ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Вода питьевая

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕСТКОСТИ

СТ РК 1514-2006

Издание официальное

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

Астана

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Республиканским государственным предприятием «Казахстанский институт стандартизации и сертификации» Комитета по техническому регулированию и метрологии

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан от 1 сентября 2006 года № 370

3 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2011 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

4 В настоящем стандарте учтены основные нормативные положения следующих международных стандартов:

ИСО 6059:1984 «Качество воды. Определение суммарного содержания кальция и магния. Титриметрический метод с применением ЭДТА ;

ИСО 7980:1986 «Качество воды. Определение кальция и магния. Атомно-абсорбционный спектрометрический метод»;

ИСО 11885:1996 «Качество воды. Определение 33 элементов методом атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой».

5 В настоящем стандарте реализованы нормы:

Водного Кодекса Республики Казахстан от 9 июля 2003 года (статья 51).

Закона Республики Казахстан от 8 апреля 2004 года № 543-II «О качестве и безопасности пищевых продуктов»

Закона Республики Казахстан от 9 ноября 2004 года № 603-II «О техническом регулировании»

6 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	Отбор проб	2
4	Комплексонометрический метод (метод А)	2
5	Метод титрования этилендиаминтетрауксусной кислотой (метод Б)	8
6	Расчетный метод определения жесткости (метод В)	13
7	Метод атомной спектрометрии (методы Г и Д)	13
8	Требования безопасности	17
Приложение (справочное). Библиография		18

Введение

Жесткость воды является одной из важных характеристик, так как обуславливает ее вкусовые качества и определяет возможность использования ее человеком в питьевых целях и целях приготовления пищевых продуктов.

Жесткость воды характеризуется совокупностью свойств, обусловленных концентрацией в ней щелочноземельных элементов, преимущественно ионов кальция (Ca^{2+}) и магния (Mg^{2+}).

Жесткость воды выше 10 моль/м^3 может вызывать образование шлаков в распределительной системе водоснабжения и накипи при нагревании, жесткость менее 5 моль/м^3 - оказывать коррозийное воздействие на водопроводные трубы.

Как свидетельствует статистика, одной из причин заболевания органов пищеварения у человека, является повышенная жесткость питьевой воды. Наименьший процент заболеваемости, при этом, приходится на показатель жесткости, равный 6-8 моль/дм^3 (1 моль/дм^3 соответствует содержанию в воде 20,04 мг/дм^3 ионов Ca^{2+} и 12,15 мг/дм^3 ионов Mg^{2+}). Вода обеспечивает от 10 % до 30 % суточной потребности в кальции и магнии, являясь одним из важных источников указанных ионов для человека.

В соответствии с действующими и принимаемыми в настоящее время методами общая жесткость определяется как сумма молярных концентраций эквивалентов ионов кальция ($1/2Ca^{2+}$) и магния ($1/2\ Mg^{2+}$) в воде, либо как сумма концентраций кальция и магния.

Настоящий стандарт распространяется на питьевую воду и устанавливает методы определения общей жесткости воды на основе различных методов, предусмотренных международными стандартами, в том числе:

ИСО 6059:1984 Качество воды. Определение суммарного содержания кальция и магния. Титриметрический метод с применением ЭДТА (метод А);

ИСО 7980:1986 «Качество воды. Определение кальция и магния. Атомно-абсорбционный спектрометрический метод» (методы Г и Д);

ИСО 11885:1996 «Качество воды. Определение 33 элементов методом атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой» (методы Г и Д).

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Вода питьевая
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕСТКОСТИ

Дата введения 2007.07.01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на природные и питьевые воды, в том числе из систем централизованного, нецентрализованного и автономного питьевого водоснабжения и устанавливает следующие методы определения жесткости воды:

- комплексонометрический (метод А);
- титрования этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТК) (метод Б);
- расчетный (метод В).
- атомной спектрометрии (методы Г и Д).

Метод Д является арбитражным по отношению к другим методам определения жесткости.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

СТ РК 2.43-2002 Государственная система обеспечения единств измерений Республики Казахстан. Разработка, утверждение и применение стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов предприятий.

СТ РК ИСО/МЭК 17025-2001 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.

СТ РК ГОСТ Р 51309-2003 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектрометрии.

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

СТ РК ГОСТ Р 51593-2003 Вода питьевая. Отбор проб.

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

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

ГОСТ 3118-77 Кислота соляная. Технические условия.

ГОСТ 3760-79 Аммиак водный. Технические условия.

ГОСТ 3773-72 Аммоний хлористый. Технические условия.

ГОСТ 4233-77 Натрий хлористый. Технические условия.

ГОСТ 4328-77 Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 4461-77 Кислота азотная. Технические условия.

ГОСТ 5456-79 Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия.

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

ГОСТ ИСО 5725-6-2003 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.

ГОСТ 5962-67 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия.

Ресми басылым

ГОСТ 6055-86 Вода. Единица жесткости.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

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

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

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

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования.

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

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

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

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

3 Отбор проб

Общие требования к отбору проб – по СТ РК ГОСТ Р 51592 и СТ РК ГОСТ Р 51593.

