ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
(РОСГИДРОМЕТ)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.24.395-
2007

ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ТРИЛОНОМ Б

Ростов-на-Дону
2007

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ «Гидрохимический институт»

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В.Боева, канд. хим. наук, Т.С. Евдокимова

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА и НПО «Тайфун» Росгидромета

4 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Заместителем Руководителя Росгидромета

5 АТТЕСТОВАН ГУ «Гидрохимический институт» свидетельство об аттестации № 47.24-2007 от 10.01 2007

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.395-2007 06 08.2007 г.

7 ВЗАМЕН РД 52.24.395-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений жесткости воды титриметическим методом с трилоном Б»

Введение

Жесткость - свойство воды, обусловленное присутствием в ней растворенных солей щелочно-земельных металлов (преимущественно кальция и магния). Различают жесткость кальциевую и магниевую, связанную с присутствием в воде соответственно ионов кальция и магния. Суммарное содержание ионов этих металлов в воде называется общей жесткостью.

Общая жёсткость подразделяется на карбонатную, обусловленную присутствием в воде гидрокарбонатов и карбонатов кальция и магния, и некарбонатную, обусловленную наличием кальциевых и магниевых солей сильных кислот.

Карбонатную жёсткость также называют временной (устранимой), а некарбонатную - постоянной. Гидрокарбонаты кальция и магния при длительном кипячении воды разлагаются с выделением диоксида углерода и выпадающих в осадок карбонатов кальция и магния (при дальнейшем кипячении карбонат магния гидролизуется с образованием гидроксида); жесткость воды при этом уменьшается:

$$Ca(HCO_3)_2 = CO_2\uparrow + CaCO_3\downarrow + H_2O;$$
$$Mg(HCO_3)_2 = CO_2\uparrow + MgCO_3\downarrow + H_2O;$$
$$MgCO_3 + H_2O = Mg(OH)_2\downarrow + CO_2\uparrow.$$

Жесткость, оставшаяся после кипячения воды в течение определенного времени, достаточного для полного разложения гидрокарбонатов и удаления диоксида углерода (обычно 1-1,5 ч), называется постоянной жесткостью. Постоянная жесткость является важной характеристикой качества воды, используемой для технических целей. Она преимущественно зависит от содержания ионов кальция и магния, которые после кипячения уравновешиваются сульфатами и хлоридами. Эту часть постоянной жесткости, называемую также остаточной жесткостью, можно найти по разности между общей жесткостью и концентрацией гидрокарбонатов, выраженной в миллимолях на кубический дециметр. Однако кроме остаточной жесткости в воде после кипячения остается небольшое количество ионов кальция и магния, обусловленное растворимостью карбоната кальция и гидроксида магния. Эта часть постоянной жесткости называется неустранимой жесткостью. Поскольку растворимость карбоната кальция и гидроксида магния в присутствии

ионов кальция и магния в растворе весьма незначительна, обычно некарбонатную (остаточную) жесткость отождествляют с постоянной жесткостью. Способ расчета постоянной жесткости и составляющих ее остаточной и неустранимой жесткости на основе результатов определения компонентов солевого состава воды приведен «Руководстве по химическому анализу вод суши». Л.: Гидрометеоиздат. 1973.

Жесткость воды в настоящее время выражают в миллимолях количества вещества эквивалентов (КВЭ) Ca^{2+} и Mg^{2+}, содержащихся в 1 $дм^3$ воды – ммоль/$дм^3$ КВЭ (ранее эту единицу обозначали мг-экв/л или мг-экв/$дм^3$). Миллимоль КВЭ Ca^{2+} и Mg^{2+} равны соответственно 20,04 мг/ммоль и 12,15 мг/ммоль.

В естественных условиях ионы кальция и магния поступают в воду в результате взаимодействия растворенного диоксида углерода с карбонатными минералами и при других процессах растворения и химического выветривания горных пород. Источником этих ионов являются также микробиальные процессы, протекающие в почвах на площади водосбора, в донных отложениях, а также сточные воды различных предприятий: силикатной, металлургической, стекольной, химической промышленности, стоки с сельскохозяйственных угодий.

Общая жесткость поверхностных вод колеблется в основном от единиц до десятков миллимолей КВЭ в кубическом дециметре, причем карбонатная жесткость часто составляет 70-80 % от общей жесткости Она подвержена заметным сезонным колебаниям, достигая обычно наибольшего значения в конце зимы и наименьшего в период паводка. Жесткость подземных вод более постоянна.

Вода с жесткостью менее 4 ммоль/$дм^3$ КВЭ характеризуется как мягкая; от 4 до 8 ммоль/$дм^3$ КВЭ - средней жесткости; от 8 до 12 ммоль/$дм^3$ КВЭ - жесткая; более 12 ммоль/$дм^3$ КВЭ - очень жесткая.

Обычно преобладает (иногда в несколько раз) жесткость. обусловленная ионами кальция, однако в отдельных случаях, магниевая жесткость может достигать 50-60 % общей жесткости и более (часто магниевая жесткость превосходит кальциевую в морских и океанических водах, либо в поверхностных водах суши с высоким содержанием сульфат-ионов).

Высокая жесткость оказывает отрицательное влияние на свойства воды используемой в промышленности и для хозяйственно-бытовых целей. Жесткие требования в отношении величины жесткости предъявляются к воде, питающей паросиловые установки, поскольку в при-

сутствии сульфатов и карбонатов кальций и магний образуют прочную накипь, уменьшающую теплопроводность металла и приводящую к перерасходу топлива и перегреву котлов. Для устранения жесткости применяют различные способы – осаждение труднорастворимых солей кальция и магния химическим или термическим путем, умягчение с помощью ионитов.

