МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.24.395–
2017

ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ
Методика измерений титриметрическим методом с трилоном Б

Ростов-на-Дону
2017

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

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

3 СОГЛАСОВАН с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 21.11.2017 и Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 07.12.2017

4 УТВЕРЖДЕН Руководителем Росгидромета 07.12.2017

ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 12.01.2018 № 4

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ».
Свидетельство об аттестации методики измерений № 395.RA.RU.311345-2017 от 21.08.2017

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» 26.12.2017 за номером РД 52.24.395-2017

7 ВЗАМЕН РД 52.24.395-2007 «Жесткость воды. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с трилоном Б»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2028 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2017
Право тиражирования и реализации принадлежит ФГБУ «ГХИ»

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
5 Метод измерений ... 5
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды ... 5
7 Требования к квалификации операторов ... 6
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 Установление точной молярной концентрации раствора трилона Б ... 10
10 Порядок выполнения измерений ... 10
11 Обработка результатов измерений ... 14
12 Оформление результатов измерений ... 14
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории ... 15
13.1 Общие положения ... 15
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости ... 15
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб ... 16
13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок ... 17
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости ... 18
Приложение А (обязательное) Подготовка активного угля ... 19
Приложение Б (обязательное) Расчет массовой концентрации ионов магния ... 20
Приложение В (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных смесей АС1-Ж и АС2-Ж для контроля точности результатов измерения жесткости ... 21

Введение

Жесткость - свойство воды, обусловленное присутствием в ней растворенных солей щелочно-земельных металлов (преимущественно кальция и магния). Различают жесткость кальциевую и магниевую, связанную с присутствием в воде соответственно ионов кальция и магния. Суммарное содержание ионов этих металлов в воде называется общей жесткостью.

Общая жёсткость подразделяется на карбонатную, обусловленную присутствием в воде гидрокарбонатов и карбонатов кальция и магния, и некарбонатную, обусловленную наличием кальциевых и магниевых солей сильных кислот.

Карбонатную жёсткость также называют временной (устранимой), а некарбонатную - постоянной. Гидрокарбонаты кальция и магния при длительном кипячении воды разлагаются с выделением диоксида углерода и выпадающих в осадок карбонатов кальция и магния (при дальнейшем кипячении карбонат магния гидролизуется с образованием гидроксида); жесткость воды при этом уменьшается:

$$Ca(HCO_3)_2 = CO_2\uparrow + CaCO_3\downarrow + H_2O;$$

$$Mg(HCO_3)_2 = CO_2\uparrow + MgCO_3\downarrow + H_2O;$$

$$MgCO_3 + H_2O = Mg(OH)_2\downarrow + CO_2\uparrow.$$

Жесткость, оставшаяся после кипячения воды в течение определенного времени, достаточного для полного разложения гидрокарбонатов и удаления диоксида углерода (обычно 1-1,5 ч), называется постоянной жесткостью. Постоянная жесткость является важной характеристикой качества воды, используемой для технических целей. Она преимущественно зависит от содержания ионов кальция и магния, которые после кипячения уравновешиваются сульфатами и хлоридами. Эту часть постоянной жесткости, называемую также остаточной жесткостью, можно найти по разности между общей жесткостью и концентрацией гидрокарбонатов, выраженной в миллимолях на кубический дециметр. Однако кроме остаточной жесткости в воде после кипячения остается небольшое количество ионов кальция и магния, обусловленное растворимостью карбоната кальция и гидроксида магния. Эта часть постоянной жесткости называется неустранимой жесткостью.

Поскольку растворимость карбоната кальция и гидроксида магния в присутствии ионов кальция и магния в растворе весьма незначительна, обычно некарбонатную (остаточную) жесткость

отождествляют с постоянной жесткостью. Способ расчета постоянной жесткости и составляющих ее остаточной и неустранимой жесткости на основе результатов определения компонентов солевого состава воды приведен «Руководстве по химическому анализу вод суши». Л.: Гидрометеоиздат 1973.

Жесткость воды в настоящее время выражается в градусах жесткости (°Ж) по ГОСТ 31865-2012. Градус жесткости соответствует концентрации щелочноземельного элемента, численно равной ½ его моля, выраженной в мг/дм^3 (г/м^3).

В естественных условиях ионы кальция и магния поступают в воду в результате взаимодействия растворенного диоксида углерода с карбонатными минералами и при других процессах растворения и химического выветривания горных пород. Источником этих ионов являются также микробиальные процессы, протекающие в почвах на площади водосбора, в донных отложениях, а также сточные воды различных предприятий: силикатной, металлургической, стекольной, химической промышленности, стоки с сельскохозяйственных угодий.

Общая жесткость поверхностных вод колеблется в основном от единиц до десятков градусах жесткости, причем карбонатная жесткость часто составляет 70-80 % от общей жесткости. Она подвержена заметным сезонным колебаниям, достигая обычно наибольшего значения в конце зимы и наименьшего в период паводка. Жесткость подземных вод более постоянна.

Вода со значением жесткости менее 4 °Ж характеризуется как мягкая; от 4 до 8 °Ж – средней жесткости; от 8 до 12 °Ж – жесткая; более 12 °Ж – очень жесткая.

Обычно преобладает (иногда в несколько раз) жесткость, обусловленная ионами кальция, однако в отдельных случаях магниевая жесткость может достигать 50-60 % общей жесткости и более (часто магниевая жесткость превосходит кальциевую в морских и океанических водах, либо в поверхностных водах суши с высоким содержанием сульфат-ионов).

Высокая жесткость оказывает отрицательное влияние на свойства воды, используемой в промышленности и для хозяйственно-бытовых целей. Жесткие требования в отношении величины жесткости предъявляются к воде, питающей паросиловые установки, поскольку в присутствии сульфатов и карбонатов кальций и магний образуют прочную накипь, уменьшающую теплопроводность металла и приводящую к перерасходу топлива и перегреву котлов. Для устранения жесткости применяют различные способы – осаждение труднорастворимых солей кальция и магния химическим или термическим путем, умягчение с помощью ионитов.

