ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ (РОСГИДРОМЕТ)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.401-2006

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СУЛЬФАТОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С НИТРАТОМ СВИНЦА

Ростов-на-Дону
2006

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ «Гидрохимический институт»

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук, И.А.Рязанцева.

3 СОГЛАСОВАН с Начальником УМЗА и ГУ «ЦКБ ГМП» Росгидромета

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 25 сентября 2006 г.

5 АТТЕСТОВАН ГУ «Гидрохимический институт», свидетельство об аттестации № 53.24-2006 от 28.02.2006 г..

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ ЦКБ ГМП за номером РД 52.24.401-2006 от

7 ВЗАМЕН РД 52.24.401-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфатов в водах титриметрическим методом с солью свинца»

Введение

Сульфат-ионы являются важнейшим компонентом химического состава поверхностных и подземных вод. В маломинерализованных водах сульфаты находятся преимущественно в ионной форме. При увеличении минерализации они склонны к образованию ассоциированных нейтральных ионных пар типа $CaSO_4$, $MgSO_4$.

В поверхностные воды сульфаты поступают главным образом за счет процессов химического выветривания и растворения серосодержащих минералов, в основном гипса и ангидрита, а также окисления сульфидных минералов и серы. Значительные количества сульфатов поступают в водные объекты в процессе отмирания организмов и окисления веществ растительного и животного происхождения, а также с промышленными и бытовыми сточными водами.

Содержание сульфатов в незагрязненных речных водах и водах пресных озер зависит от их географического расположения и обычно находится в пределах от 5 до 500 мг/дм^3, в дождевых водах - от 1 до 10 мг/дм^3. В подземных водах содержание сульфатов нередко достигает значительно более высоких величин. В целом же оно ограничивается сравнительно малой растворимостью сульфата кальция (произведение растворимости $6{,}1\ 10^{-5}$). Внутригодовые изменения концентрации сульфатов в поверхностных водах суши связаны, в основном, с особенностями гидрологического режима водного объекта.

Повышенное содержание сульфатов ухудшает органолептические свойства воды. Жесткие требования в отношении концентрации сульфатов предъявляются и к воде, питающей паросиловые установки, поскольку в присутствии кальция сульфаты образуют прочную накипь.

Предельно-допустимые концентрации (ПДК) сульфатов для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 500 мг/дм^3, рыбохозяйственного назначения - 100 мг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СУЛЬФАТОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С НИТРАТОМ СВИНЦА

Дата введения 2006-10-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации сульфатов в пробах поверхностных вод суши, подземных и очищенных сточных вод в диапазоне от 30 до 300 мг/дм^3 титриметрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией сульфатов, превышающей 300 мг/дм^3, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

1 2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ поверхностных вод суши, подземных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4, А.3 и А.4.

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Диапазон измерений массовой концентрации сульфатов X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 30 до 300 включ.	1+0,010 X	2+0,036 X	1+0,026 X	4+0,074 X

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией сульфатов свыше 300 мг/дм^3 после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ - погрешность измерения концентрации сульфатов в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения сульфатов титриметрическим методом с нитратом свинца 10 мг/дм^3.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:
- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

4.1.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

4.1.2 Весы для статического взвешивания обычного (III) класса точности по ГОСТ 29329-92 с пределом взвешивания 200 г.

4.1.3 Государственный стандартный образец состава раствора сульфат-ионов ГСО 7480-98 (далее – ГСО).

4.1.4 Термометр по ГОСТ 29224-91 с ценой деления не более 1 °С и диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С.

4.1.5 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см^3 - 1 шт.

200 $см^3$ - 1 шт.
500 $см^3$ - 2 шт.

4.1.6 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 $см^3$ - 2 шт.
10 $см^3$ - 2 шт.

4.1.7 Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ - 2 шт.
2 $см^3$ - 2 шт.
5 $см^3$ - 1 шт.
10 $см^3$ - 1 шт.

4.1.8 Бюретка 2 класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью 5 $см^3$ - 1 шт.

4.1.9 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ - 1 шт.
50 $см^3$ - 2 шт.
100 $см^3$ - 2 шт.
250 $см^3$ - 1 шт.
500 $см^3$ - 1 шт.
1000 $см^3$ - 1 шт.

