ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГБУ
«Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»



_____ В.В. Новиков

30 июня 2016 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИДОВ В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2:3.96-97

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 14.1:2.96-97 и действует до выхода нового издания.

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

Заместитель директора ФГБУ «ФЦАО» А.Б. Сучков

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 @donpac.ru

gost.e-ecolog.ru

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику измерений массовой концентрации хлоридов в пробах природных (поверхностных и подземных) и сточных (производственных, хозяйственно-бытовых, ливневых, очищенных) вод в диапазоне от 10,0 до 5000 мг/дм^3 титриметрическим (аргентометрическим) методом.

Измерениям мешают высокая цветность, мутность, сероводород и сульфиды, сульфиты, тиосульфаты, цианиды, карбонаты (>100 мг/дм^3), фосфаты (>25 мг/дм^3), аммиак (>5 мг/дм^3), а также высокие (>10 мг/дм^3), концентрации свинца, железа и других металлов.

Бромиды и иодиды титруются совместно с хлоридами, однако в воде концентрации их, как правило, не превышают 0,5 мг/дм^3 и их влиянием обычно пренебрегают.

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 1277-75 Реактивы. Серебро азотнокислое. 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 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.

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

ГОСТ 4459-75 Реактивы. Калий хромово-кислый. 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 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.

ГОСТ 10929-76 Реактивы. Водорода пероксид. 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 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 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 6-09-4711-81 Реактивы. Кальций хлористый (обезвоженный), чистый. Технические условия.

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

ТУ 6-55-221-1029- 89 Мембраны «Владипор» типа МФАС-ОС.

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

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

3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Титриметрический метод определения массовой концентрации хлоридов основан на образовании труднорастворимого осадка хлорида серебра при прибавлении раствора нитрата серебра к анализируемой воде. После полного осаждения хлоридов избыток ионов серебра реагирует с индикатором - хроматом калия - с образованием красновато-оранжевого осадка хромата серебра. Титрование проводят в нейтральной или слабощелочной среде (pH 6-9), поскольку в кислой среде не образуется хромат серебра, а в сильнощелочной возможно образование оксида серебра Ag_2O.

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, правильности

Диапазон измерений массовой концентрации хлоридов, 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 средне-квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	**Показатель правильности** (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta_c$, %
От 10,0 до 25,0 включ.	16	5	7	7
Св. 25,0 до 50,0 включ.	11	3	5	5
Св. 50,0 до 5000 включ.	9	2	4	3

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 хлоридов с аттестованным содержанием хлоридов 10 мг/см^3 погрешностью не более 1 % при Р = 0,95	ГСО 7478-88
Стандарт-титр нитрата серебра 0,100 моль/дм^3 эквивалента	ТУ 2642-581-00205087
Стандарт-титр хлорида натрия 0,100 моль/дм^3 эквивалента	ТУ 2642-581-00205087
Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а вместимостью 100, 200, 500 и 1000 см^3	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1, 3 вместимостью 1, 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 25 см^3	ГОСТ 29251
Цилиндры мерные исполнения 1, 3 вместимостью 50, 100, 250 и 500 см^3	ГОСТ 1770
Пробирки конические исполнения 1 вместимостью 10 см^3	ГОСТ 1770
Пробирки исполнения 2 с притертой стеклянной или пластиковой пробкой 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 250, 600 и 1000 см^3	ГОСТ 25336
Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10	ГОСТ 25336
Шпатель	ГОСТ 9147

Воронки лабораторные диаметром 56 и 75 мм	ГОСТ 25336
Чашка выпарительная № 3	ГОСТ 9147
Капельница исполнения 1, 2 вместимостью 25-50 $см^3$	ГОСТ 25336
Колонка хроматографическая диаметром 1,5 - 2,0 см и длиной 25 - 30 см	
Стекло часовое диаметром 5 - 7 см	
Эксикатор исполнения 2	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 250 и 500 $см^3$	
Трубка силиконовая или поливинилхлоридная диаметром 5-6 мм	
Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева	ГОСТ 14919
Шкаф сушильный общелабораторного назначения с температурой нагрева до 300°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