Высокая жесткость, особенно, обусловленная превышением солей магния, ухудшает органолептические свойства воды, придавая ей горьковатый вкус и оказывая отрицательное воздействие на органы пищеварения. Предельно допустимая величина жесткости в питьевых водах 7 ммоль/дм^3 КВЭ, но в некоторых случаях допускается использовать для питьевых целей воду с жесткостью 10 ммоль/дм^3 КВЭ.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ТРИЛОНОМ Б

Дата введения 2007-09-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) общей и некарбонатной жесткости в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,060 до 13,00 ммоль/дм^3 КВЭ (далее - ммоль/дм^3) титриметрическим методом с трилоном Б.

При анализе проб воды с величиной жесткости, превышающей 13,00 ммоль/дм^3, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных 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

РД 52.24.403-2007. Массовая концентрация кальция в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с трилоном Б

Примечание - Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4, В.3 и В.4.

3 Приписанные характеристики погрешности измерений

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

Диапазон значений измеряемой жесткости, X, ммоль/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, ммоль/дм^3	Показатель воспроизводимости (средне квадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, ммоль/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta_c$, ммоль/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, ммоль/дм^3
От 0.060 до 2,000 включ.	0,004 + 0,0045 X	0,011 + 0,023·X	0,019 + 0,017·X	0,037+0,040 X
Св. 2,00 до 13,00 включ.	0,0045 X	0,035·X	0,017·X	-0,05+0,073 X

При выполнении измерений в пробах при значениях жесткости свыше 13,0 ммоль/дм^3 после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$ где Δ - погрешность измерения величины жесткости в разбавленной пробе; η - степень разбавления.

Предел обнаружения жесткости 0,04 ммоль/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 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 с пределом взвешивания 200 г.

4.1.2 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с пределом взвешивания 200 г.

4.1.3 Государственный стандартный образец состава водного раствора кальция ГСО 8065-95 (далее – ГСО кальция).

4.1.4 Государственный стандартный образец состава водного раствора магния ГСО 7190-95 (далее – ГСО магния).

4.1.5 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью:

100 см^3 - 2 шт.
250 см^3 - 4 шт.
500 см^3 - 2 шт.

4.1.6 Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью:

1 см^3 - 5 шт.
2 см^3 - 1 шт.
5 см^3 - 1 шт.

10 $см^3$ - 1 шт.

4.1.7 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 $см^3$ - 3 шт.
10 $см^3$ - 3 шт.
25 $см^3$ - 3 шт.
50$см^3$ - 2 шт.
100 $см^3$ - 2 шт.

4.1.8 Бюретки 2 класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью: 5 $см^3$ - 1 шт.
10 $см^3$ – 1 шт.
25 $см^3$ – 1 шт.

4.1.9 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ - 1 шт.
50 $см^3$ - 1 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 конические Кн исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 $см^3$ - 10 шт.
500 $см^3$ - 4 шт.

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

4.1.13 Стаканы полипропиленовые вместимостью 100 $см^3$ - 1 шт.
250 $см^3$ - 1 шт.

4.1.14 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром
56 мм - 2 шт.
75 мм - 4 шт.

4.1.15 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82
СВ-14/8 - 1 шт.
СВ-19/9 - 1 шт.
СВ-24/10 - 1 шт.
СВ-34/12 - 1 шт.

4.1.16 Ступка № 3 или 4 по ГОСТ 9147-80 - 1 шт.

4.1.17 Колонка хроматографическая диаметром 1,5-2,0 и длиной 25-30 см - 1 шт.

4.1.18 Стекло часовое - 1 шт.

4.1.19 Чашка биологическая (Петри) исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 - 1 шт.

4.1.20 Чашка выпарительная №1 или 2 по ГОСТ 9147-80 - 1 шт.

4.1.21 Палочки стеклянные - 2 шт.

4.1.22 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

4.1.23 Промывалка.

4.1.24 Склянки для хранения проб и растворов из светлого и темного стекла с завинчивающимися или притертыми пробками вместимостью 100 $см^3$, 250 $см^3$, 500 $см^3$, 1000 $см^3$.

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

4.1.26 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.27 Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

4.1.28 Печь муфельная любого типа.

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

4.1.30 Холодильник бытовой.

4.1.31 Маркер (карандаш по стеклу).

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 Соль динатриевая этилендиамин -N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652-73, ч.д.а.

4.2.2 Цинк гранулированный по ТУ 6-09-5294-86, ч.д.а.

4.2.3 Кальций углекислый (кальция карбонат) по ГОСТ 4530-76, х.ч., и магний оксид по ГОСТ 4526-75, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.4 Аммоний хлористый (хлорид аммония) по ГОСТ 3773-72, ч.д.а.

4.2.5 Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, ч.д.а.

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

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

4.2.8 Натрий сернистый 9-водный (сульфид натрия) по ГОСТ 2053-77, ч.д.а., или натрия N,N-диэтилдитиокарбамат 3-водный (диэтилдитиокарбамат натрия) по ГОСТ 8864-71, ч.д.а.

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

4.2.10 Эриохром черный Т (хромоген черный ЕТ).

4.2.11 Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456-79, ч.д.а.

4.2.12 Уголь активный.

4.2.13 Квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329-77, ч.д.а.

4.2.14 Барий хлорид 2-водный (хлорид бария) по ГОСТ 4108-72, ч.д.а.

