ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГБУ
«Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»
В.В. Новиков
" 01 "сентября 2016 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2:3.98-97

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
(Издание 2016 г)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика измерений аттестована Центром метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» Уральского отделения РАН (Аттестат аккредитации № RA.RU.310657 от 12.05.2015), рассмотрена и одобрена федеральным государственным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики введено в действие взамен предыдущего издания ПНД Ф 14.1:2.98-97 и действует с 01 декабря 2016 года до выхода нового издания.

Сведения об аттестованной методике измерений переданы в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Заместитель директора ФГБУ «ФЦАО»

Разработчик: © ООО НПП «Акватест»

Адрес: 344022, г. Ростов-на-Дону, ул. Журавлева, 44
тел./факс: (863) 292 30 18; (863) 263 80 33
e-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
gost.e-ecolog.ru

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений общей жесткости в пробах природных (поверхностных и подземных) и сточных (хозяйственно-бытовых, ливневых и очищенных) вод титриметрическим методом в диапазоне от 0,1 до 50 градусов жесткости (°Ж).

Измерению жесткости мешают ионы алюминия (более 10 мг/дм^3), железа (более 10 мг/дм^3), меди (более 0,05 мг/дм^3), кобальта, никеля (более 0,1 мг/дм^3), вызывая нечеткое изменение окраски в точке эквивалентности. Ионы бария, кадмия, марганца, стронция, цинка, при концентрациях более 1 мг/дм^3 частично титруются с кальцием и магнием, увеличивая расход трилона Б и завышая результаты измерения жесткости.

Мутность, цветность пробы, наличие в ней взвешенных веществ и анионов HCO_3^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SiO_3^{2-} мешают измерениям, затрудняя фиксацию точки эквивалентности.

Устранение мешающих влияний осуществляется в соответствии с п. 11.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 12.0.004-90 ССБТ. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 12.4.009-83 ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

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 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия.

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

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия.

ГОСТ 3760-79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия.

ГОСТ 3773-72 Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия.

ГОСТ 4108-72 Реактивы. Барий хлорид 2-водный. Технические условия.

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия.

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 4329-77 Реактивы. Квасцы алюмокалиевые. Технические условия.

ГОСТ 5456-79 Реактивы. Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия.

ГОСТ 6217-74 Уголь активный древесный дробленый. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 8864-71 Реактивы. Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат 3-водный. Технические условия.

ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.

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

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия.

ГОСТ 16317-87 Приборы холодильные электрические бытовые. Общие технические условия.

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

ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

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

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб.

ГОСТ 3956-76 Силикагель технический. Технические условия.

ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

ГОСТ Р 55878-2013 Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия..

ГОСТ OIML R 76-1-2011 ГСИ Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

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

ТУ 6-09-1181-89 Бумага индикаторная универсальная для определения РН 1-10 и 7-14.

ТУ 6-09-1678- 95 Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты).

ТУ 64-1-909-80 Шкафы сушильно-стерилизационные ШСС-80П.

ТУ 2642-581-00205087-2007 Стандарт-титры для титриметрии.

ТУ 3616-001-32953279-97 Приборы вакуумного фильтрования ПВФ-35 и ПВФ-47.

ТУ 6-09-5294-86 Цинк гранулированный.

ТУ 6-09-1760-87 Эриохром черный Т.

ТУ 6-09-4711-81 Реактивы. Кальций хлористый (обезвоженный), чистый.

ТУ 2265-011-43153636-2015 Мембрана ацетатцеллюлозная Владипор МФАС-ОС-2-37мм (0,45мкм).

3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерений жесткости основан на титровании пробы воды раствором динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) в присутствии индикатора эриохрома черного Т (хромогена черного), в результате чего при pH около 10 образуются комплексные соединения трилона Б с ионами кальция и магния. Поскольку комплекс кальция более прочен, чем магния, при титровании пробы трилон Б взаимодействует с ионами кальция, а затем с ионами магния, вытесняя индикатор, комплекс которого с ионами магния окрашен в вишнево-красный цвет, а в свободной форме имеет голубую окраску.

4 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

4.1 Методика измерений должна обеспечивать выполнение измерений с погрешностью (неопределенностью), не превышающей норм точности измерений показателей состава и свойств вод, установленных ГОСТ 27384-2002.

4.2 Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностями, не превышающими значений, приведённых в таблице 1.

