ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»



Г.М. Цветков

августа 2002 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

СОДЕРЖАНИЯ КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ, ОБЩЕЙ ЖЁСТКОСТИ В ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ, ОСАДКАХ, ШЛАМАХ, АКТИВНОМ ИЛЕ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.34-02

Методика допущена к применению в сфере государственного регулирования

Номер в реестре аттестованных методик Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2005.01765



МОСКВА 2002г.
(издание 2017 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена научно-техническим советом ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия (ФГУ «ФЦАО»).
Протокол заседания НТС ФГУ «ФЦАО» от 15 августа 2005г.

Директор Г.М.Цветков

Методика аттестована Федеральным Государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС»). Свидетельство об аттестации **№ 28-05 от 06 мая 2005 года.**

Методика внесена в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. Регистрационный код методики в реестре Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений **ФР.1.31.2005.01765.**

Актуализированное издание 2017г. с изменениями №1, взамен издания 2005г.

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

Настоящая методика предназначена для измерений содержания кальция и магния (как в растворенной, так и в нерастворенной форме) в пробах твердых и жидких отходов производства и потребления, осадков, шламов, активного ила очистных сооружений, донных отложений природных и искусственно созданных водоемов комплексонометрическим методом и расчета общей жесткости. Методика позволяет определить массовую концентрацию (массовую долю) кальция от 10,0 мг/дм^3 (млн$^{-1}$, мг/кг) до 100000 мг/дм^3 (млн$^{-1}$, мг/кг), магния - от 10,0 мг/дм^3 (млн$^{-1}$, мг/кг) до 100000 мг/дм^3 (млн$^{-1}$, мг/кг).

Определению мешают ионы железа (св. 10 мг/дм^3), марганца (св. 0,3 мг/дм^3), алюминия (св. 20 мг/дм^3), цинка (св.0,3 мг/дм^3), высокая цветность анализируемой пробы, анионы HCO_3^- (от 1,0 мг/дм^3 до 200,0 мг/дм^3), CO_3^{2-} (от 1,0 мг/дм^3 до 200,0 мг/дм^3), PO_4^{3-} (от 0,5 мг/дм^3 до 50,0 мг/дм^3), SiO_3^{2-} (от 0,1 мг/дм^3 до 5,0 мг/дм^3).

Устранение мешающих влияний предусмотрено в ходе подготовки пробы. При содержании мешающих веществ выше указанных концентраций следует использовать другой метод.

2 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в соответствии с методикой анализа значение погрешности (и её составляющих) результатов анализа не превышает значений, приведенных в таблице 1, для соответствующих диапазонов измерений.

Таблица 1 - Метрологические характеристики методики

Наименование иона	Диапазон измерений содержания иона, мг/дм^3 (млн$^{-1}$, мг/кг)	Показатель точности (границы относительной погрешности) ±δ, % при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, % P=0,95, n=2
Кальций	От 10 до 100000 вкл.	5	2	2,5	6
Магний	От 10 до 100000 вкл.	5	2	2,5	6

3 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОМУ ОБОРУДОВАНИЮ, ПОСУДЕ, РЕАКТИВАМ И МАТЕРИАЛАМ

3.1 Средства измерений

3.1.1 Иономер универсальный (например, ЭВ-74), обеспечивающий измерение pH в диапазоне 1-14 с абсолютной погрешностью не более ± 0,05 ед.pH по ГОСТ 27987-88.

3.1.2 Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 210 г по ГОСТ OIML R 76-1-2011.

3.1.3 Бюретки I-1-2-2-0,01, I -1-2-10-0,05, I-1-2-25-0,1, I-1-2-50-0,1 по ГОСТ 29251-91.

3.1.4 Колбы мерные 1-100-2, 1-250-2, 1-500-2, 1-1000-2 по ГОСТ 1770-74.

3.1.5 Пипетки градуированные 1-2-2-1, 1-2-2-2, 1-2-2-5, 1-2-2-10 по ГОСТ 29227-91.

3.1.6 Пипетки с одной отметкой вместимостью 1-25-2, 1-50-2, 1-100-2 по ГОСТ 29169-91.

3.1.7 Цилиндры мерные 1-10-2, 1-100-2, 1-500-2 по ГОСТ 1770-74.

3.1.8 ГСО 7682-99 состава водного раствора ионов кальция, с массовой концентрацией ионов кальция 0,95 – 1,05 г/дм^3, относительная погрешность аттестованного значения ± 1,0 % при P=0,95.

3.1.9 ГСО 7125-90 состава водного раствора ионов магния, с массовой концентрацией ионов магния 0,95 – 1,05 г/дм^3, относительная погрешность аттестованного значения ± 1,0 % при P=0,95.

