ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ВОДА СТОЧНАЯ

Определение массовой концентрации хлоридов аргентометрическим методом

СТ РК 1496-2006

Издание официальное

Комитет по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан

Астана

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН РГП «Казахстанский институт стандартизации»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан от 27 апреля 2006 года № 163.

3 Настоящий стандарт учитывает требования международных стандартов ИСО 5667-2-91 «Качество воды. Отбор проб. Часть 2. Руководство по методам отбора проб», ИСО 5667-3-94 «Качество воды. Отбор проб. Часть 3. Руководство по хранению и обращению с пробами» путем ссылки на СТ РК ГОСТ Р 51592-2003 «Вода. Общие требования к отбору проб»

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ **2011 год**
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ **5 лет**

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан

Содержание

1	Область применения	1
2	Нормативные ссылки	1
3	Методы отбора и хранения проб	2
4	Метод определения	2
5	Контроль точности результатов анализа	7
6	Требования безопасности	8
7	Требования к квалификации оператора	8
Приложение А Результаты межлабораторных испытаний		9

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ВОДА СТОЧНАЯ

Определение массовой концентрации хлоридов аргентометрическим методом

Дата введения 2007.01.01.

1 Область применение

Настоящий стандарт распространяется на воду сточную и устанавливает аргентометрический метод определения массовой концентрации. Методика рассчитана на определение хлоридов в концентрации от 5,0 до 300 мг/дм^3 без изменения объема пробы. При концентрировании или разбавлении проб дистиллированной водой возможно определение хлоридов в более широком диапазоне.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

СТ РК ГОСТ Р 51592-2003 Вода. Общие требования к отбору проб

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

ГОСТ 12.1.004 – 91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.

ГОСТ 12.1.007 – 76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 12.1.019 – 79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ 83-79 Реактивы. Натрий углекислый безводный. Технические условия

ГОСТ 1277-75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

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

ГОСТ 3760-79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 4233 - 77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4234-77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4329-77 Реактивы. Квасцы алюмокалиевые. Технические условия

ГОСТ 4238-77 Реактивы. Квасцы алюмоаммонийные. Технические условия

ГОСТ 4459 - 75 Реактивы. Калий хромовокислый. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4517-87 Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе.

Издание официальное

ГОСТ ИСО 5725-2003 (часть 1-6) Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений

ГОСТ 5850-77 Реактивы. Фенолфталеин. Технические условия

ГОСТ 6709 – 72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 18300 – 87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические условия

ГОСТ 24363-80 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия

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

ГОСТ 27384-87 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств

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

ГОСТ 29228-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания

ГОСТ 29229-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные с временем ожидания 15 с

ГОСТ 29251-91 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки градуированные. Часть 1. Общие требование

3 Методы отбора и хранения проб

Отбор проб производят по СТ РК ГОСТ Р 51592.

Объем пробы воды для определения содержания хлоридов должен быть не менее 250 $см^3$.

Пробы воды, предназначенные для определения хлоридов, не консервируют, хранят при комнатной температуре. Мутные пробы перед анализом фильтруют.

4 Метод определения

4.1 Сущность метода

Метод основан на осаждении хлориона в нейтральной или слабощелочной среде азотнокислым серебром в присутствии хромовокислого калия в качестве индикатора. После осаждения хлорида серебра в точке эквивалентности образуется хромовокислое серебро, при этом желтая окраска раствора переходит в оранжево-желтую.

4.2 Мешающие влияния

Данным методом, кроме хлоридов, определяются находящиеся в воде ионы других галогенов (бромиды, иодиды), присутствие которых в обычных условиях не предполагается. На результаты определения оказывают влияния окрашенные вещества, кислотность (pH меньше 6,5), присутствие сероводорода и гидросульфидов.

4.2.1 Устранение окраски воды

Окраску прозрачных проб устраняют пропусканием через колонку, наполненную активированным углем. Первые 150 $см^3$ воды отбрасывают. Оставшуюся воду используют для определения хлоридов.

4.2.2 Устранение окраски и мути воды

При наличии мути и окраски, мешающих определению, пробу осветляют суспензией гидроокиси алюминия (по п.4.4.7) (3$см^3$ суспензии на 100 $см^3$ пробы), смесь встряхивают и фильтруют через фильтр «белая лента», промывая осадок дистиллированной водой. Хлориды определяют во всем объеме фильтрата.

4.2.3 Нейтрализация кислой реакции воды

При кислой реакции воды пробу нейтрализуют по фенолфталеину. Для этого берут 50 $см^3$ пробы, приливают пипеткой 2-3 капли раствора фенолфталеина с массовой долей 0,1% и нейтрализуют 0,1 моль/$дм^3$ раствором гидроокиси натрия до появления розового окрашивания. По объему щелочного раствора, пошедшего на нейтрализацию 50 $см^3$ пробы, рассчитывают количество раствора гидроокиси натрия, необходимого для нейтрализации требуемого объема пробы.