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости, правильности измерений

Диапазон измерений общей жесткости, °Ж	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), ±δ_c, %
От 0,1 до 1,0 включ.	9	2	4	4
Св. 1,0 до 50,0 включ.	9	2	4	3

5 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, РЕАКТИВАМ И МАТЕРИАЛАМ

5.1 Средства измерений, стандартные образцы, лабораторная посуда, вспомогательные устройства

Весы лабораторные общего назначения специального или высокого класса точности с наибольшим пределом взвешивания 210 г	ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1
Стандартные образцы общей жесткости воды с аттестованной величиной 100°Ж	ГСО 8206
или 10°Ж с погрешностью не более 1 % при P = 0,95	ГСО 7373
Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а вместимостью 250 и 500 $см^3$	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1 вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 вместимостью 10, 25, 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 29169
Бюретки 2 класса точности исполнения 1, 3 вместимостью 5, 10, 25 $см^3$	ГОСТ 29251
Цилиндры мерные исполнения 1, 3 вместимостью 25, 50, 100, 500, 1000 $см^3$	ГОСТ 1770

Пробирки конические исполнения 1 вместимостью 10 $см^3$	ГОСТ 1770
Колбы конические Кн исполнения 2 ТХС вместимостью 250 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336
Стаканы В-1, ТХС вместимостью 100, 250, 400, 600 и 1000 $см^3$	ГОСТ 25336
Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-14/8, СВ-19/9, СВ-24/10 и СВ-34/12	ГОСТ 25336
Стаканы полипропиленовые вместимостью 100 и 250 $см^3$	
Воронки лабораторные типа В диаметром 56 и 75 мм	ГОСТ 25336
Шпатель	ГОСТ 9147
Колонка хроматографическая диаметром 1,5 - 2,0 см и длиной 25 - 30 см	
Стекло часовое диаметром 5 - 7 см	
Палочки стеклянные	
Чашка биологическая (Петри) исполнения 2	ГОСТ 25336
Чашка выпарительная № 1 или 2	ГОСТ 9147
Капельница 2-50 ХС	ГОСТ 25336
Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 или 190 мм	ГОСТ 25336
Склянки для хранения проб и растворов из светлого и темного стекла с завинчивающимися или притертыми пробками вместимостью 100, 250, 500, 1000 $см^3$	
Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 100, 250, 500, 1000 $см^3$	
Электроплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева	ГОСТ 14919
Шкаф сушильный общелабораторного назначения с температурой нагрева до 130°С	ТУ 64-1-909-80
Прибор вакуумного фильтрования ПВФ-35 или ПВФ-47	ТУ-3616-001-32953279-97
Холодильник для хранения реактивов и проб, обеспечивающий температуру +2 ÷ +5°С	ГОСТ 16317

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки. Допускается использование других, в том числе импортных, средств

измерений, лабораторной посуды и вспомогательных устройств с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п. 5.1.

5.2 Реактивы и материалы

Динатриевая соль этилендиамин-N,N, N',N'-тетрауксусной кислоты, дигидрат (трилон Б, комплексон III)	ГОСТ 10652
или	
Динатриевая соль этилендиамин-N,N, N′,N′ тетрауксусной кислоты (трилон Б), стандарт-титр	ТУ 2642-581-00205087
Магний сернокислый (сульфат магния), стандарт-титр	ТУ 2642-581-00205087
или	
Цинк гранулированный	ТУ 6-09-5294
Аммоний хлористый (хлорид аммония)	ГОСТ 3773
Аммиак водный	ГОСТ 3760
Натрий хлористый (хлорид натрия)	ГОСТ 4233
Натрия гидроокись (гидроксид натрия)	ГОСТ 4328
Натрий сернистый 9-водный (сульфид натрия)	ГОСТ 2053
или	
Натрия N,N-диэтилдитиокарбамат 3-водный (диэтилдитиокарбамат натрия)	ГОСТ 8864
Кислота соляная	ГОСТ 3118
Гидроксиламина гидрохлорид	ГОСТ 5456
Эриохром черный Т (хромоген черный ЕТ)	ТУ 6-09-1760
Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный	ГОСТ Р 55878
Хлорид кальция безводный (для эксикатора)	ТУ 6-09-4711
или	
Силикагель	ГОСТ 3956
Уголь активный	ГОСТ 6217
Квасцы алюмокалиевые,	ГОСТ 4329
Барий хлорид 2-водный (хлорид бария)	ГОСТ 4108
Универсальная индикаторная бумага (pH 1-10)	ТУ 6-09-1181

Фильтры мембранные Владипор типа МФАС-ОС-2 (0,45 мкм)	ТУ 2265-011-43153636
или	
Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678
Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента»	ТУ 6-09-1678
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709

Все используемые для анализа реактивы должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч., кроме тех, квалификация которых указана в их наименовании.

Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с характеристиками не ниже указанных в п. 5.2.

6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

6.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

6.2. Электробезопасность при работе с электроустановками обеспечивается по ГОСТ Р 12.1.019.

6.3. Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004.

6.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6.5. Содержание вредных веществ в воздухе помещения лаборатории не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие квалификацию техника-химика или лаборанта-химика и владеющие техникой титриметрического анализа.

8 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±6)°С;
- атмосферное давление (84-106) кПа;
- относительная влажность не более 80% при температуре 25°С;

- частота переменного тока (50±1) Гц;
- напряжение в сети (220±22) В.

9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

9.1. Отбор проб для выполнения измерений жесткости производится в соответствии с ГОСТ 31861 и ГОСТ 17.1.5.05.

9.2. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 31861 и ГОСТ 17.1.5.04.

9.3. Пробы отбирают в стеклянную или пластиковую посуду, предварительно промытую раствором соляной кислоты 4 моль/дм^3, а затем дистиллированной водой. При отборе посуду ополаскивают отбираемой водой. Объем отобранной пробы должен быть не менее 400 см^3.

9.4. Мутные пробы в возможно короткий срок фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм. При невозможности использования мембранного фильтра допускается фильтрование через бумажный фильтр «синяя лента». Первую порцию фильтрата (20 – 30) см^3 отбрасывают.

9.5. Пробы анализируют не позднее 24 ч после отбора. Для проб с удельной электропроводностью менее 70 мСм/м допускается хранение в течение 48 ч после отбора.

9.6. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа;
- место, дата и время отбора;
- номер (шифр) пробы;
- должность, фамилия сотрудника, отбирающего пробу.

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор трилона Б с концентрацией 0,010 моль/дм^3

Раствор трилона Б из стандарт-титра с молярной концентрацией эквивалента 0,100 моль/дм^3 (0,050 моль/дм^3) готовят в соответствии с документом на стандарт-титр. Пипеткой с одной отметкой отбирают 100 см^3 полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

При приготовлении раствора трилона Б из реактива 3,72 г трилона Б растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды.

Точную концентрацию раствора трилона Б устанавливают по стандартному раствору сульфата магния (п. 10.2) или хлорида цинка (приложение А).

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде не более 6 месяцев, проверяют его концентрацию не реже 1 раза в месяц.

10.1.2 Раствор сульфата магния с концентрацией 0,010 моль/дм^3

Раствор сульфата магния из стандарт-титра с молярной концентрацией эквивалента 0,100 моль/дм^3 (0,050 моль/дм^3) готовят в соответствии с документом на стандарт-титр. Пипеткой с одной меткой отбирают 100 см^3 полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Хранят в плотно закрытой посуде не более 4 месяцев.

10.1.3 Аммонийно-аммиачный буферный раствор с pH (10±0,1) ед. pH

10,0 г хлорида аммония растворяют в мерной колбе вместимостью 500 см^3 в 100 см^3 дистиллированной воды и добавляют 50 см^3 25 % водного аммиака. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Хранят в плотно закрытой пластиковой посуде не более 2 месяцев.

10.1.4 Индикатор эриохром черный Т

0,5 г эриохрома черного Т тщательно растирают в ступке с 50 г хлорида натрия. Используют при определении точной концентрации раствора трилона Б.

Хранят в склянке из темного стекла не более 6 месяцев.

10.1.5 Раствор гидроксида натрия, 20 %

20 г гидроксида натрия (NaOH) растворяют в 80 см^3 дистиллированной воды.

10.1.6 Раствор гидроксида натрия, 4 %

20 г гидроксида натрия растворяют в 480 см^3 дистиллированной воды.

10.1.7 Раствор гидроксида натрия, 0,4 %

2 г гидроксида натрия растворяют в 500 см^3 дистиллированной воды.

Растворы гидроксида натрия устойчивы при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде в течение 3 месяцев.