3.2 Вспомогательное оборудование и посуда

3.2.1 Сушильный шкаф с терморегулятором и термометром (например типа ШСС или СНОЛ по ТУ 64-1-909-80), позволяющий поддерживать температуру (105±2) °С.

3.2.2 Стаканчики для взвешивания СВ-14/8, СВ-24/10 (бюксы) по ГОСТ 25336-82.

3.2.3 Воронки стеклянные В-75-110, В-100-150 по ГОСТ 25336-82.

3.2.4 Колбы конические Кн-1-250-34 ТХС, Кн-1-500-40 ТХС, Кн-1-1000-50 ТХС по ГОСТ 25336-82.

3.2.5 Кружки фарфоровые 1, 2, 3 по ГОСТ 9147-80.

3.2.6 Стаканы В-1-600 ТС, В-1-1000 ТС по ГОСТ 25336-82.

3.2.7 Ступка фарфоровая 2 по ГОСТ 9147-80.

3.2.8 Чашки фарфоровые выпарительные 1, 2, 3 по ГОСТ 9147-80.

3.2.9 Эксикатор 1-250 по ГОСТ 25336-82.

3.2.10 Баня водяная лабораторная.

3.2.11 Плитка электрическая закрытого типа по ГОСТ 14919-83.

3.2.12 Емкости стеклянные (пластиковые) с плотно закручивающейся крышкой или пакеты пластиковые для отбора и хранения проб, вместимостью не менее 1000 см^3.

3.2.13 Часы или таймер.

3.3 Реактивы и материалы

3.3.1 Аммиак водный, квалификации "х.ч" по ГОСТ 3760-79.

3.3.2 Аммоний хлористый, квалификации "х.ч" по ГОСТ 3773-72.

3.3.3 Гидроксиламин солянокислый, квалификации "ч.д.а" по ГОСТ 5456-79.

3.3.4 Кальций углекислый, квалификации "х.ч" по ГОСТ 4530-76.

3.3.5 Кислота соляная, квалификации "х.ч" по ГОСТ 3118-77.

3.3.6 Кислота азотная, квалификации "х.ч" ГОСТ 4461-77.

3.3.7 Кислотный хром темно-синий по ТУ 6-09-3870-84.

3.3.8 Магний сернокислый, 7-водный, квалификации "х.ч"по ГОСТ 4523-77.

3.3.9 Магий сернокислый (стандарт-титры) по ТУ 6-09-2540-87, по ТУ 2642-001-33813273-97.

3.3.10 Натрия гидроксид, квалификации "х.ч" по ГОСТ 4328-77.

3.3.11 Натрий хлористый, квалификации "х.ч" по ГОСТ 4233-77

3.3.12 Перекись водорода, марки А или Б по ГОСТ 177-88.

3.3.13 Трилон Б, квалификации "х.ч" по ГОСТ 10652-73.

3.3.14 Уголь активированный БАУ по ТУ 2162-001-38903868.

3.3.15 Цинк гранулированный металлический, марки ЦВ или ЦР по ГОСТ 3640-94.

3.3.16 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

3.2.17 Бумага индикаторная "универсальная" по ТУ 6-09-1181-89.

3.3.18 Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

3.3.19 Марля медицинская по ГОСТ 9412-93.

3.3.20 Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026-76.

3.3.21 Фильтры обеззоленные «синяя лента» по ТУ 2642-001-68085491-2011.

Примечания

1. Допускается применение других средств измерений утвержденного типа, вспомогательного оборудования, посуды, реактивов и материалов (в т.ч. импортных), метрологические и технические характеристики которых не хуже указанных выше и обеспечивают нормируемую точность измерений.

2. Средства измерений должны быть поверены в установленном порядке.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на последовательном определении кальция и магния в одной пробе водной вытяжки твердых отходов, осадков, донных отложений или в натуральной пробе шламовых вод с образованием комплексов с трилоном Б в присутствии индикатора кислотного хром темно-синего в щелочной среде при pH= (12 – 13) для ионов Ca^{2+} и pH = (10±0,1) для ионов Mg^{2+}.