Пробу отбирают объемом не менее 400 $см^3$ для анализа по методу А и Б и не менее 200 $см^3$ для анализа по методам В, Г и Д в емкость изготовленную из полимерных материалов или стекла, нейтральных по отношению к воде и исключающих переход химических элементов в воду.

Срок хранения пробы воды – не более 24 ч.

Для увеличения срока хранения пробы и для предотвращения осаждения из воды карбонатов кальция (что характерно для подземных или бутилированных вод) пробу подкисляют кислотой до pH < 2. При определенной жесткости по методу А или Б подкисление проводят соляной кислотой, по методу Г - соляной или азотной кислотой, при использовании метода Д – азотной кислотой. Контроль pH проводят по универсальной индикаторной бумаге или с использованием pH-метра. Срок хранения подкисленной пробы не более одного месяца.

4 Комплексонометрический метод (метод А)

4.1 Метод основан на образовании комплексных соединений трилона Б с ионами щелочноземельных элементов. Определение проводят титрованием пробы раствором трилона Б при pH = 10 в присутствии индикатора. Наименьшая определяемая жесткость воды – 0,1 $моль/м^3$.

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

Присутствие в воде более 10 $мг/дм^3$ ионов железа, более 0,05 $мг/дм^3$ каждого из ионов меди, кадмия, кобальта, свинца, более 0,1 $мг/дм^3$ каждого из ионов марганца (II), алюминия,

цинка, кобальта, никеля, олова, а также цветность более 200 ° и повышенная мутность вызывают при титровании нечеткое изменение окраски в точки эквивалентности и приводят к завышению результатов определения жесткости. Ортофосфат- и карбонат-ионы могут осаждать кальций в условиях титрования при pH = 10.

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

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

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

4.2 Средства измерения, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

Государственный стандартный образец (далее – ГСО) по СТ РК 2.43 состава жесткости (общей жесткости) воды с относительной погрешностью аттестованного значения при доверительной вероятности P = 0,95 не более 1,5 %.

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

pH-метр любого типа.

Колбы мерные 2-го класса точности по ГОСТ 1770.

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

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

Колбы плоскодонные или конические по ГОСТ 25336.

Капельница 2-50 ХС по ГОСТ 25336.

Воронки лабораторные по ГОСТ 25336.

Стаканы химические термостойкие по ГОСТ 25336.

Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

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

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

Бумага универсальная индикаторная для контроля pH.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 и (или) бидистиллированная (перегнанная дважды в стеклянном приборе).

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

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

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

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

Аммония хлорид по ГОСТ 3773, ч.д.а.

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

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

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, х.ч.

Натрия хлорид по ГОСТ 4233, х.ч.

Натрия сульфид по ГОСТ 2053, ч.д.а.

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

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962

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

4.3 Приготовление растворов и индикаторов

4.3.1 Приготовление раствора трилона Б молярной концентрацией 25 ммоль/дм^3

Трилон Б высушивают при 80 °С в течение двух часов, отвешивают 9,31 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в теплой от 40 °С до 60 °С бидистиллированной воде и после охлаждения раствора до комнатной температуры доводят до метки бидистиллированной водой. Установку поправочного коэффициента к концентрации раствора трилона Б (см. 4.4), приготовленного из навески, проводят по раствору сульфата магния (см. 4.3.2). Раствор из ГСО состава трилона Б или стандарт-титра (фиксанала) трилона Б готовят в соответствии с инструкцией по применению, разбавляя ее до требуемой концентрации. Раствор трилона Б пригоден для использования в течение шести месяцев. Рекомендуется не реже одного раза в месяц проверять значение поправочного коэффициента.

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

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

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

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

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

4.3.4 Индикаторы

4.3.4.1 Раствор индикатора

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

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

4.3.4.2 Сухая смесь индикатора

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

4.3.5 Раствор сульфида натрия

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

4.3.6 Раствор гидроксиламина гидрохлорида

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

4.3.7 Раствор соляной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, наливают 8 см^3 соляной кислоты и доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения раствора не более шести месяцев.

4.3.8 Раствор гидроксида натрия молярной концентрацией 0,2 моль/дм^3

Для приготовления 1000 см^3 раствора в стакан помещают 8 г гидроксида натрия, растворяют в бидистиллированной воде, после остывания раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения раствора в емкости, изготовленной из полимерного материала, не более шести месяцев.

4.4 Установление коэффициента поправки к концентрации раствора трилона Б

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 вносят 10,0 см^3 раствора ионов магния (см. 4.3.2), добавляют 90 см^3 бидистиллированной воды, 5 см^3 буферного раствора (см.4.3.3), от 5 до 7 капель раствора индикатора (см. 4.3.4.1) или от 0,05 до 0,1 г сухой смеси индикатора (см. 4.3.4.2) и сразу титруют раствором трилона Б (см. 4.3.1) до изменения окраски в эквивалентной точке от винно-красной (красно-фиолетовой) до синей (с зеленоватым оттенком) при использовании индикатора эрихром черный Т, а при использовании индикатора хромовый темно-синий кислотный до синей (сине-фиолетовой). Раствор трилона Б в начале титрования добавляют довольно быстро при постоянном перемешивании. Затем, когда цвет раствора начнет меняться, раствор трилона Б добавляют медленно. Эквивалентной точки достигают при изменении окрашивания, когда цвет раствора перестает меняться при добавлении капель раствора трилона Б. Титрование проводят на фоне титровальной контрольной пробы. В качестве контрольной пробы можно использовать немного перетитрованную анализируемую пробу. За результат принимают среднеарифметическое значение результатов не менее двух определений.