4.2.4 Удаление сероводорода и гидросульфитов

При наличии сероводорода и гидросульфитов воду следует подкислить 0,1 моль/$дм^3$ раствором азотной кислоты по лакмусовой бумаге, и пропускать в течении нескольких минут ток воздуха до полного удаления сероводорода.

4.3 Аппаратура, материалы и реактивы

Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 200 г и допускаемой погрешностью ± 0,00075 г по ГОСТ 24104;

Шкаф сушильный электрический, обеспечивающий создание и поддержание температуры в рабочей зоне высушивания 180^{0}С с погрешностью ± 3^{0}С;

Колбы мерные 1-500-2, 1-1000-2, 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770;

Пипетки мерные 2-1-5, 2-1-10, 2-1-25, 2-1-50, 2-1-100, 4-1-5, 4-1-10, 7-1-5, 7-1-10, 7-1-25 по ГОСТ 29227;

Цилиндры 2-50, 2-100, 3-50, 3-100 по ГОСТ 1770;

Стаканы В-1-250 ТСХ, В-1-600 ТСХ, НН-1-1000 ТСХ по ГОСТ 25336;

Воронки лабораторные стеклянные В 25-50, В 36-50 по ГОСТ 25336;

Колонка стеклянная, диаметром 1,5-2,0 см, длиной 25-30 см;

Фильтры обеззоленные «белая лента», «синяя лента» или «красная лента»;

Колбы конические $К_н$-2-250-34 ТХС по ГОСТ 25336;

Бюретки 1-2-25-0,1, 3-2-25-0,1 по ГОСТ 29251;

Баня водяная;

Государственный стандартный образец хлоридиона по ГОСТ 8.315.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277;

Калий хромовокислый по ГОСТ 4459;

Натрий хлористый по ГОСТ 4233;

Калий хлористый по ГОСТ 4234;

Фенолфталеин, индикатор по ГОСТ 5850;

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83;

Натрия гидроокись по 4328;

Квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329 или алюмоаммонийные по ГОСТ 4238;

Аммиак водный по ГОСТ 3760;

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709;

Вода дистиллированная, не содержащая углекислоты по ГОСТ 4517;

Кислота азотная по ГОСТ 4461 (плотность 1,40 г/см^3);

Уголь активированный;

Бумага лакмусовая.

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026.

Все реактивы должны быть квалификацией «химически чистый» хч или «чистый для анализа» чда.

Допускается применение других средств измерений с метрологическими характеристиками и оборудования с техническими характеристиками, а также реактивов и материалов по качеству не ниже указанных.

4.4 Приготовление реактивов

4.4.1 Приготовление раствора азотнокислого серебра с концентрацией 0,05 моль/дм^3.

8,4937 г азотнокислого серебра, высушенного при температуре 105^{0}С, растворяют в 100-200 см^3 дистиллированной воды, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят объем раствора до метки. Если получается мутный раствор, ему дают отстояться в течении нескольких дней и сифонируют. Раствор хранят в темной склянке в защищенном от света месте.

Определение точной концентрации азотнокислого серебра.

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 отбирают пипеткой 10 см^3 раствора хлористого натрия точной концентрации, приливают 40 см^3 дистиллированной воды, 0,5 см^3 раствора хромовокислого калия и титруют раствором азотнокислого серебра. За объем, пошедший на титрование, принимают среднее арифметическую величину двух параллельных определений, за вычетом объема, пошедшего на титрование нулевой пробы.

Нормальность титрованного раствора азотнокислого серебра (N) находят по формуле:

$$N = N_1 \times V_1/V_2 \qquad (1)$$

где N_1 – нормальность раствора хлористого натрия;

V_1 – объем раствора хлористого натрия, взятого на титрование, см^3;

V_2 – объем раствора азотнокислого серебра, пошедшего на титрование, за вычетом результата нулевой пробы, см^3;

4.4.2 Приготовление раствора хромовокислого калия с массовой долей 10%

100 г хромовокислого калия растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, затем для удаления хлоридов добавляют пипеткой по каплям раствор азотнокислого серебра до начала образования красно-бурого осадка, через 1-2 дня раствор фильтруют через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят объем фильтрата дистиллированной водой до метки.

4.4.3 Приготовление раствора хлористого натрия (хлористого калия) с концентрацией 0,05 моль/дм^3

2,9221 г хлористого натрия или 3,7277 г хлористого калия, предварительно высушенного до постоянного веса при 180^{0}С, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 до метки.

