ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

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

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СУЛЬФАТОВ В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С НИТРАТОМ СВИНЦА

ПНД Ф 14.1:2:3.108-97

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 14.1:2.108-97 и действует до выхода нового издания.

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

Заместитель директора ФГБУ «ФЦАО» [illegible]нков

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 нормативный документ устанавливает методику измерений массовой концентрации сульфатов в пробах природных (поверхностных и подземных) и сточных (производственных, хозяйственно-бытовых, ливневых, очищенных) вод в диапазоне от 30 до 12000 мг/дм^3 титриметрическим методом.

Измерениям мешают окрашенные и взвешенные вещества, а также катионы, способные реагировать с дитизоном.

Мешающие влияния устраняют 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 1277-75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия.

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

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

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

ГОСТ 3956-76 Силикагель технический. Технические условия.

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

ГОСТ 4236-77 Реактивы. Свинец (II) азотнокислый. Технические условия.

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

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

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия.

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

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. 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 4145-74 Реактивы. Калий сернокислый. Технические условия.

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

ГОСТ 10521-78 Реактивы. Кислота бензойная. Технические условия

ГОСТ 20298-74 Смолы ионообменные. Катиониты. 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 29224-91 Посуда лабораторная стеклянная. Термометры жидкостные стеклянные лабораторные. Принципы устройства, конструирования и применения.

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 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 6-09-07-1684-89 Дитизон (1,5-дифенилтиокарбазон) чистый для анализа, чистый.

ТУ 6-09-5171-84 Метиловый оранжевый, индикатор (пара-диметиламиноазобензолсульфокислый натрий) чистый для анализа.

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

ТУ 2633-039-44493179-00 Ацетон особой чистоты ОСЧ 9-5.

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

3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Титриметрический метод определения массовой концентрации сульфатов основан на способности сульфатов образовывать с ионами свинца слаборастворимый осадок $PbSO_4$. В точке эквивалентности избыток ионов свинца реагирует с дитизоном с образованием комплексного соединения. При этом окраска раствора изменяется из сине-зеленой в красно-фиолетовую.

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 анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

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

Диапазон измерений массовой концентрации сульфатов, мг/дм^3	**Показатель точности** (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %	**Показатель повторяемости** (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	**Показатель воспроизводимости** (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
От 30,0 до 12000 включ.	16	5	8

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

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

5.1 Средства измерений, лабораторная посуда, вспомогательные устройства

Весы лабораторные общего назначения специального или высокого класса точности с наибольшим пределом взвешивания 210 г	ГОСТ Р 53228-2008 или ГОСТ OIML R 76-1
Стандартный образец состава водного раствора сульфатов с аттестованным содержанием сульфатов 10 мг/см^3 погрешностью не более 1 % при P = 0,95	ГСО 7480-98
Термометр с диапазоном измерения от 0 до 100°С и с ценой деления не более 1°С	ГОСТ 29224
Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а вместимостью 100, 200, 250, 500 см^3	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1, 3 вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3	ГОСТ 29227
Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 вместимостью 5, 10, 20, 25, 50 см^3	ГОСТ 29169
Бюретки 2 класса точности исполнения 1, 3 вместимостью 5 см^3	ГОСТ 29251
Цилиндры мерные исполнения 1, 3 вместимостью 25, 50, 100, 250, 500, 1000 см^3	ГОСТ 1770
Пробирки конические исполнения 1 вместимостью 10 см^3	ГОСТ 1770
Колбы конические Кн исполнения 2 ТХС вместимостью 100, 250, 500 см^3	ГОСТ 25336
Стаканы В-1, ТХС вместимостью 100, 250, 600, 1000 см^3	ГОСТ 25336
Воронки лабораторные диаметром 56 и 75 мм	ГОСТ 25336
Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10, СВ-45/13	ГОСТ 25336
Ступка с пестиком № 1, 2	ГОСТ 9147
Воронка фильтрующая ВФ исполнения 1 с пористой пластинкой ПОР 160 или 250 диаметром 60-90 мм	ГОСТ 25336
или воронка Бюхнера № 2, 3	ГОСТ 9147
Колба с тубусом (Бунзена) исполнения 1, 2 вместимостью 1000-2000 см^3	ГОСТ 25336