Коэффициент поправки K к концентрации раствора трилона Б вычисляют по формуле

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

где V – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см^3;

10 – объем раствора ионов магния (см. 4.3.2), см^3.

Примечание – При приготовлении растворов по 4.3, 4.4 допускается вместо бидистиллированной воды использовать дистиллированную воду, если определяемое значение жесткости более 1 моль/м^3.

4.5 Порядок проведения определений

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

4.5.2 В колбу вместимостью 250 см^3 помещают первую часть аликвоты пробы анализируемой воды объемом 100 см^3, 5 см^3 буферного раствора (см. 4.3.3), от 5 до 7 капель раствора индикатора (см. 4.3.4.1) или от 0,05 до 0,1 г сухой смеси индикатора (см.4.3.4.2) и титруют раствором трилона Б (см. 4.3.1), как описано в 4.4.

4.5.3 Вторую часть аликвоты пробы объемом 100 см^3 помещают в колбу вместимостью 250 см^3, добавляют 5 см^3 буферного раствора, от 5 до 7 капель раствора индикатора или от 0,05 до 0,1 г сухой смеси индикатора, добавляют раствор трилона Б, которого берут на 0,5 см^3 меньше, чем пошло на первое титрование (см. 4.5.2), быстро и тщательно перемешивают и титруют (дотитровывают), как описано в 4.4.

Примечания

1 Нечеткое изменение окраски индикатора в эквивалентной точке или изменение окраски на серый цвет указывает на присутствие мешающих веществ (далее – веществ, помех). Устранение мешающих веществ по 4.1. Если мешающие помехи устранить невозможно, определение жесткости проводят методами атомной спектрометрии (см. раздел 7)

2 Если расход раствора трилона Б превышает 20 см^3 при использовании бюретки вместимостью 25 см^3 или превышает 9 см^3 при использовании бюретки вместимостью 10 см^3, то объем анализируемой пробы уменьшают, добавляя в неё бидистиллированную воду до объема 100 см^3. Аликвоту пробы уменьшают и для устранения влияния цветности воды.

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

4.6 Обработка результатов определения

4.6.1 Общую жесткость воды (X), моль/м^3, вычисляют по формуле

$$X = \frac{M \times F \times K \times V}{V_n} \qquad (2)$$

где M – коэффициент пересчета, равный 2 C , где C – концентрация раствора трилона Б, моль/м^3 (ммоль/дм^3), как правило $M = 50$);

F – множитель разбавления исходной пробы воды при консервировании, как правило, $F = 1$;

K – коэффициент поправки к концентрации раствора трилона Б вычисляется по формуле (1);

V объем раствора трилона Б, израсходованное на титрование, см^3;

V_n – объем пробы воды, взятой для анализа, см^3.

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

$$\left|X_1 - X_2\right| \le r \qquad (3)$$

где r – предел повторяемости (таблица 1);

X_1 и X_2 – результаты определений по 4.5.2 и 4.5.3, моль/м^3.

Если расхождения между двумя результатами превышает установленное значение, то определение жесткости воды повторяют. Проверку приемлемости в этом случае проводят по ГОСТ ИСО 5725-6.

Примечание – Как альтернативу для проверки результатов определений принимают расхождения между повторными определениями, которые не должны превышать 2 отн. %.

4.7 Метрологические характеристики

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

Таблица 1

Диапазон измерения жесткости, X, моль/м^3	Границы интервала, в котором погрешность находится с доверительной вероятностью P=0,95, $\pm\Delta$, моль/м^3	Предел повторяемости r, моль/м^3	Предел воспроизводимости R, моль/м^3
от 0,1 до 0,4 включ.	0,05	0,05	0,07
св.0,4	0,15 × X	0,1 ×	0,21 ×

4.8 Контроль качества результатов измерений

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

4.8.2 Проверку совместимости результатов измерений, полученных в двух лабораториях, проводят по ГОСТ ИСО 5725-6.

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

$$\left|X_{L1} - X_{L2}\right| \le R \qquad (4)$$

где X и X – результаты измерений, полученные в двух лабораториях, моль/м^3;
R – предел воспроизводимости для значения жесткости 0,5(X + X) (таблица 1).

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

$$\left|X_{L1} - X_{L2}\right| \le R_{\mu} \qquad (5)$$

где X и X – результаты измерений, полученные в двух лабораториях, моль/м^3;
R_{μ} - предел воспроизводимости для значения жесткости μ (таблица 1);
μ – действительное значение жесткости в образе сравнения, моль/м^3.

