ЦЕНТР ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ ВОДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Главный инженер
Центра исследования
и контроля воды
_____Г.Ф. Глущенкова
_____11_____2005 г.

МЕТОДИКА

выполнения измерений массовой концентрации хлорид-ионов
в пробах сточных вод аргентометрическим методом

ЦВ 2.07.05-01 «А»

ФР.1.31.2002.00640

Санкт-Петербург

2005

gost.e-ecolog.ru

1 Назначение и область применения

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации хлорид-ионов в пробах сточных вод титриметрическим (аргентометрическим) методом в диапазоне от 10 до 100000 мг/дм^3.

2 Характеристика погрешности измерений

Методика выполнения измерений обеспечивает с вероятностью P = 0,95 получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений массовой концентрации хлорид-ионов, мг/дм^3	Характеристика погрешности (границы интервала, в котором погрешность находится с доверительной вероятностью P = 0,95), ± δ, %
от 10 до 100000	10

Примечание–методика позволяет проводить измерения содержания хлорид-ионов до 400 мг/ дм^3 без разбавления исходной пробы воды. При массовой концентрации хлорид-ионов в пробе свыше 4000 мг/ дм^3 проводят контроль точности результатов измерений по 12.2.

3 Принцип метода измерений

Принцип метода заключается в реакции осаждения хлорид-ионов в нейтральной или слабощелочной среде (pH 6-10) титрованным раствором серебра азотнокислого в виде малорастворимого хлорида серебра. В качестве индикатора применяют раствор калия хромовокислого.

Определению мешают мутность и цветность вод. Визуально мутные и (или) цветные пробы перед определением осветляют суспензией гидроксида алюминия или обесцвечивают активированным углем по 9.2.

Фосфаты мешают определению при массовой концентрации более 25 мг/дм^3. Железо в концентрациях, превышающих 10 мг/дм^3 мешает точному установлению точки эквивалентности. Избыточное содержание железа может быть устранено в слабощелочной среде путем фильтрования пробы.

Аргентометрически вместе с хлоридами определяются бромиды и иодиды, которые в сточных водах обычно присутствуют в концентрациях, не оказывающих существенного влияния на измерение содержания хлоридов.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

4.1 Средства измерений

4.1.1 Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104-88, 2 класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

4.1.2 Колбы мерные по ГОСТ 1770-74, 2-го класса точности.

4.1.3 Цилиндры и мензурки мерные по ГОСТ 1770-74, 2-го класса точности.

4.1.4 Пипетки градуированные по ГОСТ 29227-91, 2-го класса точности.

4.1.5 Бюретки по ГОСТ 29251-91, 2-го класса точности.

4.1.6 Термометр стеклянный лабораторный по ГОСТ 28498-90 с ценой деления 1 °С и диапазоном измерений от 0 до 60 °С.

4.1.7 Государственные стандартные образцы состава водных растворов хлорид-ионов, например, ГСО 7436-98, ГСО 6687-93.

4.1.8 pH - метр любой модели с пределом допускаемой погрешности до ± 0,05 ед.pH.

4.2 Реактивы

4.3.1 Кислота серная по ГОСТ 4204-77 или стандарт- титр (фиксанал).

4.3.2 Натрия гидроксид по ГОСТ 4328-77 или стандарт- титр (фиксанал).

4.3.3 Калий хромовокислый по ГОСТ 4459-75.
4.3.4 Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277-75.
4.3.5 Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.
4.3.6 Натрий хлористый стандарт-титр (фиксанал).
4.3.7 Квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329-77.
4.3.8 Уголь активированный по ТУ 6-16-3075-88.
4.3.9 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.3 Вспомогательное оборудование и материалы

4.2.1 Сушильный шкаф электрический общелабораторного назначения.
4.2.2 Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.
4.2.3 Колбы плоскодонные конические по ГОСТ 25336-82.
4.2.4 Воронки стеклянные по ГОСТ 25336-82.
4.2.5 Штатив металлический с кольцами и лапками.
4.3.10 Фильтры обеззоленные «синяя лента».
4.3.11 Фильтровальная бумага любая.
4.3.12 Бумага индикаторная универсальная для измерения значения pH раствора.

Все реактивы должны иметь квалификацию х.ч. или ч.д.а. Допускается использование средств измерений, вспомогательного оборудования и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

5 Требования безопасности

При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76 и ГОСТ 12.4.021-75.

При работе с электроустановками должны соблюдаться требования по электробезопасности по ГОСТ 12.1.019-79.

Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности при работе с нагревательными приборами. Организация обучения работающих безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.004-90.

6 Требования к квалификации оператора

Определение содержания хлорид-ионов может выполнять лаборант - химик, имеющий среднее специальное образование, опыт работы в лаборатории анализа сточных вод, освоивший данную МВИ и подтвердивший соответствие характеристик погрешности нормативам контроля точности по разделу 12.