Капельница исполнения 1, 2 вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 25336
Колонка хроматографическая стеклянная диаметром 1,5 - 2,0 см и длиной 25 - 30 см	
Стекло часовое диаметром 5 - 7 см	
Склянка широкогорлая темного стекла вместимостью 50 $см^3$ с плотно закрывающейся пробкой	
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 $см^3$	
Шпатель	ГОСТ 9147
Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева	ГОСТ 14919
Шкаф сушильный общелабораторного назначения с температурой нагрева до 150°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 измерения и вспомогательных устройств с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п. 5.1.

5.2 Реактивы и материалы

Свинец азотнокислый (нитрат свинца)	ГОСТ 4236
Калий сернокислый (сульфат калия) (при отсутствии стандартного образца сульфатов)	ГОСТ 4145
Дитизон	ТУ 6-09-07-1684-89
Кислота соляная	ГОСТ 4461
Кислота азотная	ГОСТ 3118
Гидроксид натрия	ГОСТ 4328
Натрий хлористый (хлорид натрия)	ГОСТ 4233

Ацетон или	ТУ 2633-039-44493179-00
Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный	ГОСТ Р 55878
Катионит сильнокислотный КУ-2	ГОСТ 20298
Квасцы алюмокалиевые	ГОСТ 4329
Аммиак водный, концентрированный	ГОСТ 3760
Метиловый оранжевый, индикатор	ТУ 6-09-5171-84
Уголь активный	ГОСТ 6217
Бензойная кислота	ГОСТ 10521
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181
Фильтры мембранные Владипор типа МФАС-ОС-2 (0,45 мкм)	ТУ6-55-221-1029-89
или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678
Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента»	ТУ 6-09-1678
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже ч.д.а.

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.

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 массовой концентрации сульфатов производится в соответствии с ГОСТ 31861 и ГОСТ 17.1.5.05.

9.2. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 31861, ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ 17.1.5.05.

9.3. Пробы отбирают в стеклянную или пластиковую посуду, предварительно промытую раствором соляной кислоты, а затем дистиллированной водой. При отборе посуду ополаскивают отбираемой водой. Объем отобранной пробы должен быть не менее 250 $см^3$.

9.4. Отобранные пробы воды хранят при +2 ÷ +5°С не более 7 суток. Если в пробе предполагаются высокие содержания органических соединений (БПК более 200 $мг/дм^3$), для предотвращения образования сероводорода пробу подкисляют соляной кислотой из расчета 1 – 1,5 $см^3$ соляной кислоты на 200 $см^3$ пробы.

9.5. 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 нитрата свинца с приблизительной концентрацией 0,01 моль/$дм^3$

(1,66±0,01) г нитрата свинца растворяют в 450 $см^3$ дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла не более 6 мес.

Точную концентрацию раствора определяют титрованием стандартного раствора сульфата калия (п. 10.2) не реже 1 раза в месяц.

10.1.2 Раствор сульфата калия с концентрацией 0,0100 моль/дм^3

(0,4357±0,0005) г сульфата калия (K_2SO_4), предварительно высушенного в течение 2 ч при 105-110°С, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Хранят в плотно закрытой стеклянной или полиэтиленовой посуде не более 6 мес.

10.1.3 Индикатор.

0,1 г дитизона растирают в 5 г бензойной кислоты в фарфоровой ступке. Хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла в течение 6 мес.

10.1.4 Раствор соляной кислоты, 4 моль/дм^3.

170 см^3 концентрированной соляной кислоты смешивают с 330 см^3 дистиллированной воды.

10.1.5 Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм^3.

К 250 см^3 раствора соляной кислоты 4 моль/дм^3 приливают 750 см^3 дистиллированной воды и перемешивают.

Растворы соляной кислоты устойчивы при хранении в плотно закрытой посуде в течение 1 года.

10.1.6 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм^3.

40 г гидроксида натрия (NaOH) растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

10.1.7 Раствор гидроксида натрия, 0,4 %.

2 г гидроксида натрия растворяют в 500 см^3 дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

Растворы гидроксида натрия устойчивы при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде в течение 2 мес.