4.1.10 Пробирки конические (исполнения 1) по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 $см^3$ - 2 шт.

4.1.11 Колбы Кн исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 $см^3$ - 6 шт.
250 $см^3$ - 6 шт.
500 $см^3$ - 1 шт.

4.1.12 Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью:
100 $см^3$ - 2 шт.
250 $см^3$ - 1 шт.
600 $см^3$ - 1 шт.
1000 $см^3$ - 2 шт.

4.1.13 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром:
56 мм - 4 шт.
75 мм - 4 шт.

4.1.14 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10, СН-45/13 по ГОСТ 25336-82.

4.1.15 Ступка с пестиком № 1, 2 по ГОСТ 9147-80.

4.1.16 Воронка фильтрующая ВФ исполнения 1 с пористой пластиной ПОР 160 или 250 диаметром 60-90 мм (или воронка Бюхнера № 2, 3 по ГОСТ 9147-80).

4.1.17 Капельница исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 $см^3$.

4.1.18 Часовое стекло

4.1.19 Промывалка.

4.1.20 Склянка широкогорлая темного стекла вместимостью 50 $см^3$ с плотно закрывающейся пробкой.

4.1.21 Склянки для хранения проб и растворов вместимостью 100 $см^3$, 250 $см^3$, 500 $см^3$, 1000 $см^3$ с притертыми или пластиковыми пробками.

4.1.22 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов с завинчивающимися пробками вместимостью 100 $см^3$, 250 $см^3$, 500 $см^3$, 1000 $см^3$.

4.1.23 Шпатели.

4.1.24 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

4.1.25 Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

4.1.26 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.27 Холодильник бытовой.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

4.2.1 Калий сернокислый (сульфат калия) по ГОСТ 4145-74, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Свинец азотнокислый (нитрат свинца) по ГОСТ 4236, ч.д.а.

4.2.3 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

4.2.4 Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 4461-77, х.ч.

4.2.4 Дитизон по ТУ 6-09-07-1684-89, ч.

4.2.5 Бензойная кислота по ГОСТ 10521-78, ч.д.а

4.2.6 Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87 или ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

4.2.7 Катионит сильнокислотный КУ-2 по ГОСТ 20298-74 или другой, равноценный по характеристикам.

4.2.8 Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, ч.д.а.

4.2.9 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

4.2.10 Алюмокалиевые квасцы по ГОСТ 4329-77, ч.д.а. и аммиак водный по ГОСТ 3760-79, ч.д.а., или уголь активный.

4.2.11 Метиловый оранжевый, индикатор, ч.д.а.

4.2.12 Универсальная индикаторная бумага (pH 1-10) по ТУ 6-09-1181-76.

4.2.13 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.14 Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента" и "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

4.2.15 Фильтры мембранные "Владипор МФАС-ОС-2", 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерения

Выполнение измерений массовой концентрации сульфатов титриметрическим методом основано на образовании труднорастворимого сульфата свинца при прибавлении раствора нитрата свинца к анализируемой воде. После практически полного осаждения сульфатов избыток ионов свинца реагирует с индикатором (дитизоном) с образованием комплексного соединения. При этом окраска раствора изменяется из сине-зеленой в красно-фиолетовую.

Для уменьшения растворимости осадка сульфата свинца титрование проводят в водно-спиртовой или водно-ацетоновой среде.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации сульфатов в пробах поверхностных вод суши, подземных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3, 4 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных ПДК в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием или без профессионального образования, но имеющие стаж работы в лаборатории не менее года, освоившие методику.

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха (22±5) °С ;
- атмосферное давление 84,0-106,7 кПа (630-800) мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока (50±1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

Отбор и хранение проб производят в соответствии с ГОСТ

17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. При необходимости пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, промытый дистиллированной водой. Допустимо использование промытых дистиллированной водой бумажных фильтров "синяя лента". При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата следует отбросить. Объем отбираемой пробы не менее 100 $см^3$.