Высокая жесткость, особенно обусловленная превышением солей магния, ухудшает органолептические свойства воды, придавая ей

горьковатый вкус и оказывая отрицательное воздействие на органы пищеварения. Значение норматива предельно допустимой концентрации общей жесткости в питьевых водах 7 °Ж, но в некоторых случаях допускается использовать для питьевых целей воду с жесткостью 10 °Ж.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ
Методика измерений титриметрическим методом с трилоном Б

Дата введения – 2018–10–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) общей и некарбонатной жесткости в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,060 до 50,0 °Ж титриметрическим методом с трилоном Б.

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, В.3 и В.4 (приложение В).

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 значений измеряемой жесткости	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости)	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости)	Показатель правильности (границы систематической погрешности)	Показатель точности (границы абсолютной погрешности)
X, °Ж	σ_r, °Ж	σ_R, °Ж	$\pm\Delta_c$, °Ж	$\pm\Delta$, °Ж
От 0,060 до 2,00 включ.	0,004 + 0,0045·X	0,011 + 0,023·X	0,019 + 0,017·X	0,037+0,040·X
Св. 2,00 до 50,0 включ.	0,0045·X	0,035·X	0,017·X	-0,05+0,073·X

Предел обнаружения жесткости титриметрическим методом составляет 0,04 °Ж.

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 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.

4.1.2 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.

4.1.3 Государственный стандартный образец состава водного раствора ионов кальция ГСО 8065-94 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения 1 % (далее – ГСО).

4.1.4 Государственный стандартный образец состава водного раствора иона магния ГСО 7190-95 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения 1 % (далее – ГСО).

4.1.5 Государственный стандартный образец общей жесткости воды ГСО 8206-2002 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения 1 % (далее – ГСО).

4.1.6 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 $см^3$ – 2 шт., 250 $см^3$ – 4 шт., 500 $см^3$ – 2 шт.

4.1.7 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1 или 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью:

1 $см^3$ – 5 шт., 2 $см^3$ – 1 шт., 5 $см^3$ – 1 шт., 10 $см^3$ – 1 шт.

4.1.8 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью:

5 $см^3$ – 3 шт., 10 $см^3$ – 3 шт., 25 $см^3$ – 3 шт., 50 $см^3$ – 2 шт., 100 $см^3$ – 2 шт.

4.1.9 Бюретки 2-го класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью: 5 $см^3$ – 1 шт., 10 $см^3$ – 1 шт., 25 $см^3$ – 1 шт.

4.1.10 Цилиндры мерные исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ – 1 шт., 50 $см^3$ – 1 шт., 100 $см^3$ – 2 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.11 Пробирка коническая исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 $см^3$ – 2 шт.

4.1.12 Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 $см^3$ – 10 шт., 500 $см^3$ – 4 шт.

4.1.13 Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром: 56 мм – 2 шт., 75 мм – 4 шт.

4.1.14 Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 $см^3$ – 3 шт., 250 $см^3$ – 2 шт., 600 $см^3$ – 2 шт., 1000 $см^3$ – 2 шт.

4.1.15 Стаканчики для взвешивания СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 4 шт.

4.1.16 Ступка № 3 или № 4 по ГОСТ 9147-80.

4.1.17 Колонка хроматографическая диаметром от 1,5 до 2,0 см и длинной от 25 до 30 см.

4.1.18 Чашка типа ЧБН (Петри) исполнения 2 по ГОСТ 25336.

4.1.19 Чашка выпарительная № 1 или № 2 по ГОСТ 9147-80.

4.1.20 Посуда стеклянная для хранения растворов вместимостью 100, 250, 500, 1000 $см^3$ из светлого и темного стекла.

4.1.21 Посуда полиэтиленовая для хранения проб воды и растворов вместимостью 100, 250, 500, 1000 $см^3$.

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

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

4.1.24 Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

4.1.25 Печь муфельная любого типа.

4.1.26 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

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 Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N′,N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б), по ГОСТ 10652-73, ч.д.а. или стандарт-титр трилон Б с молярной концентрацией $c(1/2C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O)$=0,1 моль/$дм^3$ по ТУ 2642-001-33813273-97.

4.2.2 Цинк гранулированный по ТУ 6-09-5294-86, ч.д.а.

4.2.3 Стандарт-титр магний сернокислый 7-водный с молярной концентрацией $c(1/2MgSO_4 \cdot 7H_2O)$=0,1 моль/$дм^3$ по ТУ 2642-001-33813273-97.

4.2.4 Стандарт-титр цинк сернокислый 7-водный с молярной концентрацией $c(1/2ZnSO_4 \cdot 7H_2O)$=0,1 моль/$дм^3$ по ТУ 2642-001-33813273-97.

4.2.5 Кальций углекислый (карбонат кальция) по ГОСТ 4530-76, х.ч. (при отсутствии ГСО) и магний оксид по ГОСТ 4526-75, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.6 Аммоний хлористый (хлорид аммония) по ГОСТ 3773-72, ч.д.а.

4.2.7 Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, ч.д.а.

4.2.8 Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, х.ч.

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

4.2.10 Натрий сернистый 9-водный (сульфид натрия) по ГОСТ 2053-77, ч.д.а. или натрия N,N-диэтилдитиокарбамат 3-водный (диэтилдитиокарбамат натрия) по ГОСТ 8864-71, ч.д.а.

4.2.11 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

4.2.12 Эриохром черный Т по ТУ 6-09-1760-87, ч.д.а.

4.2.13 Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456-79, ч.д.а.

4.2.14 Квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329-77, ч.д.а.

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

4.2.16 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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

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

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

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

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

5 Метод измерений

Выполнение измерений жесткости основано на способности ионов кальция и магния в среде аммонийно-аммиачного буферного раствора (pH от 9 до 10) образовывать с трилоном Б малодиссоциированные комплексные соединения. При титровании вначале связывается кальций, образующий более прочный комплекс с трилоном Б, а затем магний. Конечная точка титрования определяется по изменению окраски индикатора эриохрома черного Т от винно-красной (окраска соединения магния с индикатором) до голубой (окраска свободного индикатора).

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений жесткости в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в государственных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2-му, 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 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 выполнения измерений жесткости 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. Пробы не консервируют, хранят при комнатной температуре в темном месте не более 6 мес. Объем отбираемой пробы не менее 500 $см^3$.