Определение кальция основано на способности ионов кальция образовывать с трилоном Б в присутствии индикатора кислотного хрома темно-синего малодиссоциирующее, устойчивое в щелочной среде при pH=(12 – 13), комплексное соединение по реакции

$$Na_2H_2(ЭДТА) + Ca^{2+} = Na_2Ca^{2+}(ЭДТА) + 2H^{2+}.$$

Определение магния основано на способности ионов магния образовывать с трилоном Б в присутствии индикатора кислотного хрома темно-синего

малодиссоциирующее, устойчивое в щелочной среде при pH=(10±0,1), комплексное соединение по реакции

$$Na_2H_2(ЭДТА) + Mg^{2+} = Na_2Mg^{2+}(ЭДТА) + 2H^{2+}.$$

Определение магния начинают только тогда, когда весь кальций будет связан в комплекс. Пробу подкисляют, доводят до значения pH= (10,0 ± 0,1), и титруют магний, используя тот же индикатор, до перехода окраски из ярко-розовой в сине-голубую.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1 При выполнении анализов соблюдают требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 При работе с электроустановками соблюдают правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

5.3 Помещения лаборатории должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5.4 При выполнении измерений соблюдают требования безопасности по инструкциям, прилагаемыми к приборам. Организацию обучения работающих безопасности труда проводят по ГОСТ 12.0.004-15

5.5 Помещения лаборатории должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-08.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалистов, имеющих высшее или среднее специальное образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедших соответствующий инструктаж, освоивших метод в процессе тренировки.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха	от 15 ^{0}C до 25 ^{0}C;
- атмосферное давление	от 84 до 106 кПа;
- относительная влажность воздуха, не более	80 %;
- напряжение переменного тока, В	(220^{+22}_{-33});
- частота переменного тока, Гц	(50 ± 1).

8 ОТБОР ПРОБ

8.1 Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Метод отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа», ГОСТ 27753.1-88 «Грунты тепличные. Методы отбора проб», ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера.

Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность», а также в соответствии с методическими рекомендациями ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3:3.2-03 «Отбор проб почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, шламов промышленных сточных вод, отходов промышленного производства и потребления» и и другими нормативными документами утвержденными и применяемыми в установленном порядке

8.2 Пробы твердых отходов, осадки с иловых и шламовых площадок отбирают методом точечных проб, послойно с глубины (0 - 5) см, (5 - 20) см, (20 см - не более 1 м) массой не менее 200 г каждая.

8.3 Пробы жидких осадков отбирают из трубопроводов или других технологических сооружений с учетом их конструкции.

8.4 Донные отложения водоемов и прудов отбирают согласно ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа их загрязненности».

8.5 Объем пробы должен быть не менее 1 $дм^3$ (1 кг). Пробу не консервируют и хранят не более 7 суток.

8.6 Если при хранении отобранной пробы на стенках и на дне сосуда образуется осадок карбоната кальция, необходимо временно перенести пробу в другой сосуд, прилить в первый сосуд несколько миллилитров соляной кислоты, разбавленной в соотношении кислота: вода (1:5), обмыть ею стенки и дно для растворения осадка и влить обратно в пробу. Перед титрованием такую пробу нейтрализуют раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией 1,0 моль/$дм^3$. Увеличением объема пробы за счет прибавленной кислоты можно пренебречь, если первоначальный объем пробы был более 400 $см^3$.

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Приготовление растворов

9.1.1 Приготовление раствора кальция с массовой концентрацией 1,00 мг/$см^3$

9.1.1.1 Раствор кальция с массовой концентрацией (1,00 ± 0,01) мг/$см^3$ готовят из ГСО (согласно инструкции по применению ГСО) или готовят аттестованную смесь по ГОСТ 4212-76 (с последующей аттестацией согласно НД) из углекислого кальция по 9.1.1.2.

9.1.1.2 5 г углекислого кальция прокаливают в муфельной печи до постоянной массы при температуре (250 – 300) °С. Навеску 2,4970 г кальция углекислого (результат взвешивания регистрируют до четвертого десятичного знака), предварительно доведенного до постоянной массы, растворяют в 10 $см^3$ раствора соляной кислоты с массовой долей 25 %, переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде не более 1 года.

9.1.2 Приготовление раствора магния с массовой концентрацией 1 мг/см^3

9.1.2.1 Раствор магния с массовой концентрацией (1,00 ± 0,01) мг/см^3 готовят из ГСО (согласно инструкции по применению ГСО) или готовят аттестованную смесь по ГОСТ 4212-76 (с последующей аттестацией согласно НД) из соли магния сернокислого по п.9.1.2.2.

9.1.2.2 10,1400 г магния сернокислого 7-водного (результат взвешивания регистрируют до четвертого десятичного знака) растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, содержащей 1 см^3 раствора серной кислоты с молярной концентрацией 1,0 моль/дм^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде из темного стекла не более 1 года.

9.1.3 Приготовление раствора серной кислоты с молярной концентрацией 1,0 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 250 см^3, заполненную до половины дистиллированной водой, осторожно приливают пипеткой 14 см^3 концентрированной серной кислоты (ρ = 1,835 г/см^3), перемешивают, охлаждают и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в стеклянной посуде не более 6 месяцев.

9.1.4 Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 1,0 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3, заполненную до половины дистиллированной водой, пипеткой приливают 80 см^3 концентрированной соляной кислоты (ρ = 1,19 г/см^3). Перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в стеклянной посуде не более 6 месяцев.

9.1.5 Приготовление раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 1,0 моль/дм^3

40,0000 г гидроксида натрия (результат взвешивания регистрируют до четвертого десятичного знака) растворяют в фарфоровом стакане в (500 – 700) см^3 дистиллированной воды. Охлаждают. Количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Закрывают полиэтиленовой пробкой и в течение 20 дней выдерживают до полного осаждения углекислого натрия, нерастворимого в растворе указанной концентрации. Для анализа используют отстоявшийся прозрачный раствор. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде не более 6 месяцев.

9.1.6 Приготовление раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 2,0 моль/дм^3

80,0000 г гидроксида натрия (результат взвешивания регистрируют до четвертого десятичного знака) растворяют в фарфоровом стакане в (500 – 700) см^3 дистиллированной воды. Охлаждают. Количественно переносят в мерную колбу

вместимостью 1 дм^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Закрывают полиэтиленовой пробкой и в течение 20 дней выдерживают до полного осаждения углекислого натрия, нерастворимого в растворе указанной концентрации. Для анализа используют отстоявшийся прозрачный раствор. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде не более 6 месяцев.

9.1.7 Приготовление аммиачно-буферного раствора pH= (10,0 ± 0,1)

20,00 г аммония хлористого (результат взвешивания регистрируют до второго десятичного знака) растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 в небольшом количестве дистиллированной воды, цилиндром добавляют 100 см^3 раствора аммиака и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 2 месяцев. Перед проведением анализа проводят измерение pH раствора.

9.1.8 Приготовление индикатора кислотного хрома темно-синего

0,100 г препарата (результат взвешивания регистрируют до третьего десятичного знака) помещают в фарфоровую ступку, добавляют 10 г хлористого калия или хлористого натрия. Смесь растирают и хранят в герметично закрытой банке из темного стекла не более 1 месяца.

9.1.9 Приготовление раствора солянокислого гидроксиламина с массовой долей 5 %

5,0 г гидроксиламина солянокислого помещают в колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 95 см^3 дистиллированной воды и перемешивают. Раствор устойчив в течение 6 месяцев.

9.1.10 Приготовление 0,1 н. основного раствора трилона Б

18,6200 г трилона Б (результат взвешивания регистрируют до четвертого десятичного знака) количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, предварительно заполненную на ½ объема дистиллированной водой. Доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой, перемешивают до полного растворения реактива.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде не более 1 года.

Допускается приготовление раствора из стандарт-титра, согласно инструкции по применению.

9.1.11 Приготовление 0,05 н. раствора трилона Б

9.1.11.1 Навеску 9,3100 г трилона Б (результат взвешивания регистрируют до четвертого десятичного знака) количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, предварительно заполненную на ½ объема дистиллированной водой. Доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой, перемешивают до полного растворения.

9.1.11.2 Допускается приготовление 0,05 н. раствора трилона Б путем разбавления 0,1 н. основного раствора трилона Б, приготовленного по 9.1.10.

Для этого, пипетками вместимостью 100 см^3 отмеряют по 100,0 см^3 0,1н раствора трилона Б и дистиллированной воды, тщательно перемешивают.

9.1.11.3 Допускается приготовление раствора из стандарт–титра, согласно инструкции по применению.

9.1.11.4 Раствор хранят в полиэтиленовой посуде не более 3-х месяцев с проверкой коэффициента поправки 1 раз в месяц.

9.1.12 Приготовление 0,01 н. раствора трилона Б

0,01 н раствор трилона Б готовят путем разбавления основного 0,1 н раствора трилона Б, приготовленного по 9.1.10.

100,0 см^3 0,1н раствора трилона Б, отмеренного пипеткой вместимостью 100 см^3, вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, предварительно заполненную на ½ объема дистиллированной водой. Доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде не более 3-х месяцев с проверкой коэффициента поправки 1 раз в месяц.

9.1.13 Приготовление 0,1 н раствора хлористого цинка

3,269 г металлического гранулированного цинка (результат взвешивания регистрируют до третьего десятичного знака) растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 в 30 см^3 соляной кислоты, разбавленной в соотношении с водой 1:1. Доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой *только после полного растворения цинка* и тщательно перемешивают.

Получают точно 0,1 н раствор хлористого цинка.

Соответствующим разведением этого раствора вдвое получают 0,05 н. или 0,01 н. растворы хлористого цинка.

Если навеска неточная (больше или меньше 3,269 г), то рассчитывают количество кубических сантиметров исходного 0,1н. раствора хлористого цинка для приготовления точно 0,05 н. (должен содержать 1,6345 г цинка в 1дм^3) или точно 0,01 н (должен содержать 0,3269 г цинка в 1 дм^3) растворов.