4.2.15 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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

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

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

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

5 Метод измерений

Выполнение измерений жесткости основано на способности ионов кальция и магния в среде аммонийно-аммиачного буферного раствора (pH 9-10) образовывать с трилоном Б малодиссоциированные комплексные соединения. При титровании вначале связывается кальций, образующий более прочный комплекс с трилоном Б, а затем магний. Конечная точка титрования определяется по изменению окраски индикатора эриохрома черного Т от вишнёво-красной (окра-

ска соединения магния с индикатором) до голубой (окраска свободного индикатора).

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений жесткости в пробах природных 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 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

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

6.4 Дополнительных 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 и освоившие методику.

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

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

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений величины жесткости производится 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. Мутные пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм или бумажный фильтр «синяя лента». Первую порцию фильтрата следует отбросить. Пробы хранят в стеклянной или полиэтиленовой посуде в темном месте не более 6 мес.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 *Приготовление растворов и реактивов*

10.1.1 Раствор трилона Б с молярной концентрацией 0,02 моль/дм^3 количества вещества эквивалента (далее - КВЭ)

Растворяют 3,72 г трилона Б в 1 дм^3 дистиллированной воды. Точную концентрацию раствора устанавливают по раствору хлорида цинка в соответствии с 10.2 не реже 1 раза в месяц.

Раствор хранят в плотно закрытой посуде.

10.1.2 Раствор хлорида цинка с молярной концентрацией 0,02 моль/дм^3 КВЭ

Отвешивают около 0,35 г металлического цинка, смачивают его небольшим количеством концентрированной соляной кислоты и сейчас же промывают дистиллированной водой. Цинк сушат в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 1 ч, затем охлаждают и взвешивают на лабораторных весах с точностью до четвертого знака после запятой.

Навеску цинка количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, в которую предварительно вносят 10 - 15 см^3 бидистиллированной воды и 1,5 см^3 концентрированной соляной кислоты. Цинк растворяют. После растворения объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Рассчитывают молярную концентрацию хлорида цинка C_{Zn}, моль/дм^3 КВЭ, в полученном растворе по формуле

$$C_{Zn} = \frac{q}{32{,}69 \cdot V}, \qquad (1)$$

где q - навеска металлического цинка, г;

32,69 - молярная масса эквивалента цинка (1/2 Zn^{2+}), г/моль;

V - вместимость мерной колбы, $дм^3$.

При расчете значение C_{Zn} округляют таким образом, чтобы оно содержало 4 значащих цифры.

Раствор цинка хранят в плотно закрытой посуде в течение 6 мес.

10.1.3 Аммонийно-аммиачный буферный раствор

В мерной колбе вместимостью 500 $см^3$ растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды 7,0 г хлорида аммония и добавляют 75 $см^3$ концентрированного раствора аммиака. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Буферный раствор хранят в полиэтиленовой посуде не более 2 мес.

10.1.4 Индикатор эриохром черный Т

В ступке тщательно растирают 0,5 г эриохрома черного Т с 50 г хлорида натрия. Хранят в склянке из темного стекла не более 6 мес.

10.1.9 Раствор гидроксида натрия, 20 %-ный

Растворяют 20 г гидроксида натрия в 80 $см^3$ дистиллированной воды.

10.1.10 Раствор гидроксида натрия, 0,4 %-ный

Растворяют 2 г гидроксида натрия в 500 $см^3$ дистиллированной воды

10.1.11 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/$дм^3$

Растворяют 20 г гидроксида натрия в 500 $см^3$ дистиллированной воды.

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

10.1.12 Раствор сульфида натрия

В 50 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 2 г сульфида натрия. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде в холодильнике не более недели.

10.1.13 Раствор диэтилдитиокарбамата натрия

В 50 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 5 г диэтилдитиокарбамата натрия. Хранят не более 2 недель в холодильнике.

10.1.14 Раствор гидрохлорида гидроксиламина

В 100 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 5 г гидрохлорида гидроксиламина. Хранят в плотно закрытой темной склянке в холодильнике в течение месяца.

10.1.15 Раствор соляной кислоты, 4 моль/дм^3

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

10.1.16 Активный уголь

Подготовка активного угля приведена в приложении А.

10.1.17 Суспензия гидроксида алюминия

Приготовление суспензии гидроксида алюминия приведено в приложении Б.

10.2 Установление точной молярной концентрации раствора трилона Б

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 с помощью пипетки с одной отметкой вносят 10,0 см^3 раствора хлорида цинка (10.1.2), добавляют 90 см^3 дистиллированной воды, 5 см^3 аммонийно-аммиачного буферного раствора и 70-100 мг индикатора эриохрома черного Т. Содержимое колбы тщательно перемешивают и титруют из бюретки вместимостью 25 см^3 раствором трилона Б до перехода окраски из фиолетово-красной в голубую (синюю).

Молярную концентрацию раствора трилона Б $C_{Тр}$, моль/дм^3 КВЭ, рассчитывают по формуле

$$C_{Тр} = C_{Zn} \frac{V_{Zn}}{V_{Тр}}, \qquad (2)$$

где C_{Zn} – молярная концентрация раствора хлорида цинка, моль/дм^3 КВЭ;

$V_{Тр}$ – объем раствора трилона Б, пошедший на титрование, см^3;

V_{Zn} - объем раствора хлорида цинка, см^3.

11 Выполнение измерений

11.1 Выбор условий титрования

Объём аликвоты пробы воды для выполнения измерений величины жесткости выбирают исходя из предполагаемой величины жёсткости или по результатам оценочного титрования.