10.1.8 Раствор метилового оранжевого, 0,05 %.

В 100 см^3 дистиллированной воды растворяют 50 мг метилового оранжевого. Хранят в темной склянке до изменения цвета или помутнения.

10.1.9 Катионит в H^+-форме.

Подготовку катионита проводят в соответствии с приложением **А**.

10.1.10 Активированный уголь.

Подготовку активированного угля проводят в соответствии с приложением **Б**.

10.2 Установление точной концентрации раствора нитрата свинца

В коническую колбу вместимостью 100 см^3 вносят 4 см^3 стандартного раствора сульфата калия (п. 10.1.2), добавляют 6 см^3 воды и доводят pH раствора до 4 раствором соляной кислоты (п. 10.1.5). Добавляют 30 см^3 этилового спирта или ацетона и индикатора в таком количестве, чтобы раствор был сине-зеленого цвета. Пробу титруют раствором нитрата свинца

при постоянном перемешивании до перехода окраски в красно-фиолетовую, не исчезающую при стоянии.

Повторяют титрование и при отсутствии расхождения в объемах титранта более 0,04 $см^3$ за результат титрования принимают среднее арифметическое. В противном случае повторяют титрование до получения расхождения не более 0,04 $см^3$.

Точную концентрацию раствора нитрата свинца находят по формуле:

$$C_{Pb} = \frac{C_K \cdot V_K}{V_{Pb}},$$

где C_{Pb} - концентрация раствора нитрата свинца, моль/$дм^3$;
C_K - концентрация раствора сульфата калия, моль/$дм^3$;
V_K - объем раствора сульфата калия, $см^3$;
V_{Pb} - объем раствора нитрата свинца, израсходованный на титрование раствора сульфата калия, $см^3$.

11 УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют перед выполнением анализа фильтрованием пробы через мембранный фильтр или бумажный фильтр «синяя лента».

Если проба воды заметно окрашена за счёт присутствия веществ природного или антропогенного происхождения, затрудняется фиксация конечной точки титрования. В этом случае пробу перед выполнением анализа следует пропустить со скоростью (4 – 6) $см^3$/мин через хроматографическую колонку, заполненную активированным углем (высота слоя 12 - 15 см). Первые 25 - 30 $см^3$ пробы, прошедшей через колонку, отбрасывают.

Если в пробе присутствует активный хлор, его удаляют нагреванием пробы. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают анализируемую воду до метки, затем переносят пробу из колбы в стакан вместимостью 250 $см^3$ и кипятят 10-15 мин. После охлаждения пробу возвращают в мерную колбу, стакан ополаскивают 1 - 2 $см^3$ дистиллированной воды и доводят объем пробы в колбе до метки.

Мешающее влияние катионов устраняют обработкой пробы катионитом.

12 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Выполнение измерений при массовой концентрации сульфатов до 600 мг/$дм^3$

Непосредственно перед выполнением измерений отфильтровывают на воронке через фильтр «белая лента» 5 - 10 г катионита в H^+-форме, по-

мещают его в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ и споласкивают 20-25 $см^3$ анализируемой воды.

Вносят в колбу с катионитом 50 - 70 $см^3$ анализируемой воды и выдерживают пробу в течение 10 мин, периодически встряхивая колбу. Дают катиониту осесть и отбирают пипеткой с одной меткой 10 $см^3$ воды и помещают ее в стакан вместимостью 50 $см^3$. Добавляют 1 каплю раствора метилового оранжевого. Если раствор приобретает красную окраску (pH менее 3), градуированной пипеткой вместимостью 1 $см^3$ добавляют по одной капле раствор гидроксида натрия 0,4 % до перехода окраски в желтовато-оранжевую (pH около 4). Отмечают объем раствора гидроксида натрия. Отбирают пипеткой с одной меткой такую же аликвоту воды (10 $см^3$) в коническую колбу вместимостью 100 $см^3$ и добавляют к ней раствор гидроксида натрия, сколько добавляли к предыдущей аликвоте. Приливают 30 $см^3$ этилового спирта или ацетона и индикатора в таком количестве, чтобы раствор был сине-зеленого цвета.