10.1.8 Раствор сульфида натрия

2 г сульфида натрия растворяют в 50 см^3 дистиллированной воды. Хранят в холодильнике в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более 7 дней.

10.1.9 Раствор диэтилдитиокарбамата натрия

5 г диэтилдитиокарбамата натрия растворяют в 50 см^3 дистиллированной воды. Хранят в холодильнике не более 14 дней.

10.1.10 Раствор гидрохлорида гидроксиламина

5 г гидрохлорида гидроксиламина растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды. Хранят в холодильнике в плотно закрытой темной склянке не более 1 месяца.

10.1.11 Раствор соляной кислоты, 4 моль/дм^3

170 см^3 концентрированной соляной кислоты смешивают с 330 см^3 дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой посуде не более 1 года.

10.1.12 Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм^3

50 см^3 концентрированной соляной кислоты смешивают с 550 см^3 дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой посуде не более 1 года.

10.1.13 Раствор хлорида цинка с концентрацией 0,01 моль/дм^3

Приготовление раствора хлорида цинка 0,01 моль/дм^3 осуществляют в соответствии с приложением **А**.

10.1.14 Активный уголь

Подготовку активного угля осуществляют в соответствии с приложением Б.1.

10.1.15 Суспензия гидроксида алюминия

Приготовление суспензии гидроксида алюминия осуществляют в соответствии с приложением Б.2.

10.2 Установление точной концентрации раствора трилона Б

Точную концентрацию раствора трилона Б устанавливают по раствору сульфата магния (п. 10.1.2) или хлорида цинка (приложение А).

При использовании раствора сульфата магния 10 см^3 раствора с помощью пипетки с одной меткой помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, добавляют 90 см^3 дистиллированной воды, 5 см^3 аммонийно-аммиачного буферного раствора и 70-100 мг индикатора эриохрома черного Т. Содержимое конической колбы тщательно перемешивают и титруют из бюретки вместимостью 25 см^3 раствором трилона Б до перехода окраски из красно-фиолетовой в голубую (синюю).

Повторяют титрование и при расхождении в объемах раствора трилона Б не более 0,1 см^3 за результат титрования принимают среднее арифметическое. В противном случае повторяют титрование до получения расхождения не более 0,1 см^3.

Концентрацию раствора трилона Б рассчитывают по формуле:

$$C_{тр} = C_{Mg} \frac{V_{Mg}}{V_{тр}},$$

где $C_{тр}$ – концентрация раствора трилона Б, моль/дм^3;
C_{Mg} - концентрация раствора сульфата магния, моль/дм^3;
$V_{тр}$ - объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование, см^3;
V_{Mg} - объем раствора сульфата магния, см^3.

11 УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

Мешающее влияние содержащихся в воде цинка (до 100 мг/дм^3), алюминия, кадмия, свинца (до 20 мг/дм^3), железа (до 10 мг/дм^3), марганца, кобальта, меди, никеля (до 1 мг/дм^3) устраняют добавлением к аликвоте про-

бы до введения индикатора 2 $см^3$ раствора сульфида или диэтилдитиокарбамата натрия и 0,5 $см^3$ раствора гидрохлорида гидроксиламина.

Если проба воды заметно окрашена за счёт присутствия веществ природного или антропогенного происхождения, фиксация конечной точки титрования затруднена. В этом случае пробу перед выполнением измерений следует пропустить со скоростью (3–5) $см^3$/мин через хроматографическую колонку, заполненную активным углем (высота слоя 15-20 см). Первые 25-30 $см^3$ 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 не устраняемой активным углем цветности пробы, обусловленной гумусовыми веществами, определение конечной точки титрования значительно облегчается использованием для сравнения слегка перетитрованной пробы этой же воды (пробы-свидетеля).

Если после пропускания через колонку с активным углем окраска пробы полностью не устраняется, ее дополнительно обрабатывают суспензию гидроксида алюминия. Для этого в стакан вместимостью (400-600) $см^3$ с помощью пипетки вместимостью 100 $см^3$ помещают 200 $см^3$ пробы, приливают к ней градуированной пробиркой 6 $см^3$ суспензии гидроксида алюминия, перемешивают до обесцвечивания пробы и дают отстояться. Фильтруют пробу через бумажный фильтр «белая лента», промытый дистиллированной водой, в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$. Осадок в стакане и фильтр промывают 2-3 раза небольшими порциями дистиллированной воды, собирая промывные воды в ту же колбу. После этого доводят раствор в колбе до метки, перемешивают, отбирают из колбы необходимую аликвоту и титруют ее в соответствии с п. 12.2.