Для оценочного титрования отбирают 10 $см^3$ воды, добавляют 0,5 $см^3$ буферного раствора, 7-10 мг индикатора эриохрома черного Т и титруют раствором трилона Б с до перехода окраски из вишнево-красной в голубую. По величине израсходованного на титрование объёма раствора трилона Б выбирают из таблицы 2 соответствующий объем аликвоты пробы воды для выполнения измерений величины жесткости.

Таблица 2 - Объём пробы воды, рекомендуемый для выполнения измерений жесткости

Предполагаемая жесткость воды, ммоль/$дм^3$	Объем раствора трилона Б, израсходованный при оценочном титровании, $см^3$	Рекомендуемый объем аликвоты пробы воды, $см^3$
Менее 4	Менее 2	100
От 4 до 8 включ.	От 2 до 4 включ.	50
Св. 8 до 16 включ.	Св. 4 до 8 включ.	25
Св. 16	Св. 8	10

Титрование следует проводить из бюретки подходящей вместимости в зависимости от жесткости воды. Если по результатам оценочного титрования объем трилона Б менее 0,4 $см^3$ или предполагаемая жесткости менее 0,8 ммоль/$дм^3$, используют бюретку вместимостью 5 $см^3$; при объеме трилона Б от 0,4 $см^3$ до 0,8 $см^3$ или жесткости от 0,8 до 1,6 ммоль/$дм^3$ - бюретку вместимостью 10 $см^3$; при объеме трилона более 0,8 $см^3$ или жесткости более 1,6 ммоль/$дм^3$ – бюретку вместимостью 25 $см^3$. При отсутствии бюретки вместимостью 10 $см^3$ можно использовать бюретку вместимостью 25 $см^3$; допускается замена бюретки вместимостью 5 $см^3$ бюреткой вместимостью 10 $см^3$, однако замена бюретки вместимостью 5 $см^3$ бюреткой вместимостью 25 $см^3$ недопустима.

11.2 Титрование

11.2.1 В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ отмеривают пипеткой требуемый объем аликвоты пробы, доводят, если необходимо, до 100 $см^3$ дистиллированной водой, добавляют 5 $см^3$ буферного раствора, 70-100 мг индикатора эриохрома черного Т и титруют

раствором трилона Б с до перехода окраски из вишнево-красной в голубую. Повторяют титрование и, если расхождение объемов раствора трилона Б между параллельными титрованиями не превышает приведенных в таблице 3, за результат принимают среднее значение объёма трилона Б. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

11.2.2 Если в период хранения в пробе выпал осадок карбоната кальция, непосредственно перед выполнением измерений прозрачную часть пробы декантируют (или сливают посредством сифона) в чистую сухую колбу. Оставшийся в склянке осадок растворяют, добавив 0,5 - 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. Затем прозрачную часть пробы и жидкость с растворенным осадком соединяют вместе и нейтрализуют 20 %-ным раствором гидроксида натрия, добавляя его по каплям и контролируя pH по индикаторной бумаге. Далее отбирают аликвоту полученного раствора и проводят титрование.

Таблица 3 - Допустимые расхождения между параллельными титрованиями в зависимости от объема раствора трилона Б

Объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, $см^3$	Допустимое расхождение объемов трилона Б, $см^3$
Менее 4	0,05
От 4 до 12 включ.	0,10
Св. 12 до 16 включ.	0,15
Св. 16	0,20

11.3 Подготовка пробы для выполнения измерений некарбонатной (постоянной) жесткости

Мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ дважды ополаскивают небольшим количеством анализируемой воды, затем заполняют ее этой водой до метки. Из мерной колбы переносят аликвоту пробы в коническую термостойкую колбу вместимостью 500 $см^3$ и маркером отмечают первоначальный уровень воды. Два-три раза ополаскивают мерную колбу небольшим количеством дистиллированной воды (8-10 $см^3$) и смывы помещают в ту же коническую колбу. Нагревают содержимое конической колбы до кипения, а затем кипятят в течение 1-1,5 ч (в зависимости от концентрации гидрокарбонатов). Если при

кипячении уровень воды в колбе понижается более, чем на 0,5 см ниже первоначального уровня, в колбу доливают кипящую дистиллированную воду до этой отметки. По окончании кипячения уровень воды в колбе должен быть примерно на 0,5 см ниже первоначального уровня.

Пробу медленно охлаждают до комнатной температуры, а затем фильтруют через складчатый фильтр «синяя лента», предварительно промытый горячей дистиллированной водой, в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$. Дважды ополаскивают коническую колбу и фильтр холодной дистиллированной водой (примерно по 20 $см^3$). Доводят раствор в колбе до метки, перемешивают и выполняют титрование в соответствии с 11.2.

11.4 Устранение мешающих влияний

11.4.1 Выполнению измерений жесткости мешают ионы железа (более 10 $мг/дм^3$), кобальта, никеля (более 0,1 $мг/дм^3$), алюминия (более 10 $мг/дм^3$), меди (более 0,05 $мг/дм^3$), вызывая нечеткое изменение окраски в точке эквивалентности, либо полностью исключая возможность индикации конечной точки титрования. Другие катионы, например, свинец, кадмий, марганец (II), цинк, стронций, барий при высоких концентрациях (как правило, не встречающихся в природных водах) могут частично титроваться вместе с кальцием и магнием и повышать расход трилона Б. Для устранения или уменьшения мешающего влияния катионов металлов к пробе перед титрованием прибавляют 0,5 $см^3$ раствора сульфида или диэтилдитиокарбамата натрия и 0,5 $см^3$ раствора гидрохлорида гидроксиламина.