9.1.14 Приготовление 0,1 н., 0,05 н. и 0,01 н. растворов сернокислого магния

9.1.14.1 Раствор готовят из фиксанала. Содержимое ампулы фиксанала 0,01 н раствора сернокислого магния растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды.

9.1.14.2 Для приготовления 0,05 н раствора сернокислого магния содержимое ампулы фиксанала 0,01 н раствора сернокислого марганца растворяют в 200 см^3 дистиллированной воды.

9.1.14.3 0,01 н раствор сернокислого магния готовят из фиксанала, согласно прилагаемой инструкции, растворяя содержимое ампулы в 1000 см^3 дистиллированной воды

9.1.15 Установление поправочного коэффициента к нормальности раствора трилона Б

9.1.15.1 В коническую колбу вместимостью 250 см^3 пипеткой вместимостью 10 см^3 вносят 10,0 см^3 0,1 н. раствора хлористого цинка или (10,0 см^3 0,1 н. раствора сернокислого магния), пипеткой вместимостью 2 см^3 добавляют 2,0 см^3 раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 1,0 моль/дм^3 и навеску (0,10–0,15) г индикатора кислотного хрома темно-синего, взвешенного с точностью 0,01 г

Раствор тщательно перемешивают и титруют при сильном взбалтывании 0,1 н раствором трилона Б, до перехода окраски раствора в синий цвет с фиолетовым оттенком.

9.1.15.2 Поправочный коэффициент (К) к нормальности раствору трилона Б рассчитывают по формуле

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

где 10 - количество 0,1 н. раствора хлористого цинка, взятое для установления поправочного коэффициента, см^3;

V_{TP} - количество 0,1 н раствора трилона Б, израсходованное на титрование, см^3

Поправочный коэффициент к раствору трилона Б устанавливают и проверяют 1 раз в месяц при температуре (20±1)°С, в противном случае используют температурную поправку по ГОСТ 25794.1-83.

В случае использования 0,05 н. или 0,01 н. растворов трилона Б для установление поправочного коэффициента (К), применяют 0,05 н. или 0,01 н. растворы хлористого цинка (сернокислого магния) соответственно.

9.1.16 Приготовление раствора серной кислоты (1:5)

В термостойкую колбу вносят отмеренные мерным цилиндром 100 см^3 дистиллированной воды и добавляют при осторожном помешивании 20см^3 концентрированной серной кислоты. Медленно перемешивают и охлаждают. Раствор хранят не более 6 месяцев.

9.1.17 Приготовление раствора серной кислоты (1:1)

В термостойкую колбу вносят отмеренный мерным цилиндром 1 объем дистиллированной воды и добавляют при осторожном помешивании 1 объем концентрированной серной кислоты. Медленно перемешивают и охлаждают. Раствор хранят не более 6 месяцев.

9.1.18 Приготовление раствора соляной кислоты с массовой долей 25%

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 к 35 см^3 дистиллированной водой, приливают 55 см^3 концентрированной соляной кислоты (ρ=1,19 г/см^3) и перемешивают.

Раствор хранят не более 6 месяцев.

9.1.19 Приготовление раствора соляной кислоты с массовой долей 18%

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ к 53 $см^3$ дистиллированной водой, приливают 39,5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты (ρ=1,19 $г/см^3$) и перемешивают.

Раствор хранят не более 6 месяцев.

9.2 Устранение мешающих влияний

9.2.1 Для устранения мешающего влияния ионов железа (св.10 $мг/дм^3$); марганца (св.0,3 $мг/дм^3$), алюминия (св.20 $мг/дм^3$), цинка (св.0,3 $мг/дм^3$) в пробу добавляют перед выполнением измерений по п.10 (0,2 - 0,5) $см^3$ раствора гидроксиламина солянокислого с массовой долей 5 %.

9.2.2 Для устранения мешающего влияния анионов (HCO^-_3 CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SiO_3^{2-}) пробу следует оттитровать сразу после добавления щелочи.

9.2.3 При высокой цветности, затрудняющей титрование, пробу (фильтрат) перед выполнением анализа пропускают через колонку с активированным углем БАУ. Колонка представляет собой стеклянную трубку длиной (25 - 30) см и диаметром (1,5 - 2,0) см, обеспечивающей прохождение исследуемой пробы со скоростью 2 $см^3$ в минуту. Колонку заполняют активированным углем БАУ, подготовленным по 9.4.

9.3 Определение влажности

Влажность определяют как отношение массы воды, удаленной из исследуемой пробы высушиванием до постоянной массы, к массе влажной пробы.