4.4.4 Приготовление раствора фенолфталеина с массовой долей 0,1%

0,1 г фенолфталеина растворяют в 50 см^3 этилового спирта с массовой долей 96%. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

4.4.5 Приготовление раствора гидроокиси натрия

4,0 г гидроокиси натрия растворяют в дистиллированной воде, не содержащей углекислоты, объем доводят до 1000 см^3. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

4.4.6 Приготовление раствора азотной кислоты

4,5 см^3 концентрированной азотной кислоты приливают пипеткой к 500 см^3 дистиллированной воды, перемешивают и доводят объем до 1000 см^3.

4.4.7 Приготовление суспензии гидроокиси алюминия

125 г квасцов алюмокалиевых или алюмоаммонийных растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды, нагревают до 60^{0}С и постепенно прибавляют 55 см^3 концентрированного раствора аммиака при постоянном перемешивании. После отстаивании в течении 1 часа осадок переносят в стакан, промывают декантацией дистиллированной водой до исчезновения свободного аммиака, хлоридов, нитритов и нитратов).

4.5 Проведение анализа

4.5.1 Качественное определение хлоридов

Чтобы выбрать подходящий объем пробы сточной воды, необходимой для титрования, производят качественный анализ на предполагаемую концентрацию хлоридов следующим образом:

К 5,0 см^3 исследуемой воды пипеткой добавляют 3 капли раствора азотнокислого серебра с массовой долей 10% и определяют концентрацию хлоридов в зависимости от интенсивности помутнения, ориентируясь на данные таблицы 1.

Таблица 1 Предполагаемая концентрация хлоридов в пробе в зависимости от интенсивности помутнения воды при качественном определении.

Интенсивность помутнения	Концентрация хлоридов в пробе, мг/дм^3
Опалесценция, слабая муть	1-10
Сильная муть	10-50
Хлопья, оседающие не сразу	50-100
Белый объемный осадок	свыше 100

В зависимости от предполагаемой концентрации хлоридов выбирается объем пробы для титрования, согласно данным таблицы 2.

Таблица 2 Объем пробы для титрования в зависимости от предполагаемой концентрации хлоридов, определенной при качественном определении.

Концентрация хлоридов в пробе, мг/дм^3	Объем пробы для титрования, см^3
менее 100	100
100-400	50
свыше 400	менее 50

4.5.2 Количественное определение хлоридов

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 отмеривают пипеткой необходимый объем исследуемой пробы, определенный по п. 4.5.1, добавляют раствор калия хромовокислого из расчета 1,0 см^3 на 100 см^3 пробы и титруют по каплям, при непрерывном перемешивании, раствором азотнокислого серебра.

Конец титрования определяют по неисчезающей при перемешивании светло-оранжевой окраски, появляющейся от одной капли (избыточной) раствора азотнокислого серебра.

Параллельно проводят аналогичное определение в нулевой пробе, в качестве которой используют дистиллированную воду, взятую в эквивалентном определяемой пробе объеме.

4.5.3 Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию хлоридов (C_x) в мг/дм^3 рассчитывают по формуле:

$$C_x = \frac{(A-B) \times N \times 35{,}45 \times 1000}{V_3} \qquad (2)$$

где N_1 – нормальность раствора азотнокислого серебра;

A – объем раствора азотнокислого серебра, пошедшего на титрование, см^3;

B – объем раствора азотнокислого серебра, пошедшего на титрование нулевой пробы, см^3;

V_3 – объем пробы воды, взятый для определения, см^3;

35,45 – эквивалент хлоридиона.

Результаты округляют до целых чисел мг/дм^3.

За окончательный результат испытания принимают среднеарифметическое двух параллельных определений с тем же числом значащих цифр.

Если расхождение между результатами параллельных определений не превышает $|X_1 - X_2| \leq 0{,}01d\,X$, где X_1, X_2 и X – результаты параллельных определений и их среднее арифметическое, а d – норматив контроля сходимости, то среднее арифметическое X принимают за результат анализа. В противном случае анализ повторяют. Значение норматива d приведено в таблице 3.

По полученному результату анализа X и значению относительной погрешности δ, приведенной в таблице 3, рассчитывают абсолютную погрешность $\Delta = 0{,}01\,\delta\,X$.

Результат анализа представляют в виде $(X \pm \Delta)$, мг/кг или % при $P = 0{,}95$.

5 Контроль точности результатов анализа

Внутренний оперативный контроль (ВОК) качества результатов анализа включает контроль сходимости, воспроизводимости и точности результатов анализа.

5.1 Сходимость параллельных определений контролируют для каждой анализируемой пробы согласно 4.5.3.

5.2 Для проведения контроля воспроизводимости используют рабочие пробы. Пробу делят на две равные части и анализируют в соответствии с методикой в разных лабораториях или в одной лаборатории, максимально варьируя условия проведения анализа, т. е используют разные наборы мерной посуды, анализы выполняют в разные дни или два различных аналитика.