4.9 Оформление результатов

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

Результаты измерений представляются в виде формулы

$$(X \pm \Delta) \text{ моль/м}^3 \qquad (6)$$

где X – значение жесткости воды, моль/м^3;

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

5 Метод титрования этилендиаминтетрауксусной кислотой (метод Б)

5.1 Определение жесткости воды методом титрования этилендиаминтетрауксусной кислотой

5.1.1 При добавлении в раствор катионов определенного металла этилендиаминтетрауксусная кислота и ее натриевые соли (ЭДТА) образуют хелатный растворимый комплекс. Если в водный раствор, содержащий ионы кальция и магния, с уровнем pH = (10,0 ± 0,1) добавить небольшое количество индикатора, такого как эриохром черный Т или калмагит, произойдет окрашивание раствора в винно-красный цвет. В случае если в качестве титранта добавляется ЭДТА, происходит образование комплекса кальция и магния, а по завершению этого процесса наблюдается изменение окраски раствора с винно-красного в синий цвет, определяющее конечную точку титрования. Для получения конечной точки титрования с достаточной четкостью необходимо наличие ионов магния. Для этого в буферный раствор добавляется небольшое количество комплексометрически нейтральной магниевой соли ЭДТА, благодаря чему автоматически вводится достаточное количество магния и устраняется необходимость выполнения поправки холостой пробой.

5.1.2 Отчетливость конечной точки титрования увеличивается с повышением уровня pH, который тем не менее не может повышаться бесконечно ввиду вероятности осаждения карбоната кальция $CaCO_3$ или гидроксида магния $Mg(OH)_2$, а также по причине изменения цвета индикатора, происходящего при высоких значениях уровня pH. Следовательно, указанный уровень pH = (10,0 ± 0,1) является приемлемым компромиссом. В целях сведения к минимуму тенденции к осаждению $CaCO_3$ установлен предел длительности процесса титрования, который составляет 5 мин.

5.1.3 Ионы некоторых металлов создают помехи, в результате чего конечные точки титрования могут терять контрастность или становятся нечеткими. Кроме того, помехи могут быть представлены в виде стехиометрического расхода ЭДТА. Действие указанных помех уменьшают с помощью определенных ингибиторов, добавляемых перед титрованием. Магниевая соль 1, 2- цикло-гександиаминтетрауксусной кислоты (см. 5.2.2, 3) обладает действием избирательного образования комплексов тяжелых металлов, выделяет магний в анализируемый образец и может применяться в качестве заменителя токсичных и зловонных ингибиторов. Данное вещество применяют только в тех случаях, когда магний, замененный на тяжелые металлы, не может значительным образом повлиять на показатель жесткости. В случае если концентрация тяжелых металлов и полифосфатов ниже значений, указанных в таблице 2, применяют ингибитор I или II.

Т а б л и ц а 2 – Максимально допустимые концентрации веществ, создающих помехи, при использовании различных ингибиторов

Вещество, создающее помехи	Максимальная концентрация веществ, создающих помехи*, мг/дм^3	
	ингибитор I	ингибитор II
Алюминий	20	20
Барий	**	**
Кадмий	**	20
Кобальт	свыше 20	0,3
Медь	свыше 30	20
Железо	Свыше 30	5
Свинец	**	20
Марганец (Mn^{2+})	**	1
Никель	Свыше 20	0,3
Стронций	**	**
Цинк	**	200
Полифосфат	-	10

* Определены из расчета использования 25 см^3 анализируемого образца, доведенного до объема 50 см^3.

** Титруется на определение жесткости.

Если тяжелые металлы представлены в более высоких концентрациях, определение содержания кальция и магния осуществляют методом атомной спектрометрии, а показатель жесткости определяют расчетным путем. Значения, приведенные в таблице 2, являются приблизительными и определены из расчета использования 25 см^3 анализируемого образца, доведенного до объема 50 см^3.

5.1.4 Помехи при определении конечной точки титрования могут также оказывать взвешенные или коллоидные органические вещества. Действие указанных помех устраняется путем выпаривания образца на паровой бане до образования сухого остатка и его последующего прокаливания в муфельной печи при температуре 550 °С до полного окисления органического вещества. Полученный остаток растворяют в 20 см^3 1*N* соляной кислоты (HCl), нейтрализуют 1*N* гидроксидом натрия (NaOH) до значения pH = 7, доводят дистиллированной водой до объема 50 см^3, после чего охлаждают до комнатной температуры и продолжают анализ согласно общей методике выполнения анализа.

5.1.5 Титрование выполняют при обычной комнатной температуре или температуре, приближенной к комнатной. По мере приближения температуры анализируемого образца к отметке его замерзания, процесс изменения окраски образца сильно замедляется. В то же время в горячей воде происходит распад индикатора.

5.1.6 Указанный уровень pH = 7 может порождать условия, способствующие осаждению $CaCO_3$. Несмотря на то, что титрант обладает медленным действием повторного растворения образующегося осадка, вследствие смещения конечной точки титрования, получаемые результаты зачастую бывают предельно низкими. Выполнение титрования в пределах 5 мин позволяет свести к минимуму тенденцию к осаждению $CaCO_3$.