7 Условия выполнения измерений

При подготовке к выполнению измерений и при их проведении необходимо соблюдать условия, установленные в руководстве по эксплуатации или в паспортах средств измерений и вспомогательного оборудования. Измерения объемов воды и растворов производят при температуре окружающей среды от 15 до 25 ^{0}С.

8 Отбор проб

Общие требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592-2000. Объем пробы воды для определения должен быть не менее 0,5 дм^3. Пробы отбирают в стеклянную или пластиковую посуду. Анализ проб проводят не позднее, чем через месяц после их отбора. Пробы допускается хранить при комнатной температуре.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Приготовление растворов и реактивов

9.1.1 Раствор серной кислоты молярной концентрации $C(1/2H_2SO_4) = 0,1$ моль/дм^3 (0,1н).

Для приготовления 1 дм^3 раствора в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 наполовину заполненную дистиллированной водой помещают 2,8 см^3 концентрированной серной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой. В случае применения стандарт-титра (фиксанала) готовят согласно инструкции по применению. Срок хранения – 1 год.

9.1.2 Раствор гидроксида натрия молярной концентрации $C(NaOH) = 0,1$ моль/дм^3 (0,1 н).

Для приготовления 1 дм^3 раствора 4,0 г гидроксида натрия растворяют в дистиллированной воде, охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят до метки дистиллированной водой. В случае применения стандарт-титра (фиксанала) раствор готовят согласно инструкции по применению. Раствор хранят в полиэтиленовой емкости.

Срок хранения - 6 мес.

9.1.3 Раствор натрия хлористого молярной концентрации $C(NaCl) = 0,1$ моль/дм^3 (0,1н).

Раствор готовят из стандарт-титра (фиксанала) натрия хлористого согласно инструкции по приготовлению. Срок хранения- 6 мес.

9.1.4 Раствор серебра азотнокислого молярной концентрации $C(AgNO_3) = 0,05$ моль/дм^3.

Для приготовления 1 дм^3 раствора в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 в небольшом количестве дистиллированной воды растворяют 8,4937 г серебра азотнокислого, предварительно высушенного при 105 ^{0}С, и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в бутыли из темного стекла. Срок хранения -1 мес.

9.1.5 Установление поправочного коэффициента раствора серебра азотнокислого молярной концентрации $C(AgNO_3)=0,05$ моль/дм^3

В коническую колбу вместимостью 200 – 250 см^3 пипеткой вносят 5 см^3, (Vn, см^3), раствора натрия хлористого, приготовленного по 9.1.3, и доводят объем раствора в колбе дистиллированной водой до 100 см^3. Затем вносят 1 см^3 раствора калия хромовокислого, приготовленного по 9.1.6, и титруют раствором серебра азотнокислого, приготовленного по 9.1.4, до перехода окраски из лимонно-желтой в оранжево-желтую. Фиксируют показания бюретки (Vб, см^3).

Поправочный коэффициент (К) раствора серебра азотнокислого вычисляют по формуле:

$$K = (2 \cdot Vn)/Vб.$$

Значение поправочного коэффициента должно быть равным (1,00 ± 0,03). Поправочный коэффициент устанавливается при приготовлении свежего раствора серебра азотнокислого, но не реже 1 раза в неделю.

9.1.6 Раствор калия хромовокислого, 5 %

Для приготовления 1 дм^3 раствора в небольшом объеме дистиллированной воды растворяют 50 г калия хромовокислого и прибавляют раствор серебра азотнокислого, приготовленного по 9.1.4, до момента начала образования красного осадка. Раствор отстаивают, фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в бутыли из темного стекла. Срок хранения - 6 мес.

9.1.7 Суспензия для коагуляции

125 г алюмокалиевых квасцов растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды, нагревают до 60 ^{0}С и постепенно при постоянном перемешивании приливают 55 см^3 раствора аммиака по 4.3.5. Полученный раствор отстаивают в течение часа, сливают раствор, и осадок промывают декантацией дистиллированной водой до исчезновения в промывной воде качественной реакции на хлориды. Срок хранения - 1 год.

9.2 Устранение мешающего влияния мутности и цветности

На 100 см^3 пробы прибавляют 5 см^3 суспензии гидроксида алюминия, приготовленной по 9.1.6. Смесь встряхивают, дают отстояться несколько минут, затем фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента» и промывают осадок дистиллированной водой.

Окраску цветных растворов устраняют встряхиванием 100 см^3 пробы с 0,5 г активированного угля (препарат не должен содержать хлоридов, что устанавливается холостым опытом с дистиллированной водой). После обесцвечивания пробы ее фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента» и осадок промывают дистиллированной водой.