9.2 Приготовление растворов

9.2.1 Раствор трилона Б с молярной концентрацией $c(1/2C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2)$, равной 0,02 моль/$дм^3$

В мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ растворяют 3,72 г трилона Б в 100 $см^3$ дистиллированной воды, доводят объем раствора до метки на колбе и перемешивают. Срок хранения раствора при комнатной температуре в плотно закрытой посуде не ограничен.

Допускается приготовление раствора трилона Б с молярной концентрацией 0,02 моль/$дм^3$ из стандарт-титров (фиксаналов) трилона Б. Для этого растворяют содержимое ампулы в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$, далее отбирают пипеткой с одной отметкой 100 $см^3$ полученного раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Точную молярную концентрацию раствора устанавливают по раствору соли цинка или магния в соответствии с 10.2 не реже 1 раза в месяц.

Срок хранения раствора трилона Б при комнатной температуре в плотно закрытой посуде не ограничен.

9.2.2 Раствор хлорида цинка с молярной концентрацией $c(1/2ZnCl_2)$, равной 0,02 моль/дм^3

Отбирают около 0,35 г металлического цинка, смачивают его небольшим количеством концентрированной соляной кислоты и сейчас же промывают дистиллированной водой. Цинк сушат в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 1 ч, затем охлаждают и взвешивают на весах специального класса точности с точностью до четвертого знака после запятой.

Навеску цинка количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, в которую предварительно вносят 10 см^3 дистиллированной воды и 1,5 см^3 концентрированной соляной кислоты. Цинк растворяют. После растворения объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Рассчитывают точную концентрацию хлорида цинка $c(1/2ZnCl_2)$, моль/дм^3, в полученном растворе по формуле

$$c(1/2ZnCl_2) = \frac{q}{32{,}69 \cdot V}, \quad (1)$$

где q – масса навески металлического цинка, г;

32,69 – молярная масса ($1/2\ Zn^{2+}$), г/моль;

V – вместимость мерной колбы, дм^3.

При расчете значение $c(1/2ZnCl_2)$ округляют до четырех значащих цифр.

Раствор цинка хранят при комнатной температуре в плотно закрытой посуде не более 6 мес.

9.2.3 Раствор сульфата цинка с молярной концентрацией $c(1/2ZnSO_4)$, равной 0,02000 моль/дм^3

Содержимое ампулы растворяют в мерной колбе вместимостью 500 см^3, далее отбирают пипеткой с одной отметкой 100 см^3 полученного раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Растворы хранят при комнатной температуре в плотно закрытой посуде не более 6 мес.

9.2.4 Раствор сульфата магния с молярной концентрацией $c(1/2MgSO_4)$, равной 0,02000 моль/дм^3

Содержимое ампулы растворяют в мерной колбе вместимостью 500 см^3, далее отбирают пипеткой с одной отметкой 100 см^3 полученного раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Растворы хранят при комнатной температуре в плотно закрытой склянке не более 6 мес.

9.2.5 Аммонийно-аммиачный буферный раствор

В мерной колбе вместимостью 500 см^3 растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды 7,0 г хлорида аммония и добавляют 75 см^3 концентрированного раствора аммиака. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора в полиэтиленовой посуде не более 2 мес.

9.2.6 Индикатор эриохром черный Т

В ступке тщательно растирают 0,5 г эриохрома черного Т с 50 г хлорида натрия. Срок хранения в склянке из темного стекла не более 6 мес.

9.2.7 Раствор гидроксида натрия, 20 %-ный

Растворяют 20 г гидроксида натрия в 80 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения раствора в полиэтиленовой посуде не ограничен.

9.2.8 Раствор гидроксида натрия, 0,4 %-ный

Растворяют 2 г гидроксида натрия в 500 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения раствора в полиэтиленовой посуде не более 6 мес.

9.2.9 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм^3

Растворяют 20 г гидроксида натрия в 500 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения раствора в полиэтиленовой посуде не ограничен.

9.2.10 Раствор сульфида натрия

В 50 см^3 дистиллированной воды растворяют 2 г сульфида натрия. Срок хранения раствора в плотно закрытой полиэтиленовой посуде в холодильнике не более недели.

9.2.11 Раствор диэтилдитиокарбамата натрия

В 50 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 5 г диэтилдитиокарбамата натрия. Срок хранения раствора в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 2 недель.

9.2.12 Раствор гидрохлорида гидроксиламина

В 100 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 5 г гидрохлорида гидроксиламина. Срок хранения раствора в холодильнике в плотно закрытой склянке из темного стекла не более 1 мес.

9.2.13 Раствор соляной кислоты, 4 моль/$дм^3$

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

9.2.14 Суспензия гидроксида алюминия

Растворяют 63 г алюмокалиевых квасцов в 500 $см^3$ дистиллированной воды в стакане вместимостью 1 $дм^3$, нагревают раствор до 60 °С и при постоянном перемешивании медленно прибавляют 28 $см^3$ аммиака водного. Дают смеси отстояться в течение 1 ч, а затем промывают несколько раз дистиллированной водой, сливая жидкость над осадком. Последняя промывная вода не должна давать положительной реакции на хлориды (проба с 10 %-ным раствором нитрата серебра). Полученную суспензию хранят при комнатной температуре под слоем дистиллированной воды в защищенном от света месте не более 3 мес.

9.2.15 Раствор нитрата серебра, 10%-ный

Растворяют 10 г нитрата серебра в 90 $см^3$ дистиллированной воды. К полученному раствору прибавляют 1-2 капли концентрированной азотной кислоты. При появлении мутности раствор отстаивают не менее 1 сут, затем осторожно сливают прозрачную жидкость. Срок хранения раствора в плотно закрытой склянке из тёмного стекла не ограничен.