Пробы хранят в полипропиленовой (полиэтиленовой) или стеклянной посуде при температуре от 3 °С до 5 °С. Анализ проб очищенных сточных и загрязненных природных вод рекомендуется выполнять не позднее 7 дней после отбора. Если в воде присутствуют значительные количества других соединений минеральной или органической серы, определение необходимо выполнять не позднее суток после отбора проб.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор нитрата свинца , 0,02 моль/$дм^3$ количества вещества эквивалента (далее - КВЭ)

В 450 $см^3$ дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$ растворяют 1,66 г нитрата свинца. Доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Хранят в темной плотно закрытой склянке не более 6 мес.

Точную молярную концентрацию раствора устанавливают титрованием аттестованного раствора сульфатов не реже 1 раза в месяц.

10.1.2 Аттестованный раствор сульфатов с массовой концентрацией 250 мг/$дм^3$

Аттестованный раствор готовят из ГСО с массовой концентрацией сульфат-ионов 10,0 мг/$см^3$.

Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают 5,0 $см^3$ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой и переносят в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$. Добавляют 0,15-0,20 $см^3$ раствора азотной кислоты,

0,1 моль/дм^3, доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Величина pH полученного раствора по универсальной индикаторной бумаге должна быть около 4. Массовая концентрация сульфатов в полученном растворе составляет 250 мг/см^3.

Если концентрация сульфат-ионов в ГСО не равна точно 10,0 мг/см^3, рассчитывают массовую концентрацию сульфатов в аттестованном растворе соответственно концентрации конкретного экземпляра ГСО.

Раствор сульфатов с массовой концентрацией 250 мг/см^3 хранят в плотно закрытой посуде не более 6 мес.

При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор сульфатов, приготовленный из сульфата калия. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении А.

10.1.3 Приготовление индикатора

В фарфоровой ступке растирают 0,1 г дитизона с 5 г бензойной кислоты. Хранят в темной, плотно закрытой склянке.

10.1.4 Раствор метилового оранжевого, 0,05 %-ный

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

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

В 200 см^3 дистиллированной воды растворяют 1,4 см^3 концентрированной азотной кислоты. Раствор устойчив.

10.1.5 Раствор соляной кислоты, 4 моль/дм^3

В 330 см^3 дистиллированной воды 170 см^3 концентрированной соляной кислоты растворяют. Раствор устойчив.

10.1.6 Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм^3

В 920 см^3 дистиллированной воды растворяют 84 см^3 концентрированной соляной кислоты. Раствор устойчив.

10.1.7 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм^3

В 1 дм^3 дистиллированной воды растворяют 40 г гидроксида натрия. При хранении в полиэтиленовой посуде раствор устойчив.

10.1.8 Раствор гидроксида натрия, 0,1 моль/дм^3

В 500 см^3 дистиллированной воды растворяют 2 г гидроксида на

трия. При хранении в полиэтиленовой посуде раствор устойчив.

10.1.9 Подготовка катионита в H^+-форме

Подготовка и регенерация катионита приведены в приложении Б.

10.1.10 Раствор хлорида бария, 5 %-ный

В 90 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 6 г хлорида бария ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$), добавляют 10 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Раствор устойчив.

10.1.11 Суспензия гидроксида алюминия

В 500 $см^3$ дистиллированной воды в стакане вместимостью 1 $дм^3$ растворяют 63 г алюмокалиевых квасцов ($KAl(SO_4)_2\,12H_20$), нагревают раствор до 60 ^{0}С и при постоянном перемешивании медленно прибавляют 28 $см^3$ аммиака водного. Дают смеси отстояться в течение 1 ч, а затем промывают несколько раз дистиллированной водой, декантируя жидкость над осадком. Последняя промывная вода не должна давать положительной реакции на сульфаты (проба с 5 %-ным раствором хлорида бария).

10.1.12 Активный уголь

Подготовка к работе и регенерация активного угля описаны в приложении В.