Если перечисленные приемы не позволяют при титровании пробы добиться четкого перехода окраски индикатора, для титрования берут меньшую аликвоту пробы, насколько позволяет предполагаемая величина жесткости (таблица 2), снижая тем самым мешающие влияния компонентов химического состава пробы.

В случае выпадения в пробе в период хранения осадка карбоната кальция, непосредственно перед анализом его растворяют прибавлением по каплям концентрированной соляной кислоты, предварительно перелив с помощью сифона прозрачный слой над осадком в чистую сухую склянку. Затем перелитый раствор и жидкость с растворенным осадком соединяют вместе и нейтрализуют до pH 6-7 20 % раствором гидроксида натрия, добавляя его по каплям и контролируя pH по индикаторной бумаге.

Мешающее влияние взвешенных веществ устраняется фильтрованием пробы.

Для нивелирования влияния HCO_3^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SiO_3^{2-} пробу следует титровать сразу после добавления гидроксида натрия и индикатора.

12 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Выбор условий титрования

Объём аликвоты пробы воды для измерений жесткости выбирают по результатам оценочного титрования или исходя из предполагаемой величины жесткости (таблица 2).

Для оценочного титрования берут 10 $см^3$ воды, добавляют 0,5 $см^3$ буферного раствора, 7-10 мг индикатора и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из вишнево-красной в голубую. По величине израсходованного на титрование объема раствора трилона Б выбирают из таблицы 2 соответствующий объем пробы воды.

Таблица 2 - Объём пробы воды, рекомендуемый для выполнения измерений жесткости

Предполагаемая жесткость пробы, °Ж	Объем раствора трилона Б, израсходованный при оценочном титровании, $см^3$	Рекомендуемый объем аликвоты пробы воды, $см^3$
менее 5	менее 2,5	100
от 4 до 10	от 2,0 до 5,0	50
от 9 до 20	от 4,5 до 10	25
от 19 до 50	от 9,5 до 25	10

В зависимости от предполагаемой жесткости или по результатам оценочного титрования выбирают и бюретку подходящей вместимости для титрования анализируемой пробы. Если при оценочном титровании объем израсходованного раствора трилона Б менее 0,4 $см^3$, используют бюретку вместимостью 5 $см^3$; при объеме трилона менее 0,8 $см^3$ - бюретку вместимостью 10 $см^3$; при большей жесткости - 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.

12.2 Титрование

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ отмеривают пипеткой с одной меткой выбранный в соответствии с таблицей 2 объем аликвоты пробы, доводят, если необходимо, до 100 $см^3$ дистиллированной водой, проверяют pH и доводят его, если необходимо, до величины 6-7 по индикаторной бумаге, добавляя по каплям раствор гидроксида натрия (п. 10.1.6) или соляной кислоты (п. 10.1.12). Затем добавляют 5 $см^3$ буферного рас-

твора и 70-100 мг порошка индикатора. Пробу перемешивают и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из вишнево-красной в голубую.

Рассчитывают величину общей жесткости для каждого параллельного титрования (п. 13.1) и оценивают приемлемость результата измерений (п. 13.2), сравнивая расхождение с пределом повторяемости r (6 % для всего диапазона).

В случае неприемлемости результата измерений устанавливают и устраняют причины недопустимого расхождения.

13 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

13.1 Общую жесткость анализируемой пробы воды находят по формуле:

$$X = \frac{2 \cdot C_{тр} \cdot V_{тр} \cdot 1000}{V},$$

где X - жесткость воды, °Ж;

$C_{тр}$ - концентрация раствора трилона Б, моль/ дм^3;

$V_{тр}$ - объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование пробы, см^3;

V - объем пробы воды, взятой для определения, см^3;

2 – коэффициент пересчета концентрации раствора трилона Б (моль/дм^3) в жесткость (°Ж).

Если устранение цветности пробы осуществлялось с помощью суспензии гидроксида алюминия (п. 11), полученный результат умножают на 1,25.

13.2 За результат $X_{ср}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных измерений X_1 и X_2:

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

$$200 \cdot \frac{|X_1 - X_2|}{X_1 + X_2} \le r, \qquad (1)$$

где r - предел повторяемости.