9.2.16 Активный уголь

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

9.3 Установление точной молярной концентрации раствора трилона Б

Для установления точной молярной концентрации раствора трилона Б в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ с помощью пипетки с одной отметкой вносят 10,0 $см^3$ раствора хлорида цинка (9.2.2), добавляют мерным цилиндром 90 $см^3$ дистиллированной воды, градуированной пипеткой 5 $см^3$ аммонийно-аммиачного буферного раствора и от 70 до 100 мг индикатора эриохрома черного Т. Содержимое колбы тщательно перемешивают и титруют из бюретки вместимостью 25 $см^3$ раствором трилона Б до перехода окраски из фиолетово-красной в голубую (синюю) до отсутствия красного оттенка. Титрование повторяют и, при отсутствии расхождения в объёмах раствора трилона Б более 0,05 $см^3$, за результат принимают среднее арифметическое значение. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на 0,05 $см^3$.

Концентрацию раствора трилона Б, $c(1/2C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2)$, моль/$дм^3$, рассчитывают по формуле

$$c(1/2C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2) = c(1/2ZnCl_2)\cdot\frac{V_{Zn}}{\overline{V}_{тр}}, \qquad (2)$$

где $c(1/2ZnCl_2)$ – концентрация раствора хлорида цинка, моль/$дм^3$;

$\overline{V}_{тр}$ – среднее арифметическое значение объемов раствора трилона Б, израсходованных на титрование раствора хлорида цинка, $см^3$;

V_{Zn} – объем раствора хлорида цинка, отобранный для титрования, $см^3$.

Рассчитанное значение молярной концентрации раствора трилона Б округляют до четырех значащих цифр.

Допускается установление точной концентрации раствора трилона Б по растворам сульфата цинка (9.2.3) или сульфата магния (9.2.4), приготовленных из стандарт-титров (фиксаналов).

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Выбор условий титрования

Объем аликвоты пробы воды для выполнения измерений жесткости выбирают исходя из предполагаемой жесткости или по результатам оценочного титрования.

Для оценочного титрования отбирают пипеткой 10 $см^3$ воды, добавляют 0,5 $см^3$ буферного раствора, около 10 мг индикатора эриохрома черного Т и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной в голубую (синюю) до отсутствия красного оттенка. По израсходованному на титрование объему раствора трилона Б

выбирают из таблицы 2 соответствующий объем аликвоты пробы воды для выполнения измерений жесткости.

Таблица 2 – Объем пробы воды, рекомендуемый для выполнения измерений жесткости

Значение жесткости воды, °Ж	Объем раствора трилона Б, израсходованный при оценочном титровании, $см^3$	Рекомендуемый объем аликвоты пробы воды, $см^3$
Менее 4	Менее 2	100
От 4 до 8 включ.	От 2 до 4 включ.	50
Св. 8 до 16 включ.	Св. 4 до 8 включ.	25
Св. 16 до 32 включ.	Св. 8 до 16 включ.	10
Св. 32	Св. 16	5

Титрование следует проводить из бюретки подходящей вместимости в зависимости от жесткости воды. Если по результатам оценочного титрования объем трилона Б менее 0,4 $см^3$ или предполагаемая жесткость менее 0,8 °Ж, используют бюретку вместимостью 5 $см^3$; при объеме трилона Б от 0,4 $см^3$ до 0,8 $см^3$ или жесткости от 0,8 до 1,6 °Ж – бюретку вместимостью 10 $см^3$; при объеме трилона Б более 0,8 $см^3$ или жесткости более 1,6 °Ж – бюретку вместимостью 25 $см^3$. При отсутствии бюретки вместимостью 10 $см^3$ можно использовать бюретку вместимостью 25 $см^3$; допускается замена бюретки вместимостью 5 $см^3$ бюреткой вместимостью 10 $см^3$, однако замена бюретки вместимостью 5 $см^3$ бюреткой вместимостью 25 $см^3$ недопустима.

10.2 Титрование

10.2.1 В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ отмеривают пипеткой требуемый объем аликвоты пробы (см. таблицу 2), доводят, если необходимо, до 100 $см^3$ дистиллированной водой, добавляют градуированной пипеткой 5 $см^3$ буферного раствора, от 70 до 100 мг индикатора эриохрома черного Т и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной в голубую (синюю) до отсутствия красного оттенка. Повторяют титрование и, если расхождение объемов раствора трилона Б между параллельными титрованиями не превышает приведенных в таблице 3, за результат принимают среднее арифметическое значение объёма трилона Б. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

10.2.2 Если в период хранения в пробе выпал осадок карбоната кальция, непосредственно перед выполнением измерений прозрачную часть пробы декантируют (или сливают посредством сифона) в чистую сухую колбу. Оставшийся в склянке осадок растворяют, добавив 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. Затем прозрачную часть пробы и жидкость с растворенным осадком соединяют вместе и нейтрализуют

20 %-ным раствором гидроксида натрия, добавляя его по каплям и контролируя pH по индикаторной бумаге. Далее отбирают аликвоту полученного раствора и проводят титрование.

Таблица 3 – Допустимые расхождения между параллельными титрованиями в зависимости от объема раствора трилона Б

Объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, $см^3$	Допустимое расхождение объемов трилона Б, $см^3$
Менее 4	0,05
От 4 до 12 включ.	0,10
Св. 12 до 16 включ.	0,15
Св. 16	0,20

10.2.3 Подготовка пробы для выполнения измерений некарбонатной (постоянной) жесткости следующая. Мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ дважды ополаскивают небольшим количеством анализируемой воды, затем заполняют ее этой водой до метки. Из мерной колбы переносят аликвоту пробы в коническую термостойкую колбу вместимостью 500 $см^3$ и маркером отмечают первоначальный уровень воды. Не менее трех раз ополаскивают мерную колбу небольшим количеством дистиллированной воды (по 10 $см^3$) и смывы помещают в ту же коническую колбу. Нагревают содержимое конической колбы до кипения, а затем кипятят в течение 1,5 ч (в зависимости от концентрации гидрокарбонатов). Если при кипячении уровень воды в колбе понижается более, чем на 0,5 см ниже первоначального уровня, в колбу доливают кипящую дистиллированную воду до этой отметки. По окончании кипячения уровень воды в колбе должен быть примерно на 0,5 см ниже первоначального уровня.

Пробу медленно охлаждают до комнатной температуры, а затем фильтруют через складчатый фильтр «синяя лента», предварительно промытый горячей дистиллированной водой, в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$. Дважды ополаскивают коническую колбу и фильтр холодной дистиллированной водой (примерно по 20 $см^3$). Доводят раствор в колбе до метки дистиллированной водой, перемешивают и выполняют титрование в соответствии с 10.2.1.