10.2 Установление точной молярной концентрации раствора нитрата свинца

В коническую колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят пипеткой с одной отметкой 10,0 $см^3$ аттестованного раствора сульфатов с массовой концентрацией 250 мг/$дм^3$, добавляют 30 $см^3$ этилового спирта (при отсутствии спирта – ацетон) и индикатор в таком количестве, чтобы раствор приобрел сине-зеленый цвет. Пробу титруют раствором нитрата свинца при постоянном перемешивании до перехода окраски в красно-фиолетовую, не исчезающую при стоянии. Вблизи конечной точки титрования (титруемый раствор становится синевато-фиолетовым) раствор нитрата свинца следует прибавлять по одной капле, интенсивно встряхивая титруемую пробу, до тех пор пока перестанет возвращаться синеватая окраска раствора. Повторяют титрование и, при отсутствии расхождения в объемах нитрата свинца более 0,05 $см^3$, за результат титрования принимают среднее арифметиче

ское. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на 0,05 $см^3$. Точную концентрацию раствора нитрата свинца рассчитывают по формуле

$$M = \frac{C \ V}{Э \ 1000 \ V_1}, \qquad (1)$$

где М - молярная концентрация раствора нитрата свинца, моль/$дм^3$ КВЭ;

С - массовая концентрация аттестованного раствора сульфатов, мг/$дм^3$;

V - объем аттестованного раствора сульфатов, $см^3$;

Э - масса моля КВЭ сульфат-иона, г/моль (Э = 48,03);

V_1- объем раствора нитрата свинца, израсходованного на титрование раствора сульфатов, $см^3$.

11 Выполнение измерений

Выполнению измерений массовой концентрации сульфатов мешают катионы металлов, реагирующие с дитизоном. Для их удаления пробу следует предварительно обработать катионитом. Катионит в H^+-форме (см. приложение Б) непосредственно перед выполнением измерений отфильтровывают на воронке через неплотный бумажный фильтр. В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают 5-10 г влажного катионита (в зависимости от величины жесткости анализируемой воды) и ополаскивают 20-25 $см^3$ анализируемой воды. Затем вносят в колбу с катионитом от 50 до 70 $см^3$ анализируемой воды и выдерживают в течение 10 мин, периодически встряхивая колбу. Дают катиониту осесть, затем отбирают пипеткой с одной отметкой 10 $см^3$ воды и помещают ее в коническую колбу вместимостью 100 $см^3$. Дают катиониту осесть, затем отбирают пипеткой с одной отметкой 10 $см^3$ воды и помещают ее в стакан вместимостью 50 $см^3$. Добавляют 1 каплю раствора метилового оранжевого. Если раствор приобретает красную окраску (pH менее 3), градуированной пипеткой вместимостью 1 $см^3$ добавляют по одной капле раствор гидроксида

натрия,
0,1 моль/дм^3, до перехода окраски в желтовато-оранжевую (pH около 4). Отмечают количество добавленного раствора гидроксида натрия. Вновь отбирают пипеткой 10,0 см^3 катионированной воды, помещают ее в коническую колбу вместимостью 100 см^3 и добавляют столько же раствора гидроксида натрия, сколько добавляли к предыдущей аликвоте. Приливают 30 см^3 этилового спирта (или ацетона) и индикатор в таком количестве, чтобы раствор приобрел сине-зеленый цвет.

Пробу титруют раствором нитрата свинца при постоянном перемешивании до перехода окраски в красно-фиолетовую. Вблизи конечной точки титрования (титруемый раствор становится синевато-фиолетовым) раствор нитрата свинца следует прибавлять по одной капле, интенсивно встряхивая титруемую пробу, до тех пор пока перестанет возвращаться синеватая окраска раствора. Титрование повторяют и, если расхождение между параллельными титрованиями не превышает предела повторяемости (см. 13.2), за результат принимают их среднее значение. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

Если массовая концентрация сульфатов в анализируемой пробе воды превышает 300 мг/дм^3, для титрования берут аликвоту катионированной пробы от 1 см^3 до 5 см^3 и разбавляют её дистиллированной водой до 10 см^3. Аликвоту следует выбирать таким образом, чтобы в ней содержалось не менее 1,5 мг сульфатов.

Если окраска анализируемой воды затрудняет установление конечной точки титрования, устранить ее можно одним из следующих способов:

а) анализируемую воду медленно пропускают через колонку с активным углем, при этом первые 30-40 см^3 воды, прошедшей через колонку, следует отбросить;

б) в коническую колбу вместимостью 250 см^3 помещают 100 см^3 анализируемой воды, приливают 3 см^3 суспензии гидроксида алюминия и встряхивают до обесцвечивания жидкости. Дают пробе отстояться несколько минут и фильтруют через бумажный фильтр "белая

лента", промытый дистиллированной водой. Первую порцию (20-25 $см^3$) фильтрата следует отбросить.