Пробу твердых отходов, осадка, шлама, активного ила, донных отложений, отходов производства и потребления, отобранную согласно п.8 тщательно перемешивают. Делят анализируемую пробу на две равные части. Одну часть анализируют в соответствии с 10.

Из второй части пробы отбирают навеску 100,0 г (для жидких проб) и (5-20) г (для твердых проб) для определения влажности. Пробу помещают в заранее высушенный, взвешенный и пронумерованный бюкс и плотно закрывают крышкой (или в выпарительную чашку). Пробу жидких осадков (шламов) предварительно выпаривают на водяной бане досуха.

Бюкс открывают и вместе с крышкой (или выпарительную чашку) помещают в нагретый сушильный шкаф и высушивают при температуре (105±2)°С в течение 5 часов. Охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе в течение (30 ± 2) мин, взвешивают с точностью до второго десятичного знака.

Снова помещают бюкс (или выпарительную чашку) в сушильный шкаф с температурой t = (105 ± 2) °С на (30 ± 2) мин, охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе в течение (30 ± 2) мин и взвешивают с точностью до второго десятичного знака.

Высушивание проводят до получения разности масс высушенного осадка в бюксе (выпарительной чашке) при двух последующих взвешиваниях не более 0,02 г.

Если при повторном взвешивании пробы наблюдается увеличение массы, то за результат принимают наименьшую массу.

Влажность исследуемой пробы W, в долях единицы вычисляют по формуле

$$W = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \quad (2)$$

где m_1 - масса влажной пробы, (разность масс бюкса (фарфоровой чашки) с влажным осадком и пустого бюкса (фарфоровой чашки) г;

m_2 - масса пробы, высушенной при (105 ± 2)°С, (разность масс бюкса (фарфоровой чашки) с высушенной пробой и пустого бюкса (фарфоровой чашки) г.

9.4 Подготовка к работе активированного угля БАУ

Свежую порцию угля (или бывшего в употреблении) перед работой кипятят с раствором соляной кислоты с массовой долей 18 % в течение 2 – 3 часов. В случае появления интенсивной окраски операцию повторяют с новой порцией соляной кислоты до тех пор, пока слой кислоты над углем не станет бесцветным. Уголь отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции (контролируя по универсальной лакмусовой бумаге) и заливают раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией 2 моль/дм^3 на (10 – 12) часов. Если появится окраска, операцию повторяют. После полного извлечения окрашенных веществ уголь отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции и хранят под слоем дистиллированной воды. После пропускания через колонку каждой пробы (фильтрата), колонку отмывают вначале раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 до исчезновения окраски, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Жидкие пробы с влажностью более 90 % и объёмом не менее 200 см^3 отфильтровывают через фильтр обеззоленный "белая лента" диаметром (9 - 15) см. Для ускорения фильтрации допускается применение водоструйного насоса.

10.2 При необходимости устраняют мешающие влияния по 9.2.

10.3 Рекомендуемый для выполнения измерений объем пробы (фильтрата) и нормальность раствора трилона Б в зависимости от содержания кальция и магния указаны в таблице 2.

Таблица 2 - Рекомендуемые объемы проб (фильтратов) и нормальность растворов трилона Б

Концентрация ионов кальция и магния, мг/дм^3	Объем пробы для анализа, см^3	Нормальность раствора трилона Б, (н)
От 3,0 до 15,0 включ.	200	0,01 н
Св. 15,0 до 140 включ.	200-100	0,05 н
Св.140 до560 включ.	50-25	0,1 н
Св.560 до 2800 включ	10-5	0,1 н
Св.2800 до14000 включ	4-1	0,1 н
св. 14000 - разбавление пробы дистиллированной водой не более чем 1:100	1	0,1 н

10.4 Для определения **кальция** берут соответствующий объем пробы фильтрата (1 - 200) см^3, (при необходимости доводят объем до 200 см^3 дистиллированной водой), переносят в коническую колбу для титрования, добавляют пипеткой (3 - 5) см^3 раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 1,0 моль/дм^3 до pH = (12 – 13), контролируя по индикаторной бумаге. Затем в колбу вносят (0,1 - 0,15) г сухого индикатора кислотного хрома темно-синего (п.9.1.7).

Оттитровывают при постоянном перемешивании раствором трилона Б соответствующей номальности (таблица 2) до перехода окраски из красной в сине-фиолетовую.

Таким же способом проводят "холостое" определение с дистиллированной водой.

10.5 Для определения **магния** содержимое колбы после определения кальция подкисляют, добавляя раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 1,0 моль/дм^3 до появления ярко-розовой окраски, и доводят до pH =(10,0±0,1) по pH-метру, добавляя в пробу соответствующей пипеткой (20-25) см^3 аммиачно-буферного раствора. Затем добавляют 0,1 г индикатора кислотного хрома темно-синего и оттитровывают при постоянном перемешивании соответствующим раствором трилона Б до перехода окраски из ярко-розовой в сине-голубую.