Воспроизводимость контрольных анализов признают удовлетворительной, если $|X_1 - X_2| \leq 0{,}01DX$, где X_1, X_2 и X – результаты анализа одной и той же пробы, полученные в разных лабораториях или при варьирующих условиях в одной лаборатории и их среднее арифметическое значение, D – значение норматива внутреннего оперативного контроля воспроизводимости. Значение норматива D приведено в таблице 3.

Периодичность проведения контроля воспроизводимости – не реже одного раза в две недели.

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений, значение характеристики относительной погрешности и нормативы оперативного контроля случайной составляющей относительной погрешности (сходимости и воспроизводимости) при доверительной вероятности P = 0,95

Диапазон измерений, мг/кг	Характеристика погрешности (граница интервала, в котором погрешность находится с заданной вероятностью) ± δ, %	Норматив оперативного контроля сходимости $d_{отн}$, % (для двух результатов параллельных определений, n = 2)	Норматив оперативного контроля воспроизводимости $D_{отн}$, % (для двух результатов измерений, m = 2)
От 5 до 10 включ.	20	16	30
Св. 10 до 50 включ.	12	10	16
Св. 50 до 100 включ.	5	4	10
Св.100 до 300 включ.	3	2	5

5.3 Для проведения контроля точности используют рабочие пробы с известной добавкой хлоридов. В качестве добавки хлоридов используют государственный стандартный образец хлоридиона по ГОСТ 8.315. Пробу делят на две равные части, первую из которых анализируют в соответствии с методикой, а во вторую вводят известную добавку хлоридов и затем также анализируют в соответствии с методикой. Величина добавки должна составлять 50 – 150 % содержания хлоридов в анализируемой пробе.

Точность контрольных анализов признают удовлетворительной, если $|X_1 - X - c| \leq K$, где X_1, X и c – результаты контрольных анализов пробы с добавкой хлоридов, реальной пробы и величина добавки хлоридов соответственно; K – норматив оперативного контроля точности.

Норматив оперативного контроля точности рассчитывают по формулам:

при проведении внутрилабораторного контроля (P = 0,90)

$$K = 0{,}84\sqrt{(\Delta X_1)^2 + (\Delta X)^2} \qquad (3)$$

при проведении внешнего контроля (P = 0,95)

$$K = \sqrt{(\Delta X_1)^2 + (\Delta X)^2} \qquad (4)$$

где Δ_{X1} + Δ_X – значения характеристики погрешности, соответствующие массовой концентрации хлоридов в пробе с добавкой хлоридов и в реальной пробе;

Δ_{X1} = 0,01 δX_1 x X_1 и Δ_X = 0,01 δ X x X, где X_1 и X – массовая концентрация хлоридов в пробе с добавкой и в реальной пробе, мг/кг или %;

Значения относительной погрешности δ приведены в таблице 3.

Контроль точности анализа проводят не реже одного раза в месяц, а также при смене реактивов после длительного перерыва в работе.

При превышении нормативов оперативного внутреннего контроля точности проводят повторные анализы. При повторном превышении указанных нормативов анализы приостанавливают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

Результаты ВОК заносят в специальный журнал.

6 Требования безопасности

6.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и требования электробезопасности по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в нормативном документе на приборы и оборудование.

6.2 Отработанные растворы после использования необходимо слить в канализацию большим количеством воды.

7 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке полученных результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории и владеющие техникой аналитического анализа, освоившие методы анализа в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности анализа.

Приложение А
(справочное)

Результаты межлабораторных испытаний

Межлабораторные испытания выполнены в трех испытательных лабораториях, каждая из которых выполнела определение хлоридов 5- кратным повторением. Статистические результаты определены в соответствии с ГОСТ ИСО и приведены в таблице А1.

Таблица А1 – Статистические результаты оценки межлабораторных сличительных испытаний по определению хлоридов в сточной воде.

Массовая концентрация хлоридов, мг/дм^3	Число лабораторий (p)	Количество итераций	Общее среднее значение испытываемой характеристики (m)	Среднее квадратичное отклонение сходимости (S_r)	Коэффициент изменения сходимости, %	Сходимость, S_r, %	Среднее квадратичное отклонение воспроизводимости (S_R)	Коэффициент изменения воспроизводимости, %	Воспроизводимость, S_R, %
От 5 до 10 включ.	3	5	9,7	0,5	5,1	16	0,9	9,3	30
Св. 10 до 50 включ.	3	5	24,8	0,3	1,2	10	0,8	3,2	16
Св. 50 до 100 включ.	3	5	53,8	0,3	0,6	4	0,5	1,0	10
Св.100 до 300 включ.	3	5	205,0	0,2	0,1	2	0,5	0,3	5

УДК **МКС 13.060.20**

Ключевые слова: вода сточная, метод отбора и хранения проб, приготовление реактивов, проведение анализа, вычисление результатов.

gost.e-ecolog.ru