Устранение окраски проводится до катионирования.

Выполнению измерений массовой концентрации сульфатов не мешает присутствие фосфатов до 5 $мг/дм^3$.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Массовую концентрацию сульфатов в анализируемой пробе воды X, $мг/дм^3$, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{Э \cdot V_1 \cdot M \cdot 1000}{V_2}, \qquad (2)$$

где Э - масса моля КВЭ сульфат-иона, г/моль (Э = 48,03);

V_1 - объем раствора нитрата свинца, израсходованного на титрование анализируемой пробы, $см^3$;

M - молярная концентрация раствора нитрата свинца, $моль/дм^3$ КВЭ;

V_2 - объем аликвоты пробы воды, взятый для титрования, $см^3$.

Если для устранения окраски пробы использовали суспензию гидроксида алюминия, то в полученный результат следует ввести поправку на разбавление - умножить результат на коэффициент 1,03.

12.2 Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta, \ мг/дм^3 \ (P = 0{,}95), \qquad (3)$$

где $\bar{X}$ - среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2{,}77 \cdot \sigma_r$). Значения σ_r приведены в таблице 1. При превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 13.2;

$\pm\Delta$ - границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации сульфатов (таблица 1).

Численные значения результата измерений должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности. Последние не должны содержать более двух значащих цифр.

12.3 Допустимо представлять результат в виде:

$$\overline{X}\pm\Delta_л \quad (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \quad (4)$$

где $\pm\Delta_л$ - границы характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений.

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 измерений.

12.4 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения из

мерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

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

13.1.2 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют измерения в соответствии с разделом 11.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (5)$$

где X_1, X_2 – результаты параллельных измерений массовой концентрации сульфатов в пробе воды, мг/дм^3.

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \quad (6)$$

где σ_r – показатель повторяемости, мг/дм^3 (таблица 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п. \quad (7)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (7) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным $3{,}6 \cdot \sigma_r$. В случае повторного превышения предела повторяемости, поступают в соответствии с разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы

13.3.1 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с *использованием метода добавок совместно с методом разбавления* пробы проводят, если массовая концентрация сульфатов в рабочей пробе превышает 60 мг/дм^3. В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно 13.4.

13.3.2 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

13.3.3 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = \bar{X}'' + (\eta - 1) \cdot \bar{X}' - \bar{X} - C_д, \qquad (8)$$

где $\bar{X}''$ - результат контрольного измерения массовой концентрации сульфатов в пробе, разбавленной в η раз, с известной добавкой, мг/дм^3;

$\bar{X}'$ - результат контрольного измерения массовой концентрации сульфатов в пробе , разбавленной в η раз, мг/дм^3;

$\bar{X}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации сульфатов

в рабочей пробе, мг/дм^3;

$C_д$ - концентрация добавки, мг/дм^3.

13.3.4 Норматив контроля К, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л1}^2 + (\eta - 1)^2 \Delta_{л2}^2 + \Delta_{л1}^2} \quad , \qquad (9)$$

где $\Delta_{лХ}$($\Delta_{1Х}$, $\Delta_{1Х}$) – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации сульфатов в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), мг/дм^3;

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{л1}$ =0,84·Δ_1 и $\Delta_{л1}$ =0,84·Δ_1 .

13.2.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$| K_к | \leq K , \qquad (10)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.4.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля К

13.4.2 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = \overline{X'} - \overline{X} - C, \quad (11)$$

где $\overline{X'}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации сульфатов в пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

$\overline{X}$ – результат измерения массовой концентрации сульфатов в рабочей пробе, мг/дм^3;

С – величина добавки , мг/дм^3.

13.4.3 Норматив контроля погрешности К, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{(\Delta_{лX'})^2 + (\Delta_{лX})^2}, \quad (12)$$

где $\Delta_{лX'}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации сульфатов в пробе с добавкой, мг/дм^3;

$\Delta_{лX}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации сульфатов в рабочей пробе, мг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лX'} = 0{,}84 \cdot \Delta_{X'}$ и $\Delta_{лX} = 0{,}84 \cdot \Delta_X$

13.4.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| К_к | \leq К, \quad (13)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (13) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (13), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R. \qquad (14)$$

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6 или МИ 2881.