10.6 При анализе образцов, имеющих влажность более 90 %, проводят измерение следующим образом:

- исследуемую пробу тщательно (в течение 5-7 минут) перемешивают;
- разделяют на две части;
- из одной части готовят навеску 100,00 г (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) для определения влажности (9.3);
- из другой части готовят навеску 100,00 г (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) для определения массовой концентрации кальция и магния и проводят выполнение измерений по п.п.10.1-10.5.

10.7 При анализе образцов, имеющих влажность менее 90%, измерения проводят следующим образом:

- исследуемую пробу тщательно (в течение 5 - 7 минут) перемешивают;
- пробу делят на 2 части;
- из одной части пробы готовят навеску 100,00 г (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) для определения влажности (9.3);
- из второй части пробы отбирают навеску 100 г (результат взвешивания регистрируют до целого числа) и готовят водную вытяжку для определения массовой концентрации кальция и магния.

Водную вытяжку готовят следующим образом:

- после определения влажности исследуемого образца добавляют в пробу такое количество дистиллированной воды, чтобы влажность образца составляла не менее 90 % и масса полученной пробы была не менее 200 г (взвешенной с точностью 1 г на технических весах).
- объем прибавляемой воды, V_4, см^3, добавленный для доведения влажности пробы до > 90 %, точно измеряют и записывают.

Склянку закрывают пробкой и взбалтывают в течение 6 часов. Далее проводят измерение массовой концентрации кальция и магния по 10.1. - 10.5.

При выполнении анализа используют 2 параллельные пробы.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Массовую концентрацию **КАЛЬЦИЯ,** (мг/дм^3), рассчитывают по формуле

$$C_{Ca^{2+}} = \frac{(V_1 - V_{xCa}) \cdot 20{,}04 \cdot N \cdot K \cdot 1000}{V_{пр}} \quad (3)$$

11.2 Массовую концентрацию **МАГНИЯ,** (мг/дм^3), рассчитывают по формуле

$$C_{Mg^{2+}} = \frac{(V_2 - V_{xMg}) \cdot 12.16 \cdot N \cdot K \cdot 1000}{V_{пр}} \quad (4)$$

где V_1 - объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование кальция в исследуемой пробе, см^3;

V_2 - объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование магния в исследуемой пробе, см^3;

V_{xCa} - объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование "холостой" пробы кальция, см^3;

V_{xMg} - объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование "холостой" пробы магния, см^3;

$V_{пр.}$ - объем анализируемой пробы, см^3;

N - нормальность раствора трилона Б, моль/дм^3 эквивалента;

К – поправочный коэффициент для приведения концентрации трилона Б к точно 0,1 (0,05, 0,01) моль/дм^3, установленный по п.п. 9.1.15;

20,04 - молярная масса эквивалента атома кальция, г/моль;

12,16 - молярная масса эквивалента атома магния, г/моль.

За результат измерений принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений.

11.3 Общую жесткость, **X,** (мг-экв/дм^3), рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C_{Ca^{2+}}}{20,04} + \frac{C_{Mg^{2+}}}{12,16} \quad (5)$$

11.4 Массовую долю **КАЛЬЦИЯ, С,** (млн$^{-1}$, мг/кг сухого вещества) рассчитывают по формуле

$$C_{Ca^{2+}} = \frac{(V_1 - V_{xCa}) \cdot 20,04 \cdot N \cdot K \cdot 1000 \cdot V_4}{m_1 \cdot (1-W) \cdot V_3} \quad (6)$$

11.5 Массовую долю **МАГНИЯ, С,** (млн$^{-1}$, мг/кг сухого вещества) рассчитывают по формуле

$$C_{Mg^{2+}} = \frac{(V_1 - V_{xMg}) \cdot 12.16 \cdot N \cdot K \cdot 1000}{m_1 \cdot (1-W) \cdot V_3} \quad (7)$$

где $m_1 \cdot (1\text{-}W)$ - масса сухого вещества взятого для анализа с учетом влажности по 9.3.

V_3 - объем пробы (водной вытяжки) взятый для анализа, см^3;

V_4 - объем дистиллированной воды добавленный для доведения влажности пробы до > 90 %, см^3.

11.6 За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r \quad (8)$$

где C_{i1}, C_{i2} – результаты параллельных определений массовой концентрации i-го элемента, мг/дм^3 (млн$^{-1}$, мг/кг);

r_i – значение предела повторяемости i-го элемента (таблица 1), %.