10.3 Устранение мешающих влияний

10.3.1 Выполнению измерений жесткости мешают ионы железа (более 10 $мг/дм^3$), кобальта, никеля (более 0,1 $мг/дм^3$), алюминия (более 10 $мг/дм^3$), меди (более 0,05 $мг/дм^3$), вызывая нечеткое изменение окраски индикатора в точке эквивалентности, либо полностью исключая возможность визуальной фиксации конечной точки титрования. Другие катионы, например, свинец, кадмий, марганец (II), цинк, стронций, барий при высоких концентрациях (как правило, не встречающихся в природных водах) могут частично титроваться вместе с кальцием и магнием и

повышать расход трилона Б. Для устранения или уменьшения мешающего влияния катионов металлов к пробе перед титрованием прибавляют 0,5 $см^3$ раствора сульфида или диэтилдитиокарбамата натрия и 0,5 $см^3$ раствора гидрохлорида гидроксиламина.

10.3.2 Иногда мешающие влияния (неустранимые с помощью процедуры, описанной в 10.3.1) выражаются в несоответствии окраски раствора в начале или конце титрования той, что указана в 10.2.1, однако при этом наблюдается отчетливое ее изменение в конечной точке титрования. В таких случаях проводят оперативный контроль погрешности согласно 13.3 или 13.4 и при удовлетворительном результате контрольной процедуры за результат анализа принимают жесткость, установленную при титровании рабочей пробы.

10.3.3 Мешающее влияние взвешенных веществ устраняется фильтрованием пробы.

10.3.4 Если проба воды заметно окрашена за счёт присутствия веществ природного или антропогенного происхождения, затрудняется фиксация конечной точки титрования. В этом случае пробу перед выполнением измерений следует пропустить со скоростью от 3 до 5 $см^3$/мин через хроматографическую колонку, заполненную активным углем (высота слоя не менее 15 см). Первые 25 $см^3$ пробы, прошедшей через колонку, отбрасывают.

Как правило, окрашенные соединения антропогенного происхождения сорбируются активным углем практически полностью, в то время как природного (гумусовые вещества) – лишь частично. При неустраняемой активным углем цветности пробы, обусловленной гумусовыми веществами, определение конечной точки титрования значительно облегчается использованием для сравнения слегка перетитрованной пробы этой же воды (пробы-свидетеля).

10.3.5 Если высокая цветность не позволяет установить конечную точку титрования, для устранения цветности можно использовать суспензию гидроксида алюминия.

Для этого в стакан вместимостью 400 или 600 $см^3$ с помощью пипетки вместимостью 100 $см^3$ помещают 200 $см^3$ пробы, приливают к ней градуированной конической пробиркой 6 $см^3$ суспензии гидроксида алюминия, перемешивают до обесцвечивания пробы и дают отстояться несколько минут. Фильтруют пробу через бумажный фильтр «белая лента», промытый дистиллированной водой, в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$. Осадок в стакане и фильтр промывают 3 раза небольшими порциями дистиллированной воды, собирая промывные воды в ту же колбу. После этого доводят раствор в колбе до метки дистиллированной водой, перемешивают, отбирают из колбы необходимую аликвоту и титруют ее в соответствии с 10.2.1.

10.3.6 При достаточно высокой жесткости устранить мешающие влияния можно разбавлением пробы дистиллированной водой.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Общую по 10.2.1 и некарбонатную по 10.2.3 жесткость в анализируемой пробе воды X, °Ж, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{c(1/2C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2)\cdot \overline{V}_т \cdot 1000}{V_{пр}}, \quad (3)$$

где $c(1/2C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2)$ – молярная концентрация раствора трилона Б, моль/дм^3;

$\overline{V}_т$ – среднее арифметическое значение объема раствора трилона Б, израсходованного на титрование пробы воды, см^3;

$V_{пр}$ – объем пробы воды, взятый для титрования, см^3.

11.2 Если для устранения цветности использовали суспензию гидроксида алюминия, то в полученный результат следует ввести поправку на разбавление – умножить результат на коэффициент 1,25.

12 Оформление результатов измерений

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

$$\overline{X} \pm \Delta \ (P=0,95), \quad (4)$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости $r_л$ ($2,77\cdot\sigma_r$), °Ж; при превышении предела повторяемости поступают согласно 13.2;

$\pm\Delta$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений для значений жесткости, °Ж (см. таблицу 1).

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

$$\overline{X} \pm \Delta_л \ (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л<\Delta. \quad (5)$$

где $\pm\Delta_л$ – границы абсолютной погрешности результатов анализа, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, °Ж.

12.3 Если одновременно с измерением жесткости проводится выполнение измерений массовой концентрации кальция (например, в

соответствии с РД 52.24.403), в анализируемой пробе воды может быть рассчитана массовая концентрация магния. Методика расчета должна соответствовать приложению Б.

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

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

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

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, 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. Для этого отобранную пробу воды делят на две части и выполняют анализ в соответствии с разделом 10.2.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, °Ж, рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (6)$$

где X_1, X_2 – результаты измерений величины общей жесткости в пробе, °Ж.

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, °Ж, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \quad (7)$$

где σ_r – показатель повторяемости для величины общей жесткости, равной $(X_1 + X_2)/2$, °Ж(см.таблицу 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п. \quad (8)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (8) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля. В случае превышения предела повторяемости, поступают в соответствии ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

13.3.1 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб применяют, если величина жесткости в рабочей пробе составляет 0,5 °Ж и более. В противном случае используют метод добавок, приведенный в 13.4. Для введения добавок используют ГСО или аттестованную смесь кальция и магния, методика приготовления которых приведена в приложении В.

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

13.3.3 Результат контрольной процедуры $K_к$, °Ж, рассчитывают по формуле

$$K_к = \overline{X''} + \left(\frac{100}{V} - 1\right) \cdot \overline{X'} - \overline{X} - C_д, \qquad (9)$$

где $\overline{X''}$ – результат контрольного измерения жесткости в пробе, разбавленной в $\frac{100}{V}$ раз, с известной добавкой, °Ж;

$\overline{X'}$ – результат контрольного измерения жесткости в пробе, разбавленной в $\frac{100}{V}$ раз, °Ж;

$\overline{X}$ – результат измерения жесткости в рабочей пробе, °Ж;

$C_д$ – концентрация добавки, °Ж.

13.3.4 Норматив контроля K, °Ж, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta^2_{лх''} + \left(\frac{100}{V} - 1\right)^2 \cdot \Delta^2_{лх'} + \Delta^2_{лх}}, \qquad (10)$$

где $\Delta_{лх''}$ ($\Delta_{лх'}$, $\Delta_{лх}$) – значения абсолютных погрешностей результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие жесткости в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), °Ж.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения абсолютной погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лх''}=0{,}84\cdot\Delta_{х''}$, $\Delta_{лх'}=0{,}84\cdot\Delta_{х'}$ и $\Delta_{лх}=0{,}84\cdot\Delta_{х}$, где $\Delta_{х''}$ ($\Delta_{х'}$, $\Delta_{х}$) – значения абсолютных погрешностей результатов измерений, соответствующие жесткости в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), °Ж.

13.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (11)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.4.1 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $K_{к_1}$ с нормативом контроля K_1.

13.4.2 Результат контрольной процедуры $K_{к_1}$, °Ж, рассчитывают по формуле

$$K_{к_1} = \overline{X''} - \overline{X} - C_д, \qquad (12)$$

где $\overline{X''}$ – результат контрольного измерения жесткости в пробе с известной добавкой, °Ж;

$\overline{X}$ – результат измерения жесткости в рабочей пробе, °Ж;

$C_д$ – концентрация добавки, °Ж.

13.4.3 Норматив контроля погрешности K_1, °Ж, рассчитывают по формуле

$$K_1 = \sqrt{(\Delta_{лх''})^2 + (\Delta_{лх})^2}, \qquad (13)$$

где $\Delta_{лх''}$, $(\Delta_{лх})$ – значения абсолютных погрешностей результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие жесткости в пробе с добавкой (рабочей пробе), °Ж.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения абсолютной погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лх''}=0{,}84\cdot\Delta_{х''}$ и $\Delta_{лх}=0{,}84\cdot\Delta_{х}$, где $\Delta_{х''}$, $\Delta_{х}$ – приписанные методике значения

абсолютной погрешности, соответствующие жесткости в пробе с добавкой и рабочей пробе, соответственно.

13.4.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_{к1}| \leq K_1, \qquad (14)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (14) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14) 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. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости R, °Ж, рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R, \qquad (15)$$

где σ_R – показатель воспроизводимости, °Ж (см. таблицу 1).

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки 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

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 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 8 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
(обязательное)

Расчет массовой концентрации ионов магния

Массовую концентрацию ионов магния в анализируемой пробе воды рассчитывают по найденной общей жесткости и известной массовой концентрации ионов кальция. Обычно используется массовая концентрация ионов кальция, найденная титриметрическим методом с трилоном Б, например, в соответствии с РД 52.24.403, но могут использоваться и результаты, полученные с помощью других методик.

Расчет массовой концентрации ионов магния X_{Mg}, мг/дм^3, выполняют по формуле

$$X_{Mg} = 12{,}15 \cdot \left(X - \frac{X_{Ca}}{20{,}04} \right), \qquad (Б.1)$$

где 12,15 – молярная масса (1/2Mg^{2+}), мг/ммоль;

X – общая жесткость, °Ж;

X_{Ca} – массовая концентрация ионов кальция, мг/дм^3;

20,04 – молярная масса (1/2Ca^{2+}), мг/ммоль.

Результат расчета массовой концентрации ионов магния в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X_{Mg} \pm \Delta_{Mg}, \text{ мг/дм}^3 \ (P = 0{,}95), \qquad (Б.2)$$

где $\pm \Delta_{Mg}$ – значение абсолютной погрешности расчета данной массовой концентрации ионов магния, мг/дм^3.

Значение Δ_{Mg} рассчитывают по формуле

$$\Delta_{Mg} = X_{Mg} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta}{X}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{Ca}}{X_{Ca}}\right)^2}, \qquad (Б.3)$$

где Δ – значение абсолютной погрешности результатов измерений для значений жесткости X, °Ж;

Δ_{Ca} – значение абсолютной погрешности, соответствующее массовой концентрации ионов кальция X_{Ca}, мг/дм^3.

Приложение В
(рекомендуемое)

Методика
приготовления аттестованных смесей АС1-Ж и АС2-Ж для контроля точности результатов измерения жесткости

В.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных смесей ионов кальция и магния, предназначенных для контроля точности результатов измерений жесткости в природных и очищенных сточных водах титриметрическим методом.

В.2 Метрологические характеристики

В.2.1 Аттестованное значение жесткости в аттестованной смеси АС1-Ж составляет 750 °Ж, в аттестованной смеси АС2-Ж – 150 °Ж.

В.2.2 Границы погрешности установления аттестованного значения жесткости в аттестованной смеси АС1-Ж составляет ± 17 °Ж, в аттестованной смеси АС2-Ж составляет ± 4 °Ж (P=0,95).

В.3 Средства измерений, вспомогательные устройства

В.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.

В.3.2 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 $см^3$ – 2 шт., 250 $см^3$ – 2 шт.

В.3.3 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 $см^3$ – 2 шт., 25 $см^3$ – 2 шт.

В.3.4 Цилиндры мерные исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ – 1 шт., 250 $см^3$ – 1 шт.

В.3.5 Стаканы химические полипропиленовые вместимостью:
100 $см^3$ – 1 шт., 250 $см^3$ -1 шт.

В.3.6 Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм – 2 шт.

В.3.7 Чашка выпарительная № 2 по ГОСТ 9147-80.

В.3.8 Чашка типа ЧБН (Петри) исполнения 2 по ГОСТ 25336.

В.3.9 Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

В.3.10 Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч.

В.3.11 Печь муфельная любого типа.

В.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

В.4.1 Кальций углекислый (карбонат кальция) по ГОСТ 4530-76, х.ч. Массовая доля основного вещества не менее 99 %.

В.4.2 Магний оксид по ГОСТ 4526-75, х.ч. Массовая доля основного вещества не менее 98 %.