Натрий хлористый (хлорид натрия)	ГОСТ 4233
Серебро азотнокислое (нитрат серебра)	ГОСТ 1277
Калий хромовокислый (хромат калия)	ГОСТ 4459
Азотная кислота	ГОСТ 4461
Соляная кислота	ГОСТ 3118
Натрия гидроокись (гидроксид натрия)	ГОСТ 4328
Водорода пероксид	ГОСТ 10929

Квасцы алюмокалиевые	ГОСТ 4329
Аммиак водный, 25%	ГОСТ 3760
Уголь активированный	ГОСТ 6217
Хлорид кальция безводный (для эксикатора)	ТУ 6-09-4711
или	
Силикагель	ГОСТ 3956
Универсальная индикаторная бумага (pH 1-10)	ТУ 6-09-1181
Фильтры мембранные Владипор типа МФАС-ОС-2 (0,45 мкм)	ТУ 6-55-221-1029
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 хлоридов 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 азотной кислоты 1:1, а затем дистиллированной водой. При отборе посуду ополаскивают отбираемой водой. Объем отобранной пробы должен быть не менее 300 $см^3$ для неокрашенных вод и 400 $см^3$ для окрашенных.

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 не консервируют, хранят при комнатной температуре не более 1 мес.

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 хлорида натрия, 0,0500 моль/$дм^3$

Раствор хлорида натрия с концентрацией 0,100 моль-эквивалент/$дм^3$ (0,100 моль/$дм^3$) из стандарт-титра готовят в соответствии с документом на стандарт-титр. С помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 100 $см^3$ помещают 100 $см^3$ полученного раствора в мерную колбу на 200 $см^3$, добавляют дистиллированной воды до метки и перемешивают.

При отсутствии стандарт-титра готовят раствор хлорида из натрия хлористого (NaCl). Для этого отвешивают в бюксе (1,4610±0,0005) г NaCl, предварительно высушенного при 250 - 270°С в течение 2 ч, количественно переносят его в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят до метки и перемешивают. Раствор хранят в плотно закрытой стеклянной или пластиковой посуде не более 6 мес.

10.1.2 Раствор нитрата серебра, 0,05 моль/$дм^3$

Раствор нитрата серебра с концентрацией 0,100 моль-эквивалент/$дм^3$ (0,100 моль/$дм^3$) готовят в соответствии с документом на стандарт-титр.

Мерным цилиндром вместимостью 250 $см^3$ помещают 250 $см^3$ раствора в мерную колбу на 500 $см^3$, добавляют дистиллированной воды до метки и перемешивают.

При отсутствии стандарт-титра раствор готовят из нитрата серебра ($AgNO_3$). Для этого (8,49±0,01) г $AgNO_3$ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$, доводят до метки и перемешивают. При наличии мути раствор отстаивают в течение нескольких дней и затем с помощью сифона переливают прозрачную жидкость в склянку из темного стекла. Раствор хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла не более 4 мес.

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

10.1.3 Раствор нитрата серебра, 0,02 моль/$дм^3$

100 $см^3$ приготовленного из стандарт-титра раствора нитрата серебра 0,1 моль/$дм^3$ с помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 100 $см^3$ помещают в мерную колбу на 500 $см^3$, добавляют дистиллированной воды до метки и перемешивают.

Для приготовления раствора 0,02 моль/$дм^3$ из нитрата серебра (3,40±0,01) г $AgNO_3$ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$, доводят до метки и перемешивают. При наличии мути раствор отстаивают в течение нескольких дней и затем сливают с помощью сифона прозрачную жидкость в склянку из темного стекла для хранения. Срок хранения не более 3 мес.

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

10.1.4 Раствор нитрата серебра, 10 %

10 г нитрата серебра ($AgNO_3$) растворяют в 90 $см^3$ дистиллированной воды и прибавляют 1-2 капли концентрированной азотной кислоты. При появлении мути раствор отстаивают не менее суток, затем с помощью сифона переливают прозрачную жидкость в склянку из темного стекла для хранения. Раствор устойчив в течение 12 мес.

10.1.5 Раствор хромата калия, 10 %

50 г хромата калия (K_2CrO_4) растворяют в 150 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют для удаления хлоридов 10 % раствор $AgNO_3$ до появле-

ния слабого красновато-оранжевого осадка, дают отстояться в течение суток и затем фильтруют через фильтр «белая лента». К фильтрату добавляют 300 $см^3$ дистиллированной воды и перемешивают. Хранят в склянке из темного стекла не более 3 мес.

10.1.6 Раствор азотной кислоты, 0,1 моль/дм^3

3,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты (HNO_3) растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой склянке в течение 3 мес.

10.1.7 Раствор азотной кислоты, 2 моль/дм^3

35 $см^3$ концентрированной азотной кислоты (HNO_3) растворяют в 215 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой склянке в течение 12 мес.

10.1.8 Раствор соляной кислоты, 4 моль/дм^3

170 $см^3$ концентрированной соляной кислоты (HCl) добавляют к 330 $см^3$ дистиллированной воды и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой склянке в течение 6 мес.

10.1.9 Раствор гидроксида натрия, 0,4 %

2 г гидроксида натрия (NaOH) растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды.

10.1.10 Раствор гидроксида натрия, 8%

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

Растворы гидроксида натрия устойчивы при хранении в плотно закрытой пластиковой посуде в течение 3 мес.

10.1.11 Суспензия гидроксида алюминия

Подготовку гидроксида алюминия осуществляют в соответствии с приложением **А.1**.

10.1.12 Активированный уголь

Подготовку активированного угля осуществляют в соответствии с приложением **А.2**.

10.2 Установление точной концентрации рабочих растворов нитрата серебра

Для определения точной концентрации рабочего раствора нитрата серебра с приблизительной концентрацией 0,05 моль/$дм^3$ в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ с помощью пипетки с одной меткой помещают 10 $см^3$ раствора хлорида натрия 0,0500 моль/$дм^3$ (п. 10.1.1), добавляют 90 $см^3$ дистиллированной воды и 1 $см^3$ раствора хромата калия. Раствор в колбе перемешивают и титруют раствором нитрата серебра с концентрацией 0,05 моль/$дм^3$ до появления красновато-оранжевого осадка.

Повторяют титрование и при расхождении в объемах раствора $AgNO_3$ не более 0,1 $см^3$ за результат титрования принимают среднее ариф-

метическое. В противном случае повторяют титрование до получения расхождения не более 0,1 $см^3$.

Одновременно выполняют холостое определение, используя для титрования 100 $см^3$ дистиллированной воды.

Для определения точной концентрации рабочего раствора нитрата серебра с приблизительной концентрацией 0,02 моль/$дм^3$ в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ пипеткой с одной меткой помещают 5 $см^3$ раствора хлорида натрия, добавляют 95 $см^3$ дистиллированной воды и 1 $см^3$ раствора хромата калия. Тщательно перемешивают и титруют раствором нитрата серебра с концентрацией 0,02 моль/$дм^3$ до появления красновато-оранжевого осадка.

Повторяют титрование и при расхождении в объемах раствора $AgNO_3$ не более 0,1 $см^3$ за результат титрования принимают среднее арифметическое. В противном случае повторяют титрование до получения расхождения не более 0,1 $см^3$.

Одновременно выполняют холостое определение, используя для титрования 100 $см^3$ дистиллированной воды.

При установлении точной концентрации рабочих растворов нитрата серебра расход раствора нитрата серебра в холостом определении не должен превышать 0,6 $см^3$. В противном случае находят и устраняют причину загрязнения холостой пробы.

Точную концентрацию растворов $AgNO_3$ находят по формуле:

$$C_{Ag} = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2 - V_{хол}},$$

где C_1 - концентрация раствора хлорида натрия, моль/$дм^3$;

C_{Ag} - концентрация раствора нитрата серебра, моль/$дм^3$;

V_1 - объем раствора хлорида натрия, $см^3$;

V_2 - объем раствора нитрата серебра, пошедший на титрование раствора хлорида натрия, $см^3$;

$V_{хол}$ - объем раствора нитрата серебра, пошедший на титрование холостой пробы, $см^3$.

11 УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняется предварительным фильтрованием пробы. Для удаления окрашенных веществ можно использовать два способа.

Способ 1. Анализируемую воду пропускают через колонку с активированным углем со скоростью 4 - 6 $см^3$/мин, при этом первые 30-40 $см^3$ воды, прошедшие через колонку, следует отбросить.

Способ 2. 200 $см^3$ анализируемой воды помешают в коническую колбу вместимостью 500 $см^3$, приливают 6 $см^3$ суспензии гидроксида алюминия и встряхивают до обесцвечивания жидкости. Дают пробе отстояться несколько минут и фильтруют через бумажный фильтр «белая лента». Первые порции фильтрата отбрасывают.

Для удаления карбонатов отмеренную для анализа пробу подкисляют раствором азотной кислоты 2 моль/$дм^3$ до pH 2 и нагревают несколько минут. После охлаждения доводят pH пробы до величины 7 – 8, добавляя 8 % раствор гидроксида натрия (NaOH). При этом удаляются также сульфиды и сульфиты.

Аммиак удаляют нагреванием пробы, к которой добавлен 8 % раствор гидроксида натрия до pH > 12. После охлаждения пробу нейтрализуют раствором азотной кислоты 2 моль/$дм^3$. Сульфиды, сульфиты, тиосульфаты, цианиды удаляют, прибавляя к отмеренной для анализа слабощелочной пробе 1 $см^3$ пероксида водорода и перемешивая 1 мин.

12 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Предварительная оценка содержания хлоридов в воде

Если предполагаемая концентрация хлоридов в пробе воды неизвестна, проводят качественную оценку их содержания. Для этого в пробирку помещают 5 $см^3$ анализируемой воды, добавляют 3 капли 10 % раствора $AgNO_3$ и перемешивают. О содержании хлоридов судят по интенсивности помутнения пробы (таблица 2).

Таблица 2 - Качественная оценка концентрации хлоридов в пробе воды

Характер помутнения пробы	Ориентировочная концентрация хлоридов, мг/$дм^3$
Слабая муть	5 - 10
Сильная муть	10 - 50
Плавающие хлопья	50 - 100
Оседающие хлопья	100 - 250
Белый объемистый осадок	250 – 1000 и более

По результатам этой оценки или в зависимости от предполагаемого содержания хлоридов выбирают объем пробы, отбираемый для титрования (таблица 3).

Таблица 3 - Объём аликвоты пробы воды, рекомендуемый для выполнения измерений массовой концентрации хлоридов

Предполагаемая концентрация хлоридов, мг/дм^3	Рекомендуемый объем аликвоты пробы воды, см^3
до 250 включ.	100
от 250 до 520	50
от 500 до 1050	25
от 1000 до 1300	20
от 1200 до 2600	10
от 2500 до 5000	5

12.2 Титрование

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 пипеткой с одной меткой помещают пробу воды, объем которой зависит от предполагаемой концентрации хлоридов (см. таблицу 3). Если объем пробы меньше 100 см^3, то ее разбавляют до 100 см^3 дистиллированной водой. Проба должна иметь величину pH 6-9, в противном случае доводят pH по универсальной индикаторной бумаге до этих значений, добавляя по каплям раствор азотной кислоты 0,1 моль/дм^3, или 0,4 % раствор гидроксида натрия. Добавляют 1 см^3 раствора хромата калия и при непрерывном перемешивании медленно титруют из бюретки рабочим раствором нитрата серебра.

При концентрации хлоридов 50 мг/дм^3 и менее для титрования используют раствор нитрата серебра с концентрацией 0,02 моль/дм^3, более 50 мг/дм^3 - 0,05 моль/дм^3.

При титровании вначале появляется белый осадок хлорида серебра (AgCl). По мере приближения к концу титрования возникает оранжевая окраска, скорость исчезновения которой замедляется в ходе титрования. Конец титрования определяют по неисчезающей при перемешивании оранжевой окраске, появляющейся от одной капли раствора $AgNO_3$. Для установления конечной точки титрования целесообразно использовать «свидетель», в качестве которого используют недотитрованную пробу приблизительно с таким же содержанием хлоридов, как и в анализируемой пробе.

Повторяют титрование и, если расхождение между параллельными титрованиями не превышает 0,1 см^3 при объеме нитрата серебра до 10 см^3 и 0,2 см^3 при объеме нитрата серебра более 10 см^3, за результат принимают среднее значение объема раствора нитрата серебра.

Если расхождение объемов титранта между параллельными титрованиями больше этих значений, рассчитывают массовую концентрацию хлоридов (п. 13.1) для каждого параллельного титрования и оценивают приемлемость результатов измерений (п. 13.2), сравнивая расхождение с пре-

делом повторяемости r (таблица 4). В случае неприемлемости результатов измерений устанавливают и устраняют причины недопустимого расхождения.

Одновременно с титрованием анализируемых проб для учета индикаторной ошибки выполняют титрование холостой пробы - 100 см^3 дистиллированной воды.

13 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

13.1 Массовую концентрацию хлоридов в анализируемой пробе воды находят по формуле:

$$X = \frac{35{,}45 \cdot (V\text{-}V_{хол}) \cdot C_{Ag} \cdot 1000}{V_1},$$

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

V - объем раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование пробы, см^3;

$V_{хол}$ - объем раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование холостой пробы, см^3;

C_{Ag} - концентрация раствора нитрата серебра, моль/дм^3;

V_1 - объем пробы воды, взятой для определения, см^3;

35,45 - молярная масса Cl^-, г/моль.

13.2 За результат измерений $X_{ср}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений 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 которого приведены в таблице 4.

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.

Таблица 4 - Значения предела повторяемости при вероятности Р=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации хлоридов, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
От 10,0 до 25,0 включ.	14
Св. 25,0 до 50,0 включ.	8
Св. 50,0 до 5000 включ.	6

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости (относительное значение) приведены в таблице 5.

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

Таблица 5 - Значения предела воспроизводимости при вероятности Р=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации хлоридов, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 10,0 до 25,0 включ.	20
Св. 25,0 до 50,0 включ.	14
Св. 50,0 до 5000 включ.	11

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, Р=0,95,

где Δ - границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации хлоридов.

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 измерений 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 хлоридов 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 хлоридов 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 хлоридов 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 хлоридов 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 хлоридов в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) п. 13.2;

$X_{ср}$ - результат измерений массовой концентрации хлоридов в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных измерений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) п. 12.2;

$C_д$ - 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 хлоридов 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:

$$K_к \le K \qquad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводя-

щие 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:

$$K_к = | C_{ср} - C |,$$

где $C_{ср}$ - результат анализа массовой концентрации хлоридов в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных измерений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 12.2;

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)

Приготовление реактивов для устранения влияния компонентов химического состава пробы воды, мешающих определению хлоридов

А.1 Суспензия гидроксида алюминия

63 г алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды в стакане вместимостью 1 $дм^3$, нагревают раствор до 60°С и при постоянном перемешивании медленно прибавляют 28 $см^3$ концентрированного раствора аммиака. 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 хлориды (проба с 10 % раствором нитрата серебра).

Суспензию хранят в склянке с дистиллированной водой не более 1 мес.

А.2 Активный уголь

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 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 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.

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

№ 88-16207-054-RA.RU.310657-2016

Методика измерений массовой концентрации хлоридов в пробах природных и сточных вод аргентометрическим методом,

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 14.1:2:3.96-97 (издание 2016 г.) «Методика измерений массовой концентрации хлоридов в пробах природных и сточных вод аргентометрическим методом», утвержденная в 2016 г., на 19 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 № 88-16207-054-RA.RU.310657-2016
об аттестации методики (метода) измерений
массовой концентрации хлоридов в пробах природных и сточных вод
аргентометрическим методом
на 1 листе
(обязательное)

Значения показателей точности измерений приведены в таблице 1.

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	**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 10,0 до 25,0 включ.	16	5	7	7
Св. 25,0 до 50,0 включ.	11	3	5	5
Св. 50,0 до 5000 включ.	9	2	4	3

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

gost.e-ecolog.ru

СертиМет