11.7 Если условие (8) не выполняется, получают еще два результата в полном соответствии с данной методикой. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условие

$$\frac{4 \cdot \left| X_{max} - X_{min} \right| \cdot 100}{(X_1 + X_2 + X_3 + X_4)} \le CR_{0,95}(n) \qquad (9)$$

где C_{imax}, C_{imin} – максимальное и минимальное значения массовой концентрации i-го элемента из полученных четырех результатов параллельных определений, мг/дм^3 (млн$^{-1}$, мг/кг);

$CR_{i0.95}(n)$ – значение критического диапазона для уровня вероятности P=0,95 и n – результатов определений.

$$CR_{0,95} = f(n) \cdot \sigma_r$$

Для n=4

$$CR_{0,95} = 3,6 \cdot \sigma_r \qquad (10)$$

Если условие (10) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями МВИ.

11.8 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\overline{X} \pm 0,01 \cdot \delta_i \cdot \overline{X}, \text{ при P=0,95,}$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение результатов n определений i-го элемента, признанных приемлемыми (п.п.11.6 - 11.7), мг/дм^3 (млн$^{-1}$, мг/кг).

δ_i – границы относительной погрешности измерений, % (таблица 1).

Если полученный результат анализа ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, то производят следующую запись в журнале:

«массовая концентрация (массовая доля) кальция менее 10,0 мг/дм^3 (млн$^{-1}$, мг/кг) (более 100000 мг/дм^3 (млн$^{-1}$, мг/кг))»;

«массовая концентрация (массовая доля) магния менее 10,0 мг/дм^3 (млн$^{-1}$, мг/кг) (более 100000 мг/дм^3 (млн$^{-1}$, мг/кг))».

12 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

а) при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;

б) при проверке совместимости результатов измерений, полученных при сличительных испытаниях (при проведении аккредитации лабораторий, при проведении процедур подтверждении компетентности аккредитованных лабораторий, при арбитражных измерениях).

Для проведения проверки приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости каждая лаборатория использует пробы, оставленные на хранение (резервные пробы).

Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле

$$\frac{2 \cdot \left| X_{cp1} - X_{cp2} \right| \cdot 100}{(X_{cp1} + X_{cp2})} \leq CD_{0,95} \qquad (11)$$

где X_{cp1}, X_{cp2} - средние значения массовой концентрации (массовой доли) компонента (ионов кальция или магния), полученные в первой и второй лабораториях, мг/дм^3 (млн$^{-1}$, мг/кг);

$CD_{0,95}$ - значение критической разности, рассчитывают по формуле

$$CD_{0,95} = 2,77 \cdot 0,01 \cdot X_{cp1,2} \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)} \qquad (12)$$

где 2,77 - коэффициент критического диапазона (P=0,95, n=2) для двух определений, полученных в условиях воспроизводимости по ГОСТ Р ИСО 5725-6;

$X_{cp1,2}$ - среднее арифметическое значение массовой концентрации (массовой доли) компонента, полученное в первой и второй лабораториях, мг/дм^3 (млн$^{-1}$, мг/ кг);

σ_R - показатель воспроизводимости, % (таблица 1);

σ_r - показатель повторяемости, % (таблица 1).

Если критическая разность не превышена, то приемлемы оба результата измерений, проводимых двумя лабораториями, и в качестве окончательного результата используют их среднее арифметическое значение. Если критическая разность превышена, то выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (5.3.3).

При разногласиях руководствуются ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (5.3.4).

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности по п.6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6 и показателя правильности по п.6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

ВНИИМС

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ

119361 Москва, Озёрная ул., д. 46 E-mail:gost.e-ecolog.ru Тел. (095) 437 9419
Факс: (095) 437 5666

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 28-05

ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

Методика выполнения измерений содержания кальция, магния, общей жесткости в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях комплексонометрическим методом

Методика выполнения измерений содержания кальция, магния, общей жесткости в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях комплексонометрическим методом, разработанная НТФ "Хромос" и ОАО "Каустик", аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–96 и ГОСТ Р ИСО 5725–2002 (Части 1-6).

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований МВИ.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на обороте настоящего свидетельства.

При реализации методики в лаборатории обеспечивают контроль стабильности результатов анализа на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения промежуточной прецизионности и показателя правильности.

Дата выдачи *6 мая 2005 года*

Заместитель директора В. Н. Яншин

РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Наименование иона	Диапазон измерений содержания иона, мг/дм^3 (мг/кг)	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\delta$, % при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, % P=0,95, n=2
Кальций	От 10 до 100000 вкл.	5	2	2,5	6
Магний	От 10 до 100000 вкл.	5	2	2,5	6

Начальник сектора О. Л. Рутенберг

gost.e-ecolog.ru