В.4.3 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

В.4.4 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

В.4.5 Раствор соляной кислоты 1:1 (для приготовления раствора смешивают равные объемы дистиллированной воды и концентрированной соляной кислоты).

В.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

В.5.1 Приготовление аттестованного раствора кальция АР1-Са

На весах специального класса точности взвешивают в полипропиленовом стакане вместимостью 250 $см^3$ с точностью до четвертого знака после запятой 31,216 г карбоната кальция. Навеску смачивают дистиллированной водой и добавляют постепенно 120 $см^3$ соляной кислоты (1:1) при перемешивании. Накрывают стакан чашкой Петри и оставляют стоять до растворения.

После растворения осторожно, по палочке, переносят раствор через воронку в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$. Три раза ополаскивают стакан и воронку дистиллированной водой и переносят смывы в ту же колбу. Доводят раствор в колбе дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию кальция 50,00 $мг/см^3$, молярную концентрацию 2,495 $ммоль/см^3$.

При отборе навески карбоната кальция, отличной от значения 31,216 г, концентрации и погрешности аттестованного раствора рассчитывают по В.6.

В.5.2 Приготовление аттестованного раствора магния АР1-Mg

На весах специального класса точности взвешивают в полипропиленовом стакане вместимостью 100 $см^3$ с точностью до четвертого знака после запятой 2,544 г оксида магния, предварительно прокаленного в муфельной печи при 500 °С в течение 3 ч и охлажденного в эксикаторе. Навеску смачивают дистиллированной водой и добавляют 25 $см^3$ соляной кислоты (1:1) при перемешивании. Накрывают стакан чашкой Петри и оставляют стоять до растворения.

После растворения осторожно, по палочке, переносят раствор через воронку в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$. Три раза ополаскивают стакан и воронку дистиллированной водой и переносят смывы в ту же колбу. Доводят раствор в колбе дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию магния 6,136 $мг/см^3$, молярную концентрацию 0,505 $ммоль/см^3$.

При отборе навески оксида магния, отличной от значения 2,544 г, концентрации и погрешности аттестованного раствора рассчитывают по В.6.

В.5.3 Приготовление аттестованной смеси АС1-Ж

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ пипетками с одной отметкой вносят по 25,0 $см^3$ аттестованных растворов кальция и магния. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают жесткость 750 °Ж.

В.5.4 Приготовление аттестованной смеси АС2-Ж

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ пипетками с одной отметкой вносят по 5,0 $см^3$ аттестованных растворов кальция и магния. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают жесткость 150 °Ж.

В.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

В.6.1 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора кальция АР1-Са

Аттестованные значения массовой концентрации ионов кальция C_{Ca}, мг/$см^3$, и молярной концентрации ($1/2Ca^{2+}$) M_{Ca}, ммоль/$см^3$, рассчитывают по формулам

$$C_{Ca} = \frac{m \cdot 40{,}08 \cdot 1000}{V \cdot 100{,}09}, \quad (В.1)$$

$$M_{Ca} = \frac{2 \cdot m \cdot 1000}{V \cdot 100{,}09}, \quad (В.2)$$

где m – масса навески карбоната кальция, г;

40,08 и 100,09 – молярная масса кальция и карбоната кальция, соответственно, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, $см^3$;

1000 – коэффициент пересчета, мг/г.

Аттестованные значения массовой концентрации ионов кальция C_{Ca}, и молярной концентрации ($1/2Ca^{2+}$) M_{Ca} равны

$$C_{Ca} = \frac{31{,}216 \cdot 40{,}08 \cdot 1000}{250 \cdot 100{,}09} = 50{,}00 \text{ мг/см}^3,$$

$$M_{Ca} = \frac{2 \cdot 31{,}216 \cdot 1000}{250 \cdot 100{,}09} = 2{,}495 \text{ ммоль/см}^3.$$

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации ионов кальция $\Delta_{C_{Ca}}$, мг/$см^3$, и молярной концентрации ($1/2Ca^{2+}$) $\Delta_{M_{Ca}}$, ммоль/$см^3$, проводят по формулам

$$\Delta_{C_{Ca}} = C_{Ca} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (В.3)$$

$$\Delta_{M_{Ca}} = M_{Ca} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (В.4)$$

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

μ – массовая доля основного вещества ($CaCO_3$) в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

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

Погрешность установления массовой концентрации ионов кальция в растворе равна

$$\Delta_{C_{Ca}} = 50{,}00 \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{99}\right)^2 + \left(\frac{0{,}001}{31{,}216}\right)^2 + \left(\frac{0{,}3}{250}\right)^2} = 0{,}51 \text{ мг/см}^3.$$

Погрешность установления молярной концентрации ($1/2Ca^{2+}$) в растворе равна

$$\Delta_{M_{Ca}} = 2{,}495 \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{99}\right)^2 + \left(\frac{0{,}001}{31{,}216}\right)^2 + \left(\frac{0{,}3}{250}\right)^2} = 0{,}025 \text{ ммоль/см}^3.$$

В.6.2 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора магния АР1-Mg

Аттестованные значения массовой концентрации ионов магния C_{Mg}, $мг/см^3$, и молярной концентрации ($1/2Mg^{2+}$) M_{Mg}, ммоль/$см^3$, рассчитывают по формулам

$$C_{Mg} = \frac{m_1 \cdot 24{,}30 \cdot 1000}{V \cdot 40{,}30}, \quad (В.5)$$

$$M_{Mg} = \frac{2 \cdot m_1 \cdot 1000}{V \cdot 40{,}30} \quad (В.6)$$

где m_1 – масса навески оксида магния, г;

24,30 и 40,30 – молярная масса магния и оксида магния, соответственно, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, $см^3$;

1000 – коэффициент пересчета, мг/г.