Пробу титруют раствором нитрата свинца при постоянном перемешивании содержимого колбы до перехода окраски в красно-фиолетовую. Вблизи точки эквивалентности раствор нитрата свинца прибавляют по одной капле, интенсивно встряхивая пробу до тех пор, пока в течение 1 мин перестанет возвращаться синяя окраска раствора.

Повторяют титрование и, если расхождение между параллельными титрованиями не превышает 0,04 $см^3$, за результат принимают среднее значение объёма раствора нитрата свинца.

Если расхождение объемов титранта между параллельными титрованиями больше 0,04 $см^3$, рассчитывают массовую концентрацию сульфатов (п. 13.1 или 13.2) для каждого параллельного титрования и оценивают приемлемость результатов измерений (п. 13.3), сравнивая расхождение с пределом повторяемости r (14 % - относительное значение для всего диапазона концентраций сульфатов). В случае неприемлемости результатов измерений устанавливают и устраняют причины недопустимого расхождения.

При превышении концентрации 300 $мг/дм^3$ следует отобрать пипеткой с одной меткой аликвоту катионированной воды объемом 5,0 $см^3$ в колбу для титрования, добавить к ней 5 $см^3$ дистиллированной воды и выполнить измерения как, описано выше. Такие измерения допустимы в диапазоне от 300 до 600 $мг/дм^3$.

12.2 Выполнение измерений при массовой концентрации сульфатов свыше 600 $мг/дм^3$

При концентрации сульфатов свыше 600 $мг/дм^3$ проводят предварительное (до катионирования) разбавление исходной пробы. Для этого отбирают пипеткой с одной меткой рекомендуемый объем исходной пробы воды (таблица 2), помещают ее в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$,

доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Аликвоту для разбавления выбирают с таким расчетом, чтобы концентрация сульфатов в разбавленной пробе находилась в диапазоне от 140 до 300 мг/дм^3. Далее проводят катионирование, проверяют и при необходимости корректируют pH, отбирают пипеткой с одной меткой 10 см^3 воды и проводят титрование как в п. 12.1.

Таблица 2 - Объём аликвоты пробы воды, отбираемый для разбавления при массовой концентрации сульфатов свыше 600 мг/дм^3

Предполагаемая концентрация сульфатов, мг/дм^3	Рекомендуемый объем аликвоты пробы воды, взятый для разбавления, см^3
от 600 до 1200	50
от 1100 до 2400	25
от 2200 до 3000	20
от 2800 до 6000	10
от 5600 до 12000	5

13 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

13.1 Массовую концентрацию сульфатов в анализируемой пробе воды при измерениях в соответствии с п. 12.1 находят по формуле:

$$X = \frac{96{,}06 \cdot V \cdot C_{Pb} \cdot 1000}{V_1},$$

где X - массовая концентрация сульфатов в воде, мг/дм^3;

V – объем раствора нитрата свинца, израсходованного на титрование пробы, см^3;

C_{Pb} – концентрация раствора нитрата свинца, моль/дм^3;

V_1 – объем пробы воды, взятый для титрования после катионирования, см^3.

96,06 – молярная масса SO_4^{2-}, г/моль.

13.2 Массовую концентрацию сульфатов в анализируемой пробе воды при измерениях в соответствии с п. 12.2 находят по формуле:

$$X = \frac{X_V \ 200}{V},$$

где X - массовая концентрация сульфатов в воде, мг/дм^3;

X_V - массовая концентрация сульфатов, найденная при расчете по формуле п. 13.1 в разбавленной (таблица 2) пробе воды, мг/дм^3;

V - объем аликвоты пробы воды, взятой для разбавления в соответствии с таблицей 2, см^3;

13.3 За результат измерений $X_{ср}$ 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 при P=0,95.

Относительное значение r при P=0,95 для всего регламентированного диапазона массовой концентрации сульфатов составляет 14 %.

При невыполнении условия (1) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений 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.

Относительное значение предела воспроизводимости R при P=0,95 для всего регламентированного диапазона измерений массовой концентрации сульфатов составляет 22 %.

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 измерений $X_{ср}$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$(X_{ср} \pm \Delta)$ мг/дм^3 P=0,95,

где Δ - значение характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации сульфатов.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

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

Значение δ приведено в таблице 1.