5.1.7 Методы, приведенные ниже, также позволяют сократить потери, получаемые в результате осаждения:

а) В целях понижения концентрации $CaCO_3$ анализируемый образец разбавляют дистиллированной водой. Этот несложный прием включен в методику выполнения анализа. Если при указанном разбавлении в соотношении (1:1) происходит осаждение раствора, применяют методы, описанные в б) или в). Использование образца слишком малого объема приво-

дит к увеличению систематической погрешности вследствие погрешности показаний бюретки.

б) Если приблизительное значение жесткости известно или определено в результате предварительного тестирования, перед корректировкой уровня pH посредством буферного раствора в анализируемый образец добавляют титрант в количестве 90 % и более.

в) Перед корректировкой pH образец подкисляют и перемешивают в течение 2 мин для устранения CO_2. Количество добавляемой кислоты при этом устанавливают путем определения щелочности раствора.

5.2 Реагенты

5.2.1 Предлагаются следующие составы буферных растворов:

1) 16,9 г хлорида аммония (NH_4Cl) растворяют в 143 $см^3$ концентрированного (NH_4OH). Добавляют 1,25 г магниевой соли ЭДТА и доводят дистиллированной водой до объема 250 $см^3$.

2) При отсутствии магниевой соли ЭДТА в 50 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 1,179 г двунатриевой соли дигидрата этилендиаминтетрауксусной кислоты (ч.д.а.) и 780 мг сульфата магния ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) или 644 мг хлорида магния ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Приготовленный раствор, помешивая, вводят в смесь 16,9 г NH_4Cl и 143 $см^3$ концентрированного гидроксида аммония NH_4OH и доводят до объема 250 $см^3$ дистиллированной водой. Для достижения наибольшей точности результата необходимо наиболее точно определить точку эквивалентности, что осуществляется путем добавления в раствор небольшого количества ЭДТА, $MgSO_4$ или $MgCl_2$.

Буферные растворы 1) и 2) хранятся в пластмассовой посуде или посуде из боросиликатного стекла не более одного месяца. Во избежания потерь аммиака (NH_3) и проникновения углеродистого газа (CO_2) сосуд плотно закрывают пробкой. Внесение буферного раствора осуществляют с помощью шаровой пипетки. Буферный раствор подлежит утилизации, в том случае, если при добавлении в анализируемый образец в количестве 1-2 $см^3$ оказывается неспособным обеспечить уровень pH = (10,0 ± 0,1) в конечной точке титрования.

3) Буферные растворы «без запаха», являются примерной альтернативой. Данные растворы содержат магниевую соль ЭДТА и пользуются определенными преимуществами – относительной непахучестью и более высокой стабильностью в сравнении с буферным раствором NH_4Cl-NH_4OH. Буферные растворы без запаха обычно не обеспечивают той четкости конечной точки титрования, которую получают при использовании буферных растворов NH_4Cl-NH_4OH, по причине более медленного протекания реакций, вследствие чего их применение может оказаться неприемлемым при автоматизации настоящего метода. Готовят один из данных растворов следующим образом: 55 $см^3$ концентрированной соляной кислоты (HCl) смешивают с 400 $см^3$ дистиллированной воды, после чего, помешивая, медленно добавляют 300 $см^3$ 2-аминоэтанола (не содержащего алюминий и более тяжелых металлов). Вносят 5,0 г магниевой соли ЭДТА, после чего полученный раствор доводят до объема 1000 $см^3$ дистиллированной водой.

5.2.2 Большинство водных образцов не требует применения комплексообразующих веществ. В некоторых случаях для получения четкого изменения окраски раствора в конечной точке титрования образцы с содержанием ионов, создающих помехи, требуют добавления соответствующего комплексообразующего вещества. В качестве комплексообразующих веществ могут применяться следующие составы:

1) Ингибитор I: С помощью буферного раствора или 0,1*N* NaOH уровень pH кислотных образцов доводят до 6 и выше. Добавляют 250 мг порошка цианистого натрия (NaCN). Для установления уровня pH = (10,0 ± 0,1) вносят соответствующее количество буферного раствора.

2) Ингибитор II: В 100 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 5,0 г нонагидрата сульфида натрия (Na_2S x $9H_2O$) или 3,7 г Na_2S x $5H_2O$. С помощью плотно закрывающейся резиновой пробки предотвращают проникновение воздуха в посуду, в которой осуществляется хранение ингибитора. Порча данного ингибитора наступает в результате окисления кислородом воздуха. Окисление приводит к образованию сернистого осадка, вызывающего потерю четкости конечной точки титрования при значительных концентрациях тяжелых металлов. Ингибитор добавляют в количестве 1 $см^3$ как указано ниже в 3).

3) Магниевая соль 1,2-циклогександиаминтетрауксусной кислоты: Добавляют и полностью растворяют 250 мг на 100 $см^3$ образца перед внесением буферного раствора. Данное комплексообразующее вещество применяют во избежание использования токсичных или пахучих ингибиторов в случаях, когда вещества, создающие помехи, представлены в концентрациях, которые влияют на конечную точку титрования, но при этом не оказывают значительного влияния на показатель жесткости.

Существуют промышленные препараты, содержащие буферный раствор и комплексообразующее вещество в совокупности. Такие смеси должны поддерживать уровень pH = (10,0 ± 0,1) в процессе титрования и обеспечивать четкость конечной точки титрования анализируемого образца.

5.2.3. Возможно применение индикаторов. Основной сложностью в применении индикаторных растворов является их порча в результате окисления, нечеткость получаемых конечных точек титрования. Например, щелочные растворы эриохрома черного Т чувствительны к окислителям, а водные и спиртовые растворы являются нестабильными, поэтому для получения четкой конечной точки титрования используют минимальное количество индикатора. Оптимальная концентрация индикатора определяется индивидуально.

5.2.4 Могут применяться следующие индикаторы:

1) Эриохром черный Т: Натриевая соль 1-(1-гидрокиси-2-нафтилазо)-5-нитро- 2-натфол-4-сульфоновой кислоты; № 203 в цветовом указателе. 0,5 г красителя растворяют в 100 г 2, 2′, 2′′ - нитрилотриэтанола (также имеет название триэтаноламин) или 2-метоксиметанола (также имеет название монометиловый эфир этиленгликоля). Полученную смесь добавляют в количестве из расчета две капли на 50 $см^3$ титруемого раствора. При необходимости объем доводят до требуемой отметки.

2) Калмагит: 1-(1-гидрокси-4-метил-2-фенилазо)-2-нафтол-4-сульфоновая кислота. Вещество устойчиво в водных растворах и обеспечивает такое же цветовое изменение, как и эриохром черный Т, с большой степенью отчетливости конечной точки титрования. В 100 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 0,10 г калмагита. Полученную смесь добавляют в количестве из расчета 1 $см^3$ на 50 $см^3$ титруемого раствора. При необходимости объем доводят до требуемой отметки.

3) Применение индикаторов 1) и 2) в виде порошка допускается при условии соблюдения осторожности во избежание использования избыточного количества индикатора.

Примечание -Если изменение окраски данных индикаторов в конечной точке титрования не наблюдается отчетливым образом, обычно это указывает на необходимость применения соответствующего комплексообразующего вещества. В случае если использование ингибитора NaCN не способствует повышению отчетливости конечной точки, это может происходить по причине порчи индикатора.

5.2.5 Стандартный титрант ЭДТА, 0,01 М: 3,723 г двунатриевого дигидрата этилендиаминтетрауксусной кислоты (ч.д.а.), также имеющего название (этилендинитрило) двунатриевая соль тетрауксусной кислоты (ЭДТА) растворяют в дистиллированной воде и доводят до объема 1000 $см^3$. Полученный раствор приводят к нормам стандартного раствора кальция (см.5.2.6) как указано в 5.3.1.

Поскольку данный титрант обладает свойством извлечения катионов, образующих жесткость, из сосудов, выполненных из легкоплавкого стекла, хранение титранта должно осуществляться в полиэтиленовой (предпочтительно) посуде или посуде из боросиликатного

стекла. Постепенную порчу титранта компенсируют периодическим проведением повторного приведения к нормам стандартного раствора, а также используя соответствующий поправочный коэффициент.

5.2.6 Стандартный раствор кальция: В колбу Эрленмейера объемом 500 $см^3$ вносят 1,000 г порошка $CaCO_3$ безводного (первичный стандарт или специальный реагент с низким содержанием магния, тяжелых и щелочных металлов). В горлышко колбы вставляют воронку и небольшими порциями добавляют (1+1) HCl до полного растворения $CaCO_3$. В полученный раствор добавляют 200 $см^3$ дистиллированной воды, после чего с целью устранения CO_2 раствор кипятят в течение нескольких минут. В охлажденный раствор добавляют несколько капель метилового красного индикатора, после чего путем добавления 3*N* NH_4OH или (1+1) HCl по мере необходимости цвет раствора доводят до среднего оранжевого. Раствор переносят количественно в мерную колбу объемом 1000 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой; 1 $см^3$ = 1 мг $CaCO_3$.

5.2.7 Гидроокись натрия, NaOH, 0,1

5.3 Методика выполнения анализа

5.3.1 Титрование образца: Объем анализируемого образца подбираем таким образом, чтобы необходимое количество титранта ЭДТА составило менее 15 $см^3$. Титрование выполняют в пределах 5 мин с момента добавления буферного раствора.

Образец объемом 25,0 $см^3$ доводят приблизительно до отметки 50 $см^3$ дистиллированной водой в фарфоровой чашке с ручкой или в другой подходящей посуде. Добавляют 1-2 $см^3$ буферного раствора. Обычно 1 $см^3$ раствора достаточно для установления уровня pH = (10,0 ± 0,1). Отсутствие четкости изменения окрашивания раствора в конечной точке титрования обычно указывает на порчу индикатора или на то, что в данный момент необходимо добавить ингибитор (см. 5.2.2 и далее).

Добавляют 1-2 капли индикаторного раствора или соответствующее количество индикаторного порошка (см. 5.2.4 3)). Непрерывно помешивая, медленно вводят стандартный титрант ЭДТА до момента полного исчезновения красноватого оттенка. Последние несколько капель вносят с интервалом 3-5 с. В конечной точке титрования обычно происходит окрашивание раствора в синий цвет.

Примечание - При этом в качестве освещения настоятельно рекомендуется применение лампы дневного света (флуоресцентной лампы), поскольку цвет обычных ламп накаливания придает красный оттенок синему цвету в конечной точке титрования.

При наличии достаточного объема образца и отсутствии помех точность измерения повышают путем увеличения объема образца как указано ниже в 5.3.2.

5.3.2 Образец с низким показателем жесткости: Для титрования стоков ионообменных установок, а также другой умягченной воды и природных вод с малой жесткостью (менее 5 $мг/дм^3$) используют образцы больших объемов – от 100 до 1000 $см^3$ Буферный раствор, ингибитор и индикатор добавляются также в пропорционально больших количествах. Из микробюретки медленно добавляют стандартный титрант ЭДТА и выполняют анализ холостой пробы, используя для этого дистиллированную, деионизированную воду или воду двойной перегонки в том же объеме, что и образец, и в которую добавлены буферный раствор, ингибитор и индикатор в аналогичных количествах. Объем ЭДТА, используемый для титрование холостой пробы вычитают из объема ЭДТА, использованного для титрования анализируемого образца.

5.4 Расчет

Жесткость (ЭДТА) мг $CaCO_3$ /дм^3 рассчитывается по формуле

$$CaCO_3 = \frac{V_m \times B \times 1000}{V_n} \quad (7)$$

где V_m – объем титранта, использованного для титрования анализируемого образца, см^3;

B – количество $CaCO_3$, эквивалентное 1,00 см^3 титранта ЭДТА, мг;

V_n – объем пробы воды, взятой для анализа, см^3.

Примечание – Необходимо провести пересчет используя соотношение 50,050 мг/дм^3 $CaCO_3$ = 1,000 моль/м^3 по ГОСТ 6055.

5.5 Погрешность измерений

В результате проведенного в 56 лабораториях анализа комплексного образца с показателем жесткости $CaCO_3$ 610 мг/дм^3, образованной Ca 108 мг/дм^3, Mg 82 мг/дм^3, а также дополнительными веществами: K 3,1 мг/ дм^3, Na 19,9 мг/дм^3, Cl^- 241 мг/дм^3, NO_2^- - N 0,25 мг/дм^3, NO_3^- - N 1,1 мг/дм^3, SO_4^{2-} 259 мг/дм^3, и общей щелочности (образованной $NaHCO_3$) 42,5 мг/дм^3, в дистиллированной воде методом титрования ЭДТА были определены относительное стандартное отклонение и относительная погрешность, которые составили 2,9 % и 0,8 % соответственно.

6 Расчетный метод определения жесткости (метод В)

Предпочтительным методом определения жесткости является ее расчет на основании результатов отдельных анализов по определению содержания кальция и магния

Жесткость, мг/экв. $CaCO_3$/дм^3 = 2,497 [Ca, мг/дм^3] + 4,118[Mg, мг/дм^3]. (8)

Примечание – Отношение единиц жесткости принятых в других странах, с единицей моль на кубический метр (моль/м^3) по ГОСТ 6055

Единицы жесткости воды			
моль/м3	Немецкий градус	Французский градус	Американский градус
1,000	2,804	5,005	50,050

Примечания

1 Один немецкий градус соответствует 10 мг/дм^3 CaO в воде.

2 Один французский градус соответствует 10 мг/дм^3 $CaCO_3$ в воде.

3 Один американский градус соответствует 1 мг/дм^3 $CaCO_3$ в воде.

7 Метод атомной спектрометрии (методы Г и Д)

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

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

7.1.1 Отбор проб – в соответствии с разделом 3.

7.1.2 Средства измерения, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

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

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

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

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

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

Закись азота.

Воздух сжатый по ГОСТ 17433.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

7.1.3 Приготовление растворов

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

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

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

Для приготовления 1000 см^3 раствора в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 20 г хлорида цезия и доводят до метки раствором соляной кислоты (см. 4.3.7). Срок хранения раствора – не более трех месяцев.

7.1.3.3 Основной раствор кальция-магния

Для приготовления основного раствора кальция-магния массовой концентрации кальция 20 мг/дм^3 и магния 4 мг/дм^3 в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 пипеткой вносят 20,0 см^3 ГСО состава водного раствора кальция массовой концентрации 1 г/дм^3 и 4,0 см^3 ГСО состава водного раствора магния массовой концентрации 1 г/дм^3 и доводят до метки раствором соляной кислоты (см. 4.3.7). Допускается готовить основной раствор кальция-магния с другими значениями концентраций ионов кальция и магния, в наибольшей степени отражающими состав анализируемых вод. Срок хранения раствора – не более двух месяцев.

7.1.3.4 Градуировочные растворы кальция и магния

В семь мерных колб вместимостью 100 см^3 добавляют 10 см^3 раствора хлорида лантана (см. 7.1.3.1), если используют воздушно-ацетиленовое пламя, или 10 см^3 раствора хлорида цезия (см. 7.1.3.2), если используют пламя закись азота-ацетилен; затем в шесть мерных колб добавляют необходимый объем основного раствора кальция-магния (см. таблицу 3), в седьмую колбу его не добавляют (холостой раствор). Доводят содержимое всех семи колб до метки раствором соляной кислоты (см. 4.3.7). Срок хранения раствора – не более одного месяца.

Примеры получаемых концентраций градуировочных растворов кальция и магния приведены в таблице 3.

Таблица 3

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

7.1.4 Подготовка спектрометра

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

7.1.4.2 Градуировка спектрометра

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

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

7.1.5 Подготовка проб для анализа

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

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

Примечание – При приготовлении растворов по 7.1.3 – 7.1.5 допускается использовать мерные колбы меньшей вместимости, пропорционально уменьшая объемы применяемых растворов и аликвот.

7.1.6 Порядок проведения определения

7.1.6.1 В соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации спектрометра в него вводят анализируемые растворы, подготовленные по 7.1.3.4, а в промежутках между ними – раствор соляной кислоты (см. 4.3.7). Определяют поглощение каждого элемента при аналитической длине волны.

7.1.6.2 Одновременно проводят холостой опыт, используя те же реактивы и в тех же количествах, что и при подготовке проб по 7.1.5, заменив исследуемый объем анализируемой пробы бидистиллированной водой.

Примечание – При приготовлении растворов по 7.1.3 – 7.1.6 вместо раствора соляной кислоты допускается использовать раствор азотной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/дм^3.

7.1.7 Обработка результатов определения

По градуировочной зависимости (см. 7.1.4.2), в том числе с использованием программного обеспечения спектрометра, определяют массовые концентрации кальция и магния в пробе, учитывая разбавление пробы и значение, полученное в опыте с холостым раствором.

Жесткость воды X, моль/м^3, вычисляют по формуле

$$X = \sum (C_i / C_{iэ}) \times F \times V_к / V_п \qquad (9)$$

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

C – массовая концентрация элемента, мг/дм^3, численно равная 1/2 моля;

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

$V_к$ – вместимость колбы, в которой проводили подготовку пробы, по 7.1.5, см^3;

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

7.1.8 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерений элементов (кальция и магния) с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 4, при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Таблица 4

Диапазон измерений концентрации элементов, С, мг/дм^3	Границы интервала, в котором погрешность измерения находится с доверительной веротно-стью P=0,95, $\pm Д_э$, мг/дм^3	Предел повторяемости r, мг/дм^3	Предел воспроизводимости R, мг/дм^3
От 1,0 до 50,0 вкл.	0,10 х С	0,10 х С	0,14 х С
Св.50,0	0,07 х С	0,07 х С	0,10 х С

7.1.9 Контроль качества результатов определений – по 4.8. Вместо ГСО состава жесткости воды можно использовать ГСО состава водных растворов ионов кальция и магния. Значения пределов повторяемости и воспроизводимости – в соответствии с таблицей 4.

7.1.10 Оформление результатов – по 4.9. Значение $Д$ вычисляют по формуле

$$Д = \sqrt{\sum (Д_э / C_{iэ})^2} \qquad (10)$$

где $Д_э$ граница интервала, в котором погрешность измерения элемента в пробе воды находится с доверительной вероятностью P = 0,95, мг/дм3 (см. таблицу 4);

C – массовая концентрация элемента, мг/дм^3, численно равная 1/2 моля.

Примечание – В случае необходимости расчета жесткости воды с учетом содержания и других щелочноземельных элементов определение ионов стронция проводят по ГОСТ 23950, бария – по СТ РК ГОСТ Р 51309, вычисление и оформление результатов – по 7.2.

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

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

Жесткость воды X, моль/м^3 вычисляют по формуле

$$X = \sum (C_i / C\ ) \qquad (11)$$

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

C – массовая концентрация элемента, мг/дм^3, численно равная 1/2 моля.

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

7.2.3 Оформление результатов – по 4.9. Значение $Д$ вычисляют по формуле

$$Д = \sqrt{\sum (0{,}01\delta C_i / C_{ю})^2} \qquad (12)$$

где δ – граница интервала, в котором относительная погрешность определения элемента находится с доверительной вероятностью P = 0,95 по СТ РК ГОСТ Р 51309;

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

C – массовая концентрация элемента, мг/дм^3, численно равная 1/2 моля.

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

8 Требования безопасности

Персонал, занятый в контроле качества воды должен иметь соответствующую квалификацию и быть хорошо знаком с лабораторной практикой.

При работе следует соблюдать требования определенные в [1] и учесть, что цианистый натрий (NaCN) (см. 5.2.2) крайне ядовит. При работе с данным веществом следует предпринимать дополнительные меры предосторожности. Растворы, содержащие данный ингибитор, смывают в систему канализации с обильным количеством воды, предварительно убедившись в отсутствии кислоты, при взаимодействии с которой выделяется ядовитый летучий цианистый водород.

Приложение
(справочное)

Библиография

[1] Приказ Министерства здравоохранения Республики Казахстан от 24 марта 2005 г. № 136 Санитарно-эпидемиологические правила и нормы «Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию и условиям работы в лабораториях, выполняющих химические, токсикологические, радиологические исследования».

УДК 663.6:006.354 **МКС 13.060.20**

Ключевые слова: Вода питьевая, жесткость воды, методы определения, метод титрования, комплексонометрия, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), атомная спектрометрия

Для заметок

gost.e-ecolog.ru