Аттестованные значения массовой концентрации ионов магния C_{Mg} и молярной концентрации ($1/2Mg^{2+}$) M_{Mg} равны

$$C_{Mg} = \frac{2,544 \cdot 24,30 \cdot 1000}{250 \cdot 40,30} = 6,14 \text{ мг/см}^3,$$

$$M_{Mg} = \frac{2 \cdot 2,544 \cdot 1000}{250 \cdot 40,30} = 0,505 \text{ ммоль/см}^3.$$

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации ионов магния $\Delta_{C_{Mg}}$, мг/см^3, и молярной концентрации ($1/2Mg^{2+}$) $\Delta_{M_{Mg}}$, ммоль/см^3, проводят по формулам

$$\Delta_{C_{Mg}} = C_{Mg} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu_1}}{\mu_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{m_1}}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (В.7)$$

$$\Delta_{M_{Mg}} = M_{Mg} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu_1}}{\mu_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{m_1}}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (В.8)$$

где Δ_{μ_1} – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ_1 – массовая доля основного вещества (MgO) в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_{m_1} – предельная возможная погрешность взвешивания, г.

Погрешность установления массовой концентрации ионов магния в растворе равна

$$\Delta_{C_{Mg}} = 6,14 \cdot \sqrt{\left(\frac{2}{98}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{2,544}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{250}\right)^2} = 0,12 \text{ мг/см}^3.$$

Погрешность установления молярной концентрации ($1/2Mg^{2+}$) в растворе равна

$$\Delta_{M_{Mg}} = 0,505 \cdot \sqrt{\left(\frac{2}{98}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{2,544}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{250}\right)^2} = 0,010 \text{ ммоль/см}^3.$$

В.6.3 Расчет метрологических характеристик аттестованных смесей АС1-Ж и АС2-Ж

Аттестованное значение жесткости $Ж_1$ и $Ж_2$, °Ж, рассчитывают по формуле

$$Ж_{1(2)} = \frac{M_{Ca} \cdot V_{Ca(1,2)} + M_{Mg} \cdot V_{Mg(1,2)}}{V_1} \cdot 1000, \quad (В.9)$$

где $V_{Ca(1,2)}$ – объем раствора кальция АР1-Са, отбираемый пипеткой, см^3;
$V_{Mg(1,2)}$ – объем раствора магния АР1-Mg, отбираемый пипеткой, см^3;
V_1 – вместимость мерной колбы, см^3.

Аттестованное значение жесткости $Ж_1$ и $Ж_2$ равны

$$Ж_1 = \frac{2{,}495 \cdot 25 + 0{,}505 \cdot 25}{100} \cdot 1000 = 750 \text{ °Ж},$$

$$Ж_2 = \frac{2{,}495 \cdot 5 + 0{,}505 \cdot 5}{100} \cdot 1000 = 150 \text{ °Ж}.$$

Расчет погрешности установления жесткости в аттестованных смесях Δ_1 и Δ_2, °Ж, проводят по формуле

$$\Delta_{1(2)} = Ж_{1(2)} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{M_{Ca}}}{M_{Ca}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{M_{Mg}}}{M_{Mg}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_{Ca(1,2)}}}{V_{Ca(1,2)}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_{Mg(1,2)}}}{V_{Mg(1,2)}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2}, \quad (В.10)$$

где $Ж_{1(2)}$ – приписанное аттестованным смесям АС1-Ж и АС2-Ж значение жесткости, °Ж;

$\Delta_{M_{Ca}}$ – погрешность установления молярной концентрации ($1/2Ca^{2+}$) в растворе, ммоль/см^3;

$\Delta_{M_{Mg}}$ – погрешность установления молярной концентрации ($1/2Mg^{2+}$) в растворе, ммоль/см^3;

$\Delta_{V_{Ca(1,2)}}$ – предельное значение возможного отклонения объема V_{Ca} от номинального значения, см^3;

$\Delta_{V_{Mg(1,2)}}$ – предельное значение возможного отклонения объема V_{Mg} от номинального значения, см^3;

Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см^3;

Погрешность установления жесткости в аттестованной смеси АС1-Ж равна

$$\Delta_1 = 750 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}025}{2{,}495}\right)^2 + \left(\frac{0{,}010}{0{,}505}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{0{,}06}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2} = 17 \text{ °Ж}.$$

Погрешность установления жесткости в аттестованной смеси АС2-Ж равна

$$\Delta_2 = 150 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}025}{2{,}495}\right)^2 + \left(\frac{0{,}010}{0{,}505}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{0{,}03}{5}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2} = 4\ ^{\circ}Ж.$$

В.7 Требования безопасности

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

В.8 Требования к квалификации исполнителей

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

В.9 Требования к маркировке

На флакон с аттестованными растворами и смесями должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, величины массовой (молярной) концентрации кальция или магния в растворе, погрешности их установления и даты приготовления.

В.10 Условия хранения

Аттестованный раствор ионов кальция хранят в плотно закрытой склянке при комнатной температуре в течение года.

Аттестованный раствор ионов магния хранят в плотно закрытой склянке при комнатной температуре не более 6 мес.

Аттестованные смеси АС1-Ж и АС2-Ж хранят в плотно закрытых склянках при комнатной температуре в течение 3 и 1 мес. соответственно.

Ключевые слова: жесткость воды, методика измерений, природная вода, титрование, массовая концентрация

Лист регистрации изменений

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

Приложение
к свидетельству № 395.RA.RU.311345-2017
об аттестации методики измерений жесткости воды
титриметрическим методом с трилоном Б

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

Диапазон значений измеряемой жесткости X, °Ж	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, °Ж	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, °Ж	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, °Ж	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, °Ж
От 0,060 до 2,00 включ.	0,004 + 0,0045·X	0,011 + 0,023·X	0,019 + 0,017·X	0,037+0,040·X
Св. 2,00 до 50,00 включ.	0,0045·X	0,035·X	0,017·X	-0,05+0,073·X

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

Диапазон значений измеряемой жесткости X, °Ж	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, °Ж	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в лаборатории) R, °Ж
От 0,060 до 2,000 включ.	0,011 + 0,012·X	0,030 + 0,064·X
Св. 2,00 до 50,00 включ.	0,012·X	0,097·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 52.24.395-2017.

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

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 № 395.RA.RU.311345–2017

Методика измерений жесткости в воде титриметрическим методом с трилоном Б,

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

содержащаяся в РД 52.24.395-2017 «Жесткость воды. Методика измерений титриметрическим методом с трилоном Б» на 35 с.,

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

Аттестация осуществлена по результатам 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 21.08.2017

gost.e-ecolog.ru