Разбавление пробы во время устранения мешающих влияний фиксируют и учитывают при вычислении результатов измерений по 11.1.

10 Выполнение измерений

10.1 Определяют кислотность анализируемой пробы с помощью pH-метра или универсальной индикаторной бумаги. Значение pH должно находиться в интервале от 6 до 10. Если значение pH пробы выходит за эти пределы, то проводят нейтрализацию пробы гидроксидом натрия по 9.1.2, если pH пробы меньше 6, или серной кислотой по9.1.1, если pH пробы больше 10.

10.2 В коническую колбу вместимостью 200 - 250 см^3 помещают 100 см^3 (или меньший объем, доведенный до 100 см^3 дистиллированной водой) профильтрованной пробы, прибавляют 1 см^3 калия хромовокислого по 9.1.6 и, при постоянном перемешивании, титруют раствором серебра азотнокислого до перехода лимонно-желтой окраски в оранжево-желтую. Фиксируют показания бюретки.

10.3 Разбавление пробы фиксируют и учитывают при вычислении по 11.1.

10.4 Согласно 10.2 проводят холостой опыт со 100 см^3 дистиллированной воды, используемой для разбавления пробы.

10.5 Рекомендуется титрованную холостую пробу использовать для сравнения при титровании проб.

11 Вычисление и оформление результатов измерений

11.1 Массовую концентрацию хлорид-ионов в пробе, С, мг/дм^3 вычисляют по формуле:

$$C = \frac{(Va - Vb) \cdot K \cdot Cm \cdot 35{,}45 \cdot 1000 \, Kp}{V} \qquad (1)$$

где Va - объем раствора серебра азотнокислого, израсходованного на титрование пробы, см^3;

Vb - объем раствора серебра азотнокислого, израсходованный на титрование при проведении холостого опыта, см^3;

Cm – молярная концентрация раствора серебра азотнокислого, Cm = 0,05 моль/дм^3;

K – поправочный коэффициент раствора серебра азотнокислого;

V - объем пробы, взятый для определения, см^3,(с учетом разбавления по 9.2);

35,45 - эквивалентная масса хлора;

Кр – коэффициент разбавления.

При необходимости проверки приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости (например, по требованию заказчика или в случае анализа сложных проб) получают два результата измерений массовой концентрации хлорид-ионов в пробах сточных вод по разделу 10 в условиях повторяемости. Проверяют приемлемость результатов измерений c_1 и c_2, сравнивая расхождение между ними с пределом повторяемости (r = 10 %). Если полученное значение расхождения не превышает предела повторяемости, то за результат измерений массовой концентрации хлорид-ионов в пробе сточной воды принимают среднее из двух полученных значений c_1 и c_2. В противном случае процедуру повторяют.

11.2 Оформление результатов измерений.

Результаты измерений массовой концентрации хлорид-ионов в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде:

$$C \pm \Delta,$$

где Δ - значение границы интервала, в котором абсолютная погрешность измерения массовой концентрации хлорид -ионов находится с доверительной вероятностью Р = 0,95, мг/дм^3.

Значение Δ рассчитывается по формуле:

$$\Delta = \delta \cdot C/100$$

где δ - значение границы интервала, в котором относительная погрешность измерения массовой концентрации хлорид-ионов находится с доверительной вероятностью Р=0,95, % (таблица 1).

12 Контроль качества результатов измерений

12.1 Контроль стабильности результатов измерений

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, раздел 6, используя методы контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности и контроля стабильности правильности рутинного анализа. Средство контроля готовят из ГСО состава водных растворов хлорид-ионов и дистиллированной воды и анализируют согласно разделу 10. При построении контрольных карт для расчета пределов действия и предупреждения используют значения стандартного отклонения промежуточной прецизионности при различиях по факторам «время», «оператор», «оборудование», $\sigma_{I(T,O,E)} = 5$ %.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, превышение предела действия или регулярное превышение предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе повторяют градуировку прибора, проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

Периодичность проведения контроля стабильности результатов измерений устанавливают индивидуально для каждой лаборатории в соответствии с документами по внутрилабораторному контролю качества результатов анализа.

12.2 Оперативный контроль точности результатов измерений

При внедрении методики в практику работы лаборатории проводят контроль точности результатов измерений массовой концентрации хлорид-ионов, используя метод добавок в пробы различных типов вод, анализируемых в лаборатории.

В качестве добавок используются растворы, приготовленные из ГСО, например ГСО 7436-98. Приготовление добавок осуществляется путем разбавления соответствующего ГСО в мерной колбе дистиллированной водой в соответствии с инструкцией по применению ГСО.