11.4.2 Иногда мешающие влияния (неустранимые с помощью процедуры, описанной в 11.4.1) выражаются в несоответствии окраски раствора в начале или конце титрования той, что указана в 11.2.1, однако при этом наблюдается отчетливое ее изменение в конечной точке титрования. В таких случаях проводят оперативный контроль погрешности согласно 13.3 или 13.4 и при удовлетворительном результате контрольной процедуры за результат анализа принимают величину жесткости, найденную при титровании рабочей пробы.

11.4.3 Мешающее влияние взвешенных веществ устраняется фильтрованием пробы.

11.4.4 Если проба воды заметно окрашена за счёт присутствия веществ природного или антропогенного происхождения, затрудняется фиксация конечной точки титрования. В этом случае пробу перед выполнением измерений следует пропустить со скоростью 3 - 5 $см^3$/мин через хроматографическую колонку, заполненную активным углем (высота слоя 15-20 см). Первые 25-30 $см^3$ пробы, прошедшей через колонку, отбрасывают.

Как правило, окрашенные соединения антропогенного происхождения сорбируются активным углем практически полностью, в то время как природного (гумусовые вещества) - лишь частично. При неустраняемой активным углем цветности пробы, обусловленной гумусовыми веществами, определение конечной точки титрования значительно облегчается использованием для сравнения слегка перетитрованной пробы этой же воды (пробы-свидетеля).

11.4.5 Если высокая цветность не позволяет установить конечную точку титрования, для устранения цветности можно использовать суспензию гидроксида алюминия. Для этого в стакан вместимостью 400 - 600 $см^3$ с помощью пипетки вместимостью 100 $см^3$ помещают 200 $см^3$ пробы, приливают к ней градуированной конической пробиркой 6 $см^3$ суспензии гидроксида алюминия, перемешивают до обесцвечивания пробы и дают отстояться несколько минут. Фильтруют пробу через через бумажный фильтр "белая лента", промытый дистиллированной водой в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$. Осадок в стакане и фильтр промывают 2-3 раза небольшими порциями дистиллированной воды, собирая промывные воды в ту же колбу. После этого доводят раствор в колбе до метки, перемешивают, отбирают из колбы необходимую аликвоту и титруют ее в соответствии с 11.2.

11.4.6 При достаточно высокой жесткости устранить мешающие влияния можно разбавлением пробы дистиллированной водой.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Общую и некарбонатную жесткость воды X, ммоль/$дм^3$, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C_{тр} \cdot V_{тр} \cdot 1000}{V}, \qquad (3)$$

где $C_{тр}$ - концентрация раствора трилона Б, моль/дм^3 КВЭ;

$V_{тр}$ - объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование пробы, см^3;

V - объем пробы воды, взятый для титрования, см^3.

Если устранение цветности пробы осуществлялось с помощью суспензии гидроксида алюминия (см.11.4.5), полученный результат умножают на 1,25.

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

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \qquad (4)$$

где $\overline{X}$ - среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77\,\sigma_1$). Значения σ_1 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 кальция (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

$$\overline{X} \pm \Delta_л \quad (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (5)$$

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 Если одновременно с измерением жесткости проводится выполнение измерений массовой концентрации кальция (например, в

соответствии с РД 52.24.403, в анализируемой пробе воды может быть рассчитана массовая концентрация магния. Методика расчета приведена в приложении В.

12.5 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 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).

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 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 $r_к$, ммоль/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \qquad (6)$$

где X_1, X_2 – результаты измерений величины общей жесткости в пробе, ммоль/дм^3.

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

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r , \qquad (7)$$

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

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п . \qquad (8)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (8) 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 проб

13.3.1 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если величина жесткости в рабочей пробе составляет 0,5 ммоль/дм^3 и более. В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно 13.4. Для введения добавок используют ГСО или аттестованную смесь кальция и магния (приложение Г).

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 $К_к$, ммоль/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K_к = \overline{X}^{//} + (\eta - 1) \cdot \overline{X^{/}} - \overline{X} - C , \qquad (9)$$

где $\overline{X}^{//}$ - результат контрольного измерения величины жесткости в пробе, разбавленной в η раз, с известной добавкой, ммоль/дм^3;

$\overline{X'}$ - результат контрольного измерения величины жесткости в пробе, разбавленной в η раз, ммоль/дм^3;

$\overline{X}$ - результат измерения величины жесткости в рабочей пробе, ммоль/дм^3;

C - величина добавки, ммоль/дм^3.

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

$$K = \sqrt{\Delta^2_{lX''} + (\eta - 1)^2 \cdot \Delta^2_{lX'} + \Delta^2_{lX}}, \qquad (10)$$

где $\Delta_{lX''}$ ($\Delta_{lX'}$ и Δ_{lX}) – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие величине жесткости в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), ммоль/дм^3.

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

13.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \le K, \qquad (11)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11), 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 $К_к$ с нормативом контроля К.

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

$$К_к = \overline{X'} - \overline{X} - С, \qquad (12)$$

где $\overline{X'}$ – результат контрольного измерения величины жесткости в пробе с известной добавкой, ммоль/дм^3;

X – результат измерения величины жесткости в рабочей пробе, ммоль/дм^3;

$С$ – величина добавки, ммоль/дм^3.

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

$$К = \sqrt{(\Delta_{ЛХ'})^2 + (\Delta_{ЛХ})^2}, \qquad (13)$$

где $\Delta_{ЛХ'}$ ($\Delta_{ЛХ}$) - значения характеристики погрешности результатов измерений, *установленные при реализации* методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации кальция в пробе с добавкой (рабочей пробе), мг/дм^3.