Примечание – Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Приложение А
(рекомендуемое)

Методика
приготовления аттестованного раствора
сульфатов АР1-SO_4^{2-}
для установления молярной концентрации раствора нитрата свинца и контроля точности результатов измерений массовой концентрации сульфатов в водах титриметрическим методом

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора сульфатов, предназначенного для установления молярной концентрации растворов нитрата свинца и контроля точности результатов измерений массовой концентрации сульфатов в поверхностных водах суши, подземных и очищенных сточных водах титриметрическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

А.2.1 Аттестованное значение массовой концентрации сульфатов в аттестованном растворе АР1-SO_4^{2-} составляет 250 мг/дм^3.

А.2.2 Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации сульфатов в аттестованном растворе АР2-SO_4^{2-} с вероятностью 0,95 равны ± 2,5 мг/дм^3.

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

А.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

А.3.2 Колба мерная 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 500 см^3.

А.3.3 Пипетка градуированная 2 класса точности исполнения 1 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 2 см^3.

А.3.4 Цилиндр мерный исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 $см^3$.

А.3.5 Стакан В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 $см^3$.

А.3.6 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ 19/9 по ГОСТ 25336-82.

А.3.7 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

А.3.8 Шпатель.

А.3.9 Промывалка.

А 3.10 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82 с безводным хлоридом кальция.

А.3.11 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

А.3.12 Универсальная индикаторная бумага (pH 1-10) по ТУ 6-09-1181-76.

А.4 Исходные компоненты аттестованного раствора

А.4.1 Калий сернокислый (сульфат калия) по ГОСТ 4145-74, х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,0 %.

А.4.2 Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 4461-77, х.ч.

А.4.3 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

А.5 Процедура приготовления аттестованного раствора сульфат-ионов

Для приготовления аттестованного раствора сульфатов взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,227 г K_2SO_4, предварительно высушенного в сушильном шкафу при 105 °С в течение 1ч и охлажденного в эксикаторе до комнатной температуры. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют примерно в 400 $см^3$ дистиллированной воде, добавляют 0,7-0,9 $см^3$ раствора азотной кислоты, 0,1 моль/$дм^3$, и перемешивают. По универсальной индикаторной бумаге pH полученного раствора должен быть около 4. Доводят объём раствора в колбе до метки дистиллированной водой и вновь перемешивают. Переносят раствор в склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой

пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию сульфатов 250 мг/дм^3.

Для приготовления раствора азотной кислоты, 0,1 моль/дм^3, растворяют 1,4 см^3 концентрированной азотной кислоты в 200 см^3 дистиллированной воды.

А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР1-SO_4^{2-}

Аттестованное значение массовой концентрации сульфатов С, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{1000 \cdot m \cdot 96{,}06 \cdot 1000}{V \cdot 174{,}25}, \qquad (А.1)$$

где m – масса навески сульфата калия, г;

96,06 и 174,25 - молярная масса сульфат-иона и сульфата калия соответственно, г/моль;

V вместимость мерной колбы, см^3.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-SO_4^{2-} Δ, мг/дм^3, выполняют по формуле

$$\Delta = C \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \qquad (А.2)$$

где С – приписанное раствору значение массовой концентрации сульфатов, мг/дм^3;

Δ_μ - предельное значение возможного отклонения массовой доли основного

вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества (K_2SO_4) в реактиве, припи

санная реактиву квалификации «х.ч.», %;

Δ_m - предельная возможная погрешность взвешивания, равная 0,0002 г;

m - масса навески сульфата калия, г;

Δ_V - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, $см^3$;

V - вместимость мерной колбы, $см^3$.

Значение погрешности приготовления аттестованного раствора равно:

$$\Delta = 250 \sqrt{(\frac{1,0}{100})^2 + (\frac{0,0002}{0,227})^2 + (\frac{0,40}{500})^2} = 2,5 \text{ мг/дм}^3 .$$

А.7 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

А.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованный раствор может готовить инженер или лаборант со средним специальным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 мес.

А.9 Требования к маркировке

На склянку с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации сульфатов, погрешности ее установления и даты приготовления.

А.10 Условия хранения

Аттестованный раствор следует хранить в стеклянной склянке с притертой стеклянной или пластиковой пробкой при комнатной температуре не более 6 мес.

Приложение Б
(обязательное)

Подготовка и регенерация катионита в H^+-форме

Замачивают 80-100 г свежего, не использовавшегося ранее катионита на 1-2 сут в насыщенном растворе хлорида натрия (70 г хлорида натрия растворяют в 200 $см^3$ дистиллированной воды). Затем сливают раствор хлорида натрия, промывают катионит 2-3 раза дистиллированной водой декантацией и на сутки заливают его раствором соляной кислоты 4 моль/$дм^3$. Окрасившийся раствор соляной кислоты сливают, и снова повторяют обработку катионита этим же раствором соляной кислоты до тех пор, пока он перестанет окрашиваться в желтый цвет.

Промывают катионит 2-3 раза дистиллированной водой, помещают его в фильтрующую воронку с пористой пластиной (или в воронку Бюхнера), соединенную с колбой Бунзена, и последовательно промывают раствором гидроксида натрия 1 моль/$дм^3$, дистиллированной водой, раствором соляной кислоты 1 моль/$дм^3$, и снова водой. Объем жидкости при каждой обработке должен составлять около 100 $см^3$. Промывание катионита дистиллированной водой осуществляют под небольшим разрежением.

Проводят 8-10 циклов обработки катионита. После последней обработки кислотой катионит отмывают дистиллированной водой до pH 6 по универсальной индикаторной бумаге. Хранят катионит под слоем дистиллированной воды в герметично закрытой склянке.

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

Катионит (как сухой, так и влажный) со временем стареет и теряет ионообменные свойства. Для проверки пригодности катионита гото

вят раствор хлорида натрия с молярной концентрацией 0,010 моль/ дм^3, для чего взвешивают 0,0585 г хлорида натрия и растворяют его в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 см^3. Две порции влажного катионита в H^+-форме массой около 10 г помещают в две конические колбы вместимостью 250 см^3, одну ополаскивают 20-30 см дистиллированной воды, другую таким же объемом раствора хлорида натрия 0,010 моль/ дм^3, затем в каждую колбу помещают соответственно 60-70 см^3 дистиллированной воды и раствора хлорида натрия и выдерживают в течение 15 мин, периодически встряхивая колбы. После этого измеряют pH катионированной воды в обеих колбах с помощью pH-метра или универсальной индикаторной бумаги. За счет замещения ионов натрия в растворе на ионы водорода при выдерживании раствора хлорида натрия с катионитом, pH раствора понижается по сравнению с катионированной дистиллированной водой. Если качество катионита удовлетворительное, разница в величине pH должна составлять около 3 единиц.

Приложение В
(обязательное)

Подготовка активного угля

Порцию активного угля, достаточную для заполнения колонки, помещают в термостойкую коническую колбу вместимостью 500 $см^3$, добавляют 100-150 $см^3$ раствора соляной кислоты 4 моль/$дм^3$ и кипятят 2-3 ч, накрыв колбу часовым стеклом. Если раствор кислоты окрашивается, повторяют операцию до тех пор, пока он не останется бесцветным. Уголь отмывают дистиллированной водой до значения pH, соответствующего pH дистиллированной 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 по универсальной индикаторной бумаге. Хранят в склянке с дистиллированной водой.

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

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (8632) 22-44-70
Телефон (8632) 22-66-68
E-mail ghi@aaanet.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 53.24-2006

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации сульфатов в водах титриметрическим методом с нитратом свинца,*
разработанная ГУ *«Гидрохимический институт» (ГУ ГХИ)*
и регламентированная *РД 52 24 401-2006*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 с изменениями 2002 г.

Аттестация осуществлена по результатам *экспериментальных исследований*

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

1 Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Диапазон измерений массовой концентрации сульфатов X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 30 до 300 включ.	1+0,010 X	2+0,036 X	1+0,026 X	4+0,074 X

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при

доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации сульфатов X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, при вероятности P=0,95) R, мг/дм^3
От 30 до 300 включ.	3+0,03 X	6+0,10 X

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры),
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности)

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.401-2006.

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

Дата выдачи свидетельства 28 февраля 2006 г.

Главный метролог ГУ ГХИ Л.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru