delta_{лх'}$, $\Delta_{лх}$ – значения абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории,

соответствующие массовой концентрации сульфатов в пробе с добавкой (рабочей пробе), мг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения абсолютной погрешности, полученные расчетным путем по формулам формулам $\Delta_{лх'}=0{,}84\cdot\Delta_{x'}$ и $\Delta_{лх}=0{,}84\cdot\Delta_{x}$, где $\Delta_{x'}$, Δ_{x} – приписанные методике значения абсолютной погрешности, соответствующие концентрации сульфатов в пробе с добавкой и рабочей пробе, соответственно, мг/дм^3.

13.3.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (10)$$

процедуру признают удовлетворительной.

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

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 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

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R , \qquad (11)$$

где σ_R – показатель воспроизводимости, мг/дм^3 (см. таблицу 1).

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

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

Приложение А
(обязательное)

Подготовка активного угля

А.1 Дополнительное оборудование и реактивы

А.1.1 Цилиндры мерные исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 250 $см^3$ – 2 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.

А.1.2 Колба коническая Кн исполнения 2, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 500 $см^3$.

А.1.3 Стакан В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью 600 $см^3$.

А.1.4 Колонка хроматографическая диаметром от 1,5 до 2,0 см и длиной от 25 до 30 см.

А.1.5 Стекло часовое.

А.1.6 Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

А.2 Приготовление растворов

А.2.1 Раствор соляной кислоты, 4 моль/$дм^3$

Растворяют 170 $см^3$ концентрированной соляной кислоты в 330 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения раствора в плотно закрытой посуде не ограничен.

А.2.2 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/$дм^3$

Растворяют 20 г гидроксида натрия в 480 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят не более 6 мес в плотно закрытой пластиковой посуде.

А.2.3 Раствор гидроксида натрия, 0,4 %-ный

Растворяют 2 г гидроксида натрия в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят не более 3 мес в плотно закрытой пластиковой посуде.

А.3 Подготовка активного угля

Активный уголь помещают в термостойкую коническую колбу вместимостью 500 $см^3$ (слой угля должен быть не более 1/3 высоты колбы), добавляют 150 $см^3$ раствора соляной кислоты, 4 моль/$дм^3$, и кипятят не менее 2 ч, накрыв колбу часовым стеклом. Если раствор кислоты окрашивается, то его сливают и повторяют процедуру до тех пор, пока он не останется бесцветным. Уголь отмывают дистиллированной водой до значения pH, соответствующего pH дистиллированной воды, по универсальной индикаторной бумаге. Воду сливают, добавляют 150 $см^3$ раствора гидроксида натрия, 1 моль/$дм^3$, и выдерживают не менее 10 ч. Если появляется окраска, раствор гидроксида натрия сливают и процедуру повторяют до тех пор, пока он не останется бесцветным.

Очищенный уголь отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге. Хранят в склянке под слоем дистиллированной воды не более 6 мес.

После пропускания каждой пробы воды уголь в колонке регенерируют промыванием 0,4 %-ным раствором гидроксида натрия до исчезновения окраски последнего, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Приложение Б
(рекомендуемое)
Методика
приготовления аттестованного раствора сульфата калия АР-SO_4^{2-} для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации сульфатов турбидиметрическим методом

Б.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора сульфата калия, предназначенного для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации сульфатов в природных и очищенных сточных водах турбидиметрическим методом.

Б.2 Метрологические характеристики

Б.2.1 Аттестованное значение массовой концентрации сульфатов в аттестованном растворе составляет 0,250 мг/см^3.

Б.2.2 Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации сульфатов в аттестованном растворе АР-SO_4^{2-} составляют ± 0,0028 мг/см^3 (P=0,95).

Б.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Б.3.1 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 или ГОСТ OIML R 76-1-2011, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

Б.3.2 Колба мерная 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 500 см^3.

Б.3.3 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

Б.3.4 Воронка лабораторная, тип В по ГОСТ 25336-86 диаметром 56 мм.

Б.3.5 Система получения воды для лабораторного анализа степени чистоты 1 или 2 по ГОСТ Р 52501-2005 с использованием ионообменных смол любого типа (фирма Merck Millipore «Simplicity» или аналог).

Б.3.6 Установка для перегонки дистиллированной воды из стекла группы ТС (плоскодонная колба типа П исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 или 2000 см^3, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 29/32-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ исполнения 1 длиной не менее 400 мм, аллонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82.

Б.3.7 Эксикатор исполнения 2, с диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

Б.3.8 Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч. (для эксикатора).

Б.3.9 Склянка для хранения раствора сульфата калия вместимостью 0,5 дм^3.

Б.3.10 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Б.4 Исходные компоненты аттестованного раствора

Б.4.1 Калий сернокислый (сульфат калия) по ГОСТ 4145-74, х.ч., массовая доля основного вещества не менее 99,0 %.

Б.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Б.5 Процедура приготовления аттестованного раствора АР-SO_4^{2-}

Для приготовления аттестованного раствора АР-SO_4^{2-} на весах специального класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,227 г сульфата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при 105 °С в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе над хлоридом кальция. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в бидистиллированной воде, доводят объём раствора до метки на колбе и перемешивают. Переносят раствор в склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию сульфатов 0,250 $мг/см^3$.

При отборе навески сульфата калия, отличной от значения 0,227 г, концентрацию и погрешность аттестованного раствора рассчитывают по Б.6.

Б.6 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора

Б.6.1 Аттестованное значение массовой концентрации сульфатов C, $мг/см^3$, рассчитывают по формуле

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

где m – масса навески сульфата калия, г;

V – вместимость мерной колбы, $см^3$;

96,06 и 174,25 – молярная масса сульфат-иона и сульфата калия, соответственно, г/моль;

1000 – коэффициент пересчета, мг/г.

Б.6.2 Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации сульфатов в аттестованном растворе АР-SO_4^{2-} Δ, $мг/см^3$, выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \qquad (Б.2)$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества (K_2SO_4) в реактиве, приписанная реактиву квалификации «х.ч.», %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, $см^3$.

Б.6.3 Погрешность установления массовой концентрации сульфатов в аттестованном растворе АР-SO_4^{2-} равна

$$\Delta = 0{,}250 \cdot \sqrt{\left(\frac{1{,}0}{99}\right)^2 + \left(\frac{0{,}001}{0{,}227}\right)^2 + \left(\frac{0{,}50}{500}\right)^2} = 0{,}0028 \text{ мг/см}^3.$$

Б.7 Требования безопасности

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

Б.8 Требования к квалификации исполнителей

Аттестованный раствор может готовить специалист с высшим или средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 мес.

Б.9 Требования к маркировке

На склянку с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения аттестованного раствора, массовой концентрации сульфатов, погрешности ее установления и даты приготовления.

Б.10 Условия хранения

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

Ключевые слова: сульфаты, природная вода, хлорид бария, массовая концентрация, методика измерений, турбидиметрический метод

Лист регистрации изменений

Номер изме-нения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изм.	введения изм.

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 297-51-63
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений № 405.RA.RU.311345–2018

Методика измерений массовой концентрации сульфатов в водах турбидиметрическим методом,

разработанная федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»), пр-т Стачки, д. 198, г. Ростов-на-Дону

и регламентированная РД 52.24.405–2018 «Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика измерений турбидиметрическим методом» на 24 с.,

аттестована в соответствии с Приказом Минпромторга от 15.12.2015 г. № 4091.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует метрологическим требованиям, приведенным в Федеральном законе от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».

Показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности приведены в приложении на 1 л., являющемся неотъемлемой частью настоящего свидетельства.

Директор М.М. Трофимчук

Главный метролог А.А. Назарова

Дата выдачи свидетельства 14.06.2018

Приложение
к свидетельству № 405.RA.RU.311345-2018
об аттестации методики измерений массовой концентрации сульфатов в водах турбидиметрическим методом

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации сульфатов X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 2,0 до 5,0 включ.	0,2	0,4	0,3	0,8
Св 5,0 до 40,0 включ.	0,1+0,02·X	0,1+0,06·X	0,04·X	0,1+0,12·X

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации сульфатов X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) R, мг/дм^3
От 2,0 до 5,0 включ.	0,6	1,1
Св 5,0 до 40,0 включ.	0,3+0,06·X	0,3+0,17·X

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.405-2018.

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

Заведующий лабораторией
методов и технических
средств анализа вод,
канд. хим. наук Ю.А. Андреев

gost.e-ecolog.ru