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

3.4.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| К_к | \leq К, \qquad (14)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (14) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, получаемых 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 R, ммоль/дм^3, рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R . \qquad (8)$$

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

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

Приложение А
(обязательное)

Подготовка активного угля

Порцию активного угля, достаточную для заполнения колонки, помещают в термостойкую коническую колбу, 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.

Приложение Б
(обязательное)

Приготовление суспензии гидроксида алюминия

В стакан вместимостью 1 $дм^3$ помещают 500 $см^3$ дистиллированной воды и растворяют в ней 63 г алюмокалиевых квасцов ($KAl(SO_4)_2\,12H_20$). Нагревают раствор примерно до 60 ^0C 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 раствором хлорида бария). Для приготовления раствора хлорида бария в 80 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 10 г хлорида бария, прибавляют 10 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Для проведения пробы на сульфаты к 5 $см^3$ промывной воды приливают 0,5 $см^3$ раствора хлорида бария. Помутнение свидетельствует о присутствии сульфатов в промывной воде.

Приложение В
(обязательное)

Расчет массовой концентрации магния

Массовую концентрацию магния в анализируемой пробе воды рассчитывают по найденной величине общей жесткости и известной массовой концентрации кальция. Обычно используется массовая концентрация кальция, найденная титриметрическим методом с трилоном Б согласно РД 52.24.403-2007, но могут использоваться и результаты, полученные с помощью других методик.

Расчет массовой концентрации магния X_{Mg}, мг/дм^3, выполняют по формуле

$$X_{Mg} = 12{,}15 \cdot (X_H - \frac{X_{Ca}}{20{,}04}), \qquad (B.1)$$

где 12,15 – масса миллимоля КВЭ магния, мг/ммоль;
X_H – величина общей жесткости, ммоль/дм^3;
X_{Ca} – массовая концентрация кальция, мг/дм^3;
20,04 - масса миллимоля КВЭ кальция, мг/ммоль.

Результат расчета массовой концентрации магния в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X_{Mg} \pm \Delta_{Mg},\ \text{мг/дм}^3\ \ (P = 0{,}95), \qquad (B.2)$$

где $\pm\ \Delta_{Mg}$ - границы характеристики погрешности расчета данной массовой концентрации магния, мг/дм^3.

Значение Δ_{Mg} рассчитывают по формуле

$$\Delta_{Mg} = X_{Mg} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_H}{X_H}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{Ca}}{X_{Ca}}\right)^2}, \qquad (B.3)$$

где Δ_H - значение характеристики погрешности, соответствующее величине общей жесткости X_H, ммоль/дм^3;

Δ_{Ca} - значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации кальция X_{Ca}, мг/дм^3.

Приложение Г
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных смесей АС1-Н и АС2-Н для контроля точности результатов измерения жесткости

Г.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных смесей ионов кальция и магния, предназначенных для контроля точности результатов измерений жесткости в природных и *очищенных сточных водах титриметрическим методом.*

Г.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Г.1.

Таблица Г.1 - Метрологические характеристики аттестованных смесей

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованной смеси	
	АС1-Н	АС2-Н
Аттестованное значение жесткости, ммоль/дм^3	750	150,0
Границы погрешности установления аттестованного значения жесткости (P=0,95), ммоль/дм^3	±17	±3,6

Г. 3 Средства измерений, вспомогательные устройства

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

Г.3.2 Колбы мерные 2 класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 см^3 – 2 шт.
100 см^3 – 2 шт.

Г.3.3 Пипетки с одной отметкой по ГОСТ 29169-91 вместимостью
5 $см^3$ – 2 шт.
25 $см^3$ – 2 шт.

Г.3.4 Цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74 вместимостью
250 $см^3$ – 1 шт.
25 $см^3$ – 1 шт.

Г 3.5 Стаканы химические полипропиленовые вместимостью
250 $см^3$ – 1 шт.
100 $см^3$ – 1 шт.

Г.3.6 Чашка выпарительная № 1 или 2 по ГОСТ 9147-80.

Г.3.7 Промывалка

Г.3.8 Палочка стеклянная.

Г.3.9 Стекло часовое или чашка биологическая (Петри) исполнения 2 по ГОСТ 25336-82.

Г.3.10 Шпатель.

Г.3.11 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

Г.3.12 Печь муфельная любого типа.

Г. 4 Исходные компоненты аттестованных растворов

Г.4.1 Кальций углекислый (карбонат кальция) по ГОСТ 4530-76, х.ч. Основной компонент – $CaCO_3$, массовая доля которого не менее 99 %, молекулярная масса – 100,09.

Г.4.2 Магний оксид по ГОСТ 4526-75, х.ч. Основной компонент – MgO, массовая доля которого не менее 98 %, молекулярная масса – 40,30.

Г.4.3 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

Г.4.4 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Г.4.5 Раствор соляной кислоты 1:1 (для приготовления раствора смешивают равные объемы дистиллированной воды и концентрированной соляной кислоты).

Г. 5 Процедура приготовления аттестованных растворов

Г.5.1 Приготовление аттестованного раствора кальция

На весах высокого класса точности взвешивают в полипропиленовом стакане вместимостью 250 $см^3$ 31,216 г карбоната кальция с

точностью до четвертого знака после запятой. Навеску смачивают дистиллированной водой и добавляют постепенно 120 $см^3$ соляной кислоты (1:1) при перемешивании. Накрывают стакан чистым часовым стеклом или чашкой Петри и оставляют стоять до растворения.