Значения предела повторяемости r при вероятности P=0,95 для всего регламентированного диапазона измерений жесткости составляет 6 %.

При невыполнении условия (1) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных измерений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение.

Значение предела воспроизводимости R при P=0,95 для всего регламентированного диапазона измерений величины общей жесткости составляет 11 %.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

14 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения $X_{ср}$ в документах, предусматривающих его использование, представляется в виде:

$$(X_{ср} \pm \Delta)\ °Ж,\ P=0,95,$$

где Δ - границы характеристики погрешности результатов измерений для данной жесткости воды.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X_{ср}.$$

Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$$(X_{ср} \pm \Delta_л)\ °Ж,\ P=0,95,$$

при условии $\Delta_л < \Delta$,

где $X_{ср}$ - результат измерения, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

Примечание – При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов параллельных измерений, использованных для расчета результата измерений;

- способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение).

15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Оперативный контроль точности результатов измерений проводят с каждой партией проб, если измерения выполняются эпизодически, а также при необходимости подтверждения результатов анализа отдельных проб при получении нестандартного результата измерений. Периодичность оперативного контроля процедуры измерений, а также реализуемые алгоритмы контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Образцы для контроля готовят из стандартных образцов жесткости и дистиллированной воды.

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

15.1 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода разбавления

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | 2X'_{ср} - X_{ср} |$$

где $X'_{ср}$ - результат измерений жесткости в разбавленной в 2 раза пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных измерений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 13.2.

$X_{ср}$ - результат измерений жесткости в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных измерений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 13.2.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{4\Delta^{2}_{л,X'_{ср}} + \Delta^{2}_{л,X_{ср}}},$$

где $\Delta_{л,X'_{ср}}$, $\Delta_{л,X_{ср}}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие величине общей жесткости в разбавленной пробе и в исходной пробе соответственно.

Примечание – Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

15.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right|,$$

где $X'_{ср}$ - результат измерений жесткости в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных измерений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 13.2;

$X_{ср}$ - результат измерений жесткости в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных измерений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 13.2;

$C_д$ - величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^{2}_{л,X'_{ср}} + \Delta^{2}_{л,X_{ср}}},$$

где $\Delta_{л,X'_{ср}}$, $\Delta_{л,X_{ср}}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие величине жесткости в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (3)$$

При невыполнении условия (3) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (3) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

15.3 Оперативный контроль процедуры измерений с применением образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X_{ср} - C |,$$

где $X_{ср}$ - результат измерений жесткости в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных измерений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 13.2;

C - аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_л,$$

где $\pm \Delta_л$ - характеристика погрешности результатов измерений, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

Примечание – Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на осно-

ве выражения: $\Delta_л = 0,84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (4)$$

При невыполнении условия (4) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (4) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Приложение А
(обязательное)

Установление точной концентрации раствора трилона Б по стандартному раствору хлорида цинка

Для приготовления стандартного раствора хлорида цинка с приблизительной концентрацией 0,01 моль/дм^3 (0,34±0,01) г металлического цинка смачивают небольшим количеством концентрированной соляной кислоты и сейчас же промывают дистиллированной водой. Цинк сушат в сушильном шкафу при (105±3)°С в течение 1 ч, затем охлаждают и взвешивают на лабораторных весах с точностью до ±0,5 мг.

Навеску цинка помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, в которую предварительно вносят 10 - 15 см^3 дистиллированной воды и 1,5 см^3 концентрированной соляной кислоты. Цинк растворяют, после чего объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой.

Молярную концентрацию раствора хлорида цинка C_{Zn}, моль/дм^3, рассчитывают по формуле:

$$C_{Zn} = \frac{a \cdot 1000}{65{,}38 \cdot V},$$

где а - навеска металлического цинка, г;

65,38 - молярная масса Zn^{2+}, г/моль;

V - объём мерной колбы, см^3.

Раствор хлорида цинка хранят в плотно закрытой стеклянной или пластиковой посуде не более 3 мес.

Точную концентрацию раствора трилона Б устанавливают следующим образом.

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 с помощью пипетки с одной меткой вносят 10 см^3 раствора хлорида цинка, добавляют 90 см^3 дистиллированной воды, 5 см^3 аммонийно-аммиачного буферного раствора и 70-100 мг индикатора эриохрома черного Т. Содержимое конической колбы тщательно перемешивают и титруют из бюретки вместимостью 25 см^3 раствором трилона Б до перехода окраски из красно-фиолетовой в голубую.

Повторяют титрование и при расхождении в объемах раствора трилона Б не более 0,1 см^3 за результат титрования принимают среднее арифметическое. В противном случае повторяют титрование до получения расхождения не более 0,1 см^3.

Концентрацию раствора трилона Б рассчитывают по формуле:

$$C_{тр} = C_{Zn} \frac{V_{Zn}}{V_{тр}},$$

где $C_{тр}$ - концентрация раствора трилона Б, моль/дм^3;
C_{Zn} - концентрация раствора хлорида цинка, моль/дм^3;
$V_{тр}$ - объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование, см^3;
V_{Zn} - объем раствора хлорида цинка, см^3.

Приложение Б
(обязательное)

Приготовление реактивов для устранения влияния цветности пробы на измерение жесткости

Б.1 Подготовка активного угля

Порцию активного угля, достаточную для заполнения колонки, помещают в коническую колбу; добавляют 100-150 $см^3$ раствора соляной кислоты 4 моль/$дм^3$ и кипятят 2 - 3 ч. Если раствор кислоты окрашивается, повторяют операцию до тех пор, пока он не останется бесцветным. Уголь отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге, добавляют 100-150 $см^3$ раствора гидроксида натрия 1 моль/$дм^3$ и выдерживают 8 - 10 ч. Если появляется окраска, операцию повторяют. Очищенный уголь отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. Хранят в склянке с дистиллированной водой до 6 месяцев.

Для заполнения колонки склянку встряхивают и переносят уголь вместе с водой в колонку, избыток воды сливают через кран. Высота слоя угля должна быть 12 - 15 см. Перед пропусканием пробы воду из колонки удаляют.

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

Б.2 Приготовление суспензии гидроксида алюминия

В стакан вместимостью 1 $дм_3$ помещают 500 $см^3$ дистиллированной воды и растворяют в ней 63 г алюмокалиевых квасцов ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$). Нагревают раствор примерно 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, декантируя жидкость над осадком. Последняя промывная вода не должна давать положительной реакции на сульфаты (проба с раствором хлорида бария). Для приготовления раствора хлорида бария в 80 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 10 г хлорида бария, прибавляют 10 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Для проведения пробы на сульфаты к 5 $см^3$ промывной воды приливают 0,5 $см^3$ раствора хлорида бария. Помутнение свидетельствует о присутствии сульфатов в промывной воде.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Центр метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ»
(Центр «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 88-16207-070-RA.RU.310657-2016

Методика измерений общей жесткости в пробах природных и сточных вод титриметрическим методом,

разработанная ООО НПП «Акватест» (344022, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул Журавлева, д. 44),

предназначенная для измерения показателей свойств природных и сточных вод

и регламентированная в ПНД Ф 14.1:2:3.98-97 (издание 2016 г.) «Методика измерений общей жесткости в пробах природных и сточных вод титриметрическим методом», утвержденная в 2016 г., на 21 л.

Методика измерений аттестована в соответствии с ФЗ № 102 от 26 июня 2008 г. «Об обеспечении единства измерений».

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает показателями точности, приведенными в приложении.

Приложение: показатели точности методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства 1 сентября 2016 г.

Начальник АХУ УрО РАН В.В. Зиновьев

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН О.А.Игнатенкова

Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Тел./факс (343) 362-33-97

СертиМет

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16207-070-RA.RU.310657-2016
об аттестации методики (метода) измерений
общей жесткости в пробах природных и сточных вод
титриметрическим методом
на 1 листе
(обязательное)

Значения показателей точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений величины общей жесткости проб вод, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости, правильности измерений

Диапазон измерений общей жесткости, °Ж	**Показатель точности** (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %	**Показатель повторяемости** (относительное средне-квадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	**Показатель воспроизводимости** (относительное средне-квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	**Показатель правильности** (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta_c$, %
От 0,1 до 1,0 включ.	9	2	4	4
Св. 1,0 до 50,0 включ.	9	2	4	3

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УРО РАН _____ Л.А. Игнатенкова

Научно-производственное предприятие "Акватест"

gost.e-ecolog.ru

СертиМет