Величина добавки рассчитывается таким образом, чтобы полученное после введения добавки (Сд, мг/дм^3), значение массовой концентрации хлорид-ионов в пробе воды, (Ск, мг/дм^3), удовлетворяло условию:

$$Ск = (1{,}5 \div 2)\, C$$

где С - экспериментально установленное значение массовой концентрации хлорид-ионов в пробе до введения добавки, мг/дм^3.

Анализ пробы воды с добавкой производят в тех же условиях, что и исходной пробы воды.

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие:

$$|Ск - C - Сд| \le K$$

где К - норматив оперативного контроля точности, мг/дм^3,

Сд - действительное значение массовой концентрации хлорид-ионов в добавке, мг/дм^3,

Значения норматива оперативного контроля точности рассчитываются по формуле:

$$K = 0{,}84\sqrt{\Delta_1^2 + \Delta_2^2}$$

где Δ_1 и Δ_2 - значения границ интервала, в котором абсолютная погрешность измерений массовой концентрации хлорид-ионов в пробе с добавкой и в пробе без добавки находится с доверительной вероятностью Р = 0,95, мг/дм^3, (таблица 1).

Значения Δ_1 и Δ_2 рассчитываются по формулам:

$$\Delta_1 = 0{,}01 \cdot C_к \cdot \delta; \quad \Delta_2 = 0{,}01 \cdot C \cdot \delta$$

где δ - значение границы интервала, в котором относительная погрешность измерения массовой концентрации хлорид-ионов находится с доверительной вероятностью Р=0,95, % (таблица 1).

При превышении норматива оперативного контроля точности эксперимент повторяют. В случае повторного превышения норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и принимают меры для их устранения.

После внедрения МВИ в практику работы лаборатории при необходимости проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят межлабораторные сравнительные испытания с использованием данной методики для оценки стандартного отклонения воспроизводимости (см. приложение А). В случае невозможности организации межлабораторных сравнительных испытаний допускается, согласно МИ 2336-2002, оценить значение стандартного отклонения воспроизводимости, σ_R, по формуле: $\sigma_R = 1{,}2 \cdot \sigma_{I(T,O,E)}$. Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, пункт 5.3. Сопоставление альтернативных методов измерений проводят по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, раздел 8.

Приложение А

(информационное)

Результаты межлабораторных сравнительных испытаний

Оценки стандартных отклонений повторяемости и воспроизводимости

В таблице А.1 представлены данные по результатам межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ), проведенных Органом по аккредитации ЦИКВ среди аккредитованных лабораторий и обработанных в соответствии с п.7.4 ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002. Представленные данные не применимы для обобщений.

Таблица А.1

Наименование образца	Дата МСИ	p	n	y, мг/дм^3	s_r, мг/дм^3	s_r, %	s_R, мг/дм^3	s_R, %
Очищенная сточная вода	28.03.1994	6	2	48,1	1,0	2	3,2	7
Очищенная сточная вода	28.03.1994	6	2	38,1	1,2	3	2,7	7
Сточная вода	10.06.2005	7	1	54,2	-	-	1,4	3

p – количество лабораторий;

n – количество измерений, полученных в каждой лаборатории;

y – общее среднее значение массовой концентрации хлорид-ионов в образце;

s_r – оценка стандартного отклонения повторяемости результатов измерений;

s_R – оценка стандартного отклонения воспроизводимости результатов измерений.

Центр Исследования и Контроля Воды
аккредитован в Системе аккредитации аналитических лабораторий (центров)
Госстандарта России, № Госреестра РОСС RU.0001.510045
Метрологическая служба аккредитована на право аттестации методик выполнения измерений и проведения метрологической экспертизы документов, в том числе применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора,
№ Госреестра 01.00031-97

199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9
Факс (812) 323 -04-79

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 070073

о метрологической аттестации
методики выполнения измерений массовой концентрации хлорид-ионов
в пробах сточных вод аргентометрическим методом
ЦВ 2.07.05-01 "А"

Методика выполнения измерений массовой концентрации хлорид-ионов в пробах сточных вод аргентометрическим методом (ЦВ 2.07.05-01 "А"),

разработанная Центром исследования и контроля воды,

регламентированная в документе: "Методика выполнения измерений массовой концентрации хлорид-ионов в пробах сточных вод аргентометрическим методом (ЦВ 2.07.05–01 "А")"

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований МВИ, метрологической экспертизы материалов по ее разработке и данным внутрилабораторного контроля, полученным в 1999 - 2000 годах.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

Диапазон измерений массовой концентрации хлорид-ионов, мг/дм^3	Характеристика погрешности (границы интервала, в котором погрешность находится с доверительной вероятностью P = 0,95), ± δ, %
от 10 до 100000	10

Дата выдачи свидетельства 8 июля 2002 года

Директор Н.П. Ушаков

gost.e-ecolog.ru