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

$(X_{ср} \pm \Delta_л)$ мг/дм^3 P=0,95,

при условии $\Delta_л < \Delta$,

где $X_{ср}$ - результат измерений, 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 измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов параллельных определений, 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 анализа, а также реализуемые алгоритмы контроля стабильности результатов анализа регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Образцы для контроля готовят из стандартного образца состава раствора сульфатов (при его отсутствии из сульфата калия) и дистиллированной воды.

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

- контроль стабильности результатов анализа (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 анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| 2X'_{ср} - X_{ср} \right|$$

где $X'_{ср}$ - результат измерений массовой концентрации сульфатов 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 массовой концентрации сульфатов 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 массовой концентрации кальция 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 анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (2)$$

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

15.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода добавок

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

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

$X_{ср}$ - результат измерений массовой концентрации сульфатов 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 массовой концентрации сульфатов в пробе с известной добавкой 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 анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (2)$$

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

15.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| C_{ср} - C \right|,$$

где $C_{ср}$ - результат измерений массовой концентрации сульфатов 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 анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

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 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.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Приложение А
(обязательное)

Подготовка катионита (перевод в H^+-форму)

А.1 Первичная обработка катионита

Свежий, не использовавшийся ранее катионит, заливают дистиллированной водой для набухания. На следующий день воду сливают и на 24 часа заливают катионит раствором соляной кислоты 4 моль/дм^3. Окрасившийся раствор соляной кислоты сливают, промывают катионит 2-3 раза дистиллированной водой декантацией и снова повторяют обработку катионита раствором соляной кислоты до тех пор, пока он перестанет окрашиваться в желтый цвет.

А.2 Тренировка катионита

80-100 г катионита, обработанного раствором соляной кислоты, помещают в воронку для фильтрования с колбой Бунзена и последовательно промывают раствором гидроксида натрия 1 моль/дм^3, дистиллированной водой, раствором соляной кислоты 1 моль/дм^3, и снова водой. Объем жидкости при каждой обработке должен составлять около 100 см^3. Промывание катионита дистиллированной водой осуществляют при включенном вакууме.

Так проводят 10-12 циклов обработки катионита. После последней обработки кислотой катионит отмывают дистиллированной водой до pH 6 (контроль индикаторной бумагой). Хранят катионит под слоем дистиллированной воды в течение 3 мес.

А.3 Регенерация катионита

Отработанный катионит собирают в склянку, сливают лишнюю воду и обрабатывают раствором соляной кислоты 4 моль/дм^3 (объем его должен примерно в 5 раз превышать объем катионита), встряхивая склянку 8-10 раз в течение 8-10 мин. Раствор соляной кислоты сливают и катионит отмывают декантацией дистиллированной водой до pH 6.

Приложение Б
(обязательное)

Подготовка активированного угля

Порцию активированного 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 воды 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 воды. Хранят в склянке с дистиллированной водой до 6 мес.

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.

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

№ 88-16207-055-RA.RU.310657-2016

Методика измерений массовой концентрации сульфатов в пробах природных и сточных вод титриметрическим методом с нитратом свинца,

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

предназначенная для измерения показателей состава природных и сточных вод

и регламентированная в ПНД Ф 14.1:2:3.108-97 (издание 2016 г.) «Методика измерений массовой концентрации сульфатов в пробах природных и сточных вод титриметрическим методом с нитратом свинца», утвержденная в 2016 г., на 18 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 июля 2016 г.

Начальник АХУ УрО РАН Р.В. Зиновьев

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

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

СертиМет

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16207-055-RA.RU.310657-2016
об аттестации методики (метода) измерений
массовой концентрации сульфатов в пробах природных и сточных вод
титриметрическим методом с нитратом свинца
на 1 листе
(обязательное)

Значения показателей точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений массовой концентрации сульфатов, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	**Показатель точности** (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %	**Показатель повторяемости** (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	**Показатель воспроизводимости** (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
От 30,0 до 12000 включ.	16	5	8

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

Научно-производственное предприятие "Акватест"

gost.e-ecolog.ru

СертиМет