После растворения осторожно, по палочке, переносят раствор через воронку в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$. Три-четыре раза ополаскивают стакан и воронку дистиллированной водой и переносят смывы в ту же колбу. Доводят раствор в колбе дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию кальция 50.00 $мг/см^3$, молярную концентрацию 2,495 $ммоль/см^3$ КВЭ.

Г.5.2 Приготовление аттестованного раствора магния

На весах высокого класса точности взвешивают в полипропиленовом стакане вместимостью 100 $см^3$ 2,544 г MgO, предварительно прокаленного в муфельной печи при 500°С в течение 3 ч и охлажденного в эксикаторе. Навеску смачивают дистиллированной водой и добавляют 25 $см^3$ соляной кислоты (1:1) при перемешивании. Оставляют смесь стоять до растворения, накрыв часовым стеклом или чашкой Петри.

После растворения осторожно, по палочке, переносят раствор через воронку в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$. Три-четыре раза ополаскивают стакан и воронку дистиллированной водой и переносят смывы в ту же колбу. Доводят раствор в колбе дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию магния 6,136 $мг/см^3$, молярную концентрацию 0,505 $ммоль/см^3$ КВЭ.

Г.5.3 Приготовление аттестованной смеси АС1-Н

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят по 25,0 $см^3$ растворов кальция и магния пипетками с одной отметкой вместимостью 25 $см^3$. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают жесткость 750 $ммоль/дм^3$.

Г.5.4 Приготовление аттестованной смеси АС2-Н

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят по 5,0 $см^3$ растворов кальция и магния пипетками с одной отметкой вместимостью 5 $см^3$. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают жесткость 150 ммоль/$дм^3$.

Г.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Г.6.1 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора кальция

Аттестованные значения массовой концентрации кальция C_{Ca}, мг/$см^3$, и молярной концентрации КВЭ кальция M_{Ca}, ммоль/$см^3$, рассчитывают по формулам

$$C_{Ca} = \frac{m \cdot 40{,}08 \cdot 1000}{V \cdot 100{,}09}, \qquad (Г.1)$$

$$M_{Ca} = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot 100{,}09}, \qquad (Г.2)$$

где m – масса навески карбоната кальция, г;

V – вместимость мерной колбы, $см^3$;

40,08 и 100,09 – масса моля кальция и карбоната кальция, соответственно, г/моль.

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации кальция Δ_{Ca}, мг/$см^3$, и молярной концентрации КВЭ кальция $\Delta_{Ca\text{-}M}$, ммоль/$см^3$, проводят по формулам

$$\Delta_{Ca} = C_{Ca} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \qquad (Г.3)$$

$$\Delta_{Ca-M} = M_{Ca} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \qquad (Г.4)$$

где C_{Ca} – приписанное раствору значение массовой концентрации кальция, мг/$см^3$;

M_{Ca} – приписанное раствору значение молярной концентрации КВЭ кальция, ммоль/см^3;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества (карбоната кальция) в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески карбоната кальция, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см^3;

V – номинальный объем используемой мерной колбы, см^3.

Погрешность установления массовой концентрации кальция в растворе равна

$$\Delta_{Ca} = 50{,}0 \cdot \sqrt{(\frac{1{,}0}{100})^2 + (\frac{0{,}0006}{31{,}216})^2 + (\frac{0{,}3}{250})^2} = 0{,}504 \text{ мг/см}^3.$$

Погрешность установления молярной концентрации КВЭ кальция в растворе равна

$$\Delta_{Ca-M} = 2{,}495 \cdot \sqrt{(\frac{1{,}0}{100})^2 + (\frac{0{,}0006}{31{,}216})^2 + (\frac{0{,}3}{250})^2} = 0{,}0251 \text{ ммоль/см}^3.$$

Г.6.2 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора магния

Аттестованные значения массовой концентрации магния C_{Mg}, мг/см^3, и молярной концентрации КВЭ магния M_{Mg}, ммоль/см^3, рассчитывают по формулам

$$C_{Mg} = \frac{m \cdot 24{,}30 \cdot 1000}{V \cdot 40{,}30}, \qquad (Г.5)$$

$$M_{Mg} = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot 40{,}30}, \qquad (Г.6)$$

где m – масса навески оксида магния, г;

V – вместимость мерной колбы, см^3;

24,30 и 40,30 – масса моля магния и оксида магния, соответственно, г/моль.

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации магния Δ_{Mg}, мг/см^3, и молярной концентрации КВЭ магния $\Delta_{Mg\text{-}M}$, ммоль/см^3, проводят по формулам

$$\Delta_{Mg} = C_{Mg} \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_\mu}{\mu})^2 + (\frac{\Delta_m}{m})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2}\,, \qquad (Г.7)$$

$$\Delta_{Mg\text{-}M} = M_{Mg} \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_\mu}{\mu})^2 + (\frac{\Delta_m}{m})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2}\,, \qquad (Г.8)$$

где C_{Mg} – приписанное раствору значение массовой концентрации магния, мг/см^3;

M_{Mg} – приписанное раствору значение молярной концентрации КВЭ магния, ммоль/см^3;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества (оксида магния) в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески оксида магния, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см^3;

V – номинальный объем используемой мерной колбы, см^3.

Погрешность установления массовой концентрации магния в растворе равна

$$\Delta_{Mg} = 6{,}136 \cdot \sqrt{(\frac{2{,}0}{100})^2 + (\frac{0{,}0002}{2{,}544})^2 + (\frac{0{,}3}{250})^2} = 0{,}123 \text{ мг/см}^3.$$

Погрешность установления молярной концентрации КВЭ магния в растворе равна

$$\Delta_{Mg-M} = 0{,}505 \cdot \sqrt{(\frac{2{,}0}{100})^2 + (\frac{0{,}0002}{2{,}544})^2 + (\frac{0{,}3}{250})^2} = 0{,}0101 \text{ ммоль/см}^3.$$

Г.6.3 Расчет метрологических характеристик аттестованных смесе АС1-Н и АС2-Н.

Аттестованное значение величины жесткости H_1 и H_2, ммоль/дм^3, рассчитывают по формуле

$$H_{1(2)} = \frac{M_{Ca} \cdot V_{Ca} + M_{Mg} \cdot V_{Mg}}{V_1} \cdot 1000 \ , \qquad (Г.9)$$

где M_{Ca} – приписанное раствору значение молярной концентрации КВЭ кальция, ммоль/см^3;

V_{Ca} – объем раствора кальция, отбираемый пипеткой, см^3;

M_{Mg} – приписанное раствору значение молярной концентрации КВЭ магния, ммоль/см^3;

V_{Mg} – объем раствора магния, отбираемый пипеткой, см^3;

V_1 – вместимость мерной колбы, см^3.

Расчет погрешности установления величины жесткости в аттестованных смесях Δ_1 и Δ_2, ммоль/дм^3, проводят по формуле

$$\Delta_{1(2)} = H_{1(2)} \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_{Ca-M}}{M_{Ca}})^2 + (\frac{\Delta_{Mg-M}}{M_{Mg}})^2 + (\frac{\Delta_{V_{Ca}}}{V_{Ca}})^2 + (\frac{\Delta_{V_{Mg}}}{V_{Mg}})^2 + (\frac{\Delta_{V_1}}{V_1})^2} \ , \qquad (Г.10)$$

где $H_{1(2)}$ – приписанное аттестованным смесям АС1-Н и АС2-Н значение величины жесткости, ммоль/см^3;

Δ_{Ca-M} – погрешность установления молярной концентрации КВЭ кальция в растворе, ммоль/см^3;

M_{Ca} – приписанное раствору значение молярной концентрации КВЭ кальция, ммоль/см^3;

Δ_{Mg-M} – погрешность установления молярной концентрации КВЭ магния в растворе, ммоль/см^3;

M_{Mg} – приписанное раствору значение молярной концентрации КВЭ магния, ммоль/см^3;

$\Delta_{V_{Ca}}$ – предельное значение возможного отклонения объема V_{Ca} от номинального значения, $см^3$;

V_{Ca} – объем раствора кальция, отбираемый пипеткой, $см^3$;

$\Delta_{V_{Mg}}$ – редельное значение возможного отклонения объема V_{Mg} от номинального значения, $см^3$;

V_{Mg} – объем раствора магния, отбираемый пипеткой, $см^3$;

Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, $см^3$;

V_1 – вместимость мерной колбы, $см^3$.

Погрешность установления величины жесткости в аттестованной смеси АС1-Н равна

$$\Delta_1 = 750 \cdot \sqrt{(\frac{0,0251}{2,495})^2 + (\frac{0,0101}{0,505})^2 + 2 \cdot (\frac{0,06}{25})^2 + (\frac{0,2}{100})^2} = 17,05 \text{ ммоль/дм}^3.$$

Погрешность установления величины жесткости в аттестованной смеси АС2-Н равна

$$\Delta_2 = 150 \cdot \sqrt{(\frac{0,0251}{2,495})^2 + (\frac{0,0101}{0,505})^2 + 2 \cdot (\frac{0,03}{5})^2 + (\frac{0,2}{100})^2} = 3,60 \text{ ммоль/дм}^3.$$

Г.7 Требования безопасности

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

Г.8 Требования к квалификации исполнителей

Аттестованные растворы может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 месяцев.

Г.9 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами и смесями должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора или смеси, массовой и молярной концентрации кальция и магния либо величины жесткости в растворе, погрешности их установления и даты приготовления.

Г.10 Условия хранения

Аттестованный раствор кальция хранят в плотно закрытой склянке в течение года.

Аттестованный раствор магния хранят в плотно закрытой склянке не более 6 мес.

Аттестованные смеси АС1-Н и АС2-Н хранят в плотно закрытых склянках в течение 3 и 1 мес. соответственно.

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 gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 47.24-2007 об аттестации МВИ

Методика выполнения измерений *величины жесткости в воде титриметрическим методом с трилоном Б*
разработанная ГУ *«Гидрохимический институт» (ГУ ГХИ)*
и регламентированная *РД 52.24.395-2007*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 с изменениями 2002 г.
Аттестация осуществлена по результатам *экспериментальных исследований*

В результате аттестации МВИ установлено:

1. МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

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

Диапазон измеряемых значений жесткости, X, ммоль/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, ммоль/дм^3	Показатель воспроизводимости (средне квадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, ммоль/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности при вероятности P=0.95) $\pm\Delta_c$, ммоль/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, ммоль/дм^3
От 0,060 до 2,000 включ.	0,004 + 0,0045 X	0,011 + 0,023·X	0,019 + 0,017·X	0,037+0,040 X
Св. 2,00 до 13,00 включ.	0,0045·X	0,035·X	0,017·X	-0,05+0,073 X

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измеряемых значений жесткости, X, ммоль/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, ммоль/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, при вероятности P=0,95) R, ммоль/дм^3
От 0,060 до 2,000 включ.	0,011 + 0,012·X	0,030 + 0,064·X
Св. 2,00 до 13,00 включ.	0,012·X	0,097 X

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (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).

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

Дата выдачи свидетельства 10 января 2007 г.

Главный метролог ГУ ГХИ А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru