ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
(РОСГИДРОМЕТ)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.24.407-
2006

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХЛОРИДОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ростов-на-Дону
2006

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ «Гидрохимический институт»

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук, Е.Л Селютина

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

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 20 июня 2006 г

5 АТТЕСТОВАН ГУ «Гидрохимический институт», свидетельство об аттестации № 59.24-2006 от 30.01.2006 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ ЦКБ ГМП за номером РД 52.24.407-2006 от 28.06.2006 г.

7 ВЗАМЕН РД 52.24.407-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации хлоридов в водах титриметрическим методом с солью серебра»

Введение

Хлориды относятся к главным ионам природных вод и присутствуют в водах любых типов. Содержание хлоридов в речных и озерных водах колеблется от долей миллиграмма до граммов в кубическом дециметре; в морских, океанских, некоторых подземных водах, водах соляных озер концентрации хлоридов выше - до перенасыщенных растворов и рассолов.

Основными источниками поступления хлоридов в водные объекты являются соленосные отложения, магматические породы, в состав которых входят хлорсодержащие минералы (хлорапатит, содамит и др.), вулканические выбросы, засоленные почвы, из которых они вымываются атмосферными осадками. Большие количества хлоридов попадают в воду с промышленными и хозбытовыми сточными водами.

Хлориды в воде не склонны к образованию ионных пар. Они обладают высокой миграционной способностью, что обусловлено хорошей растворимостью их в воде, слабо выраженной способностью к сорбции взвесями и донными отложениями и практическим отсутствием накопления водными организмами.

Внутригодовые изменения концентрации хлоридов в поверхностных водах суши связаны, в основном, с гидрологическим режимом водных объектов.

Повышенные концентрации хлоридов ухудшают вкусовые качества воды, делая её непригодной для питьевого водоснабжения, а также уменьшают или же полностью исключают возможность использования для технических, хозяйственных целей и орошения сельскохозяйственных территорий.

Предельно допустимая концентрация хлоридов для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 350 мг/дм^3, рыбохозяйственного назначения - 300 мг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХЛОРИДОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дата введения 2006-07-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации хлоридов в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 10,0 до 250,0 мг/дм^3 аргентометрическим методом. Допускается выполнение измерений массовой концентрации хлоридов, превышающей 250,0 мг/дм^3, при использовании уменьшенной аликвоты пробы.

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

2Нормативные 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

Диапазон измерений массовой концентрации хлоридов 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 10,0 до 250,0 включ.	0,6+0,004 X	0,6+0,011 X	0,6+0,011 X	1,4+0,030 X

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией хлоридов свыше 250 мг/дм^3 при уменьшении объема аликвоты анализируемой пробы погрешность измерения не превышает величины, рассчитанной по зависимости, приведенной в таблице 1.

Предел обнаружения хлоридов аргентометрическим методом 2 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 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 лабораторные обычного (IV) класса точности по ГОСТ 29329-92 с пределом взвешивания 200 г.

4.1.3 Государственный стандартный образец состава водных растворов хлорид-ионов ГСО 7478-98 (далее – ГСО).

4.1.4 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см^3 - 1 шт.
500 см^3 - 1 шт.
1000 см^3 - 1 шт.

4.1.5 Бюретки 2 класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью: 25 см^3 - 2 шт.

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

5 $см^3$ - 2 шт.
10 $см^3$ - 1 шт.

4.1.7 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169–91 вместимостью: 5 $см^3$ - 2 шт.
10 $см^3$ - 1 шт.
25 $см^3$ - 2 шт.
50 $см^3$ - 1 шт.
100 $см^3$ - 2 шт.

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

4.1.9 Пробирка коническая исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 $см^3$ - 1 шт.

4.1.10 Пробирки исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 с притертой стеклянной или пластиковой пробкой вместимостью 10 $см^3$ - 3 шт.

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

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

4.1.13 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром:
56 мм - 1 шт.
75 мм - 2 шт.

4.1.14 Стаканчики для взвешивания (бюксы) 19/9 и 24/10 по ГОСТ 25336-82 - 2 шт.

4.1.15 Чашка выпарительная № 3 по ГОСТ 9147-80.

4.1.16 Капельница исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 25-50 $см^3$.

4.1.17 Стекло часовое диаметром 5-7 см.

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

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

4.1.20 Палочка стеклянная.

4.1.21 Склянки для хранения проб и растворов из светлого и темного стекла 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 250 $см^3$, 500 $см^3$.

4.1.23 Трубка из силиконовой резины или полихлорвиниловая диаметром 5-6 мм.

4.1.24 Шкаф сушильный общелабораторного назначения с диапазоном температур до 300 °С.

4.1.25 Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

4.1.26 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров

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 Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Серебро азотнокислое (нитрат серебра) по ГОСТ 1277-75, ч.д.а.

4.2.3 Калий хромовокислый (хромат калия) по ГОСТ 4459-75, ч.д.а.

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

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

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

4.2.7 Водорода пероксид по ГОСТ 10929-76, ч.д.а.

4.2.8 Квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329-77, ч.д.а. и аммиак водный по ГОСТ 3760-79, ч.д.а., или уголь активный.

4.2.9 Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч.

4 2 10 Универсальная индикаторная бумага (pH 1-10) по ТУ 6-09-1181-76.

4.2.11 Фильтры мембранные "Владипор МФАС-ОС-2", 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

4.2.12 Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента" по ТУ 6-09-1678-86.

4.2.13 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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 хлоридов основано на образовании трудно растворимого осадка хлорида серебра при прибавлении раствора нитрата серебра к анализируемой воде. После полного осаждения хлоридов избыток ионов серебра реагирует с индикатором - хроматом калия - с образованием красновато-оранжевого осадка хромата серебра Титрование следует проводить в среде близкой к нейтральной (pH 6-9), поскольку в более кислой среде не образуется хромат серебра, а в более щелочной среде возможно образование оксида серебра (Ag_2O) или увеличение мешающего влияния сопутствующих веществ.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации хлоридов 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 определений, относятся ко 2, 3, 4 клас-

сам 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, 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 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. Пробы помещают в стеклянную или полиэтиленовую (полипропиленовую) посуду.

Мутную пробу перед выполнением измерений фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в дистиллированной воде. Допустимо использование промытых дистиллированной водой бумажных фильтров "синяя лента". При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата следует отбросить.

Хлориды являются одним из наиболее устойчивых компонентов, поэтому выполнение измерений их концентрации можно проводить после выполнения измерений менее устойчивых соединений. Пробы не консервируют, хранят при комнатной температуре.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор нитрата серебра с молярной концентрацией 0,02 моль/дм^3

В мерной колбе вместимостью 1 дм^3 растворяют 3,40 г нитрата серебра в дистиллированной воде, доводят до метки и перемешивают. При наличии мути раствор отстаивают в течение нескольких дней и затем сифонируют прозрачную жидкость. Хранят в склянке из тёмного стекла.

Точную молярную концентрацию раствора определяют титрованием аттестованного раствора хлорида натрия не реже 1 раза в месяц.

10.1.2 Раствор нитрата серебра с молярной концентрацией 0,05 моль/дм^3

В мерной колбе вместимостью 1 дм^3 растворяют 8,49 г нитрата серебра в дистиллированной воде, доводят до метки и перемешивают. При наличии мути раствор отстаивают в течение нескольких дней и затем сифонируют прозрачную жидкость. Хранят в склянке из тёмного стекла.

Точную молярную концентрацию раствора определяют титрованием аттестованного раствора хлорида натрия не реже 1 раза в месяц.

10.1.3 Аттестованный раствор с молярной концентрацией хлоридов 0,01410 моль/дм^3 и массовой концентрацией 0,500 мг/см^3

Аттестованный раствор готовят из ГСО с содержанием хлорид-ионов 10 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 100 см^3. Доводят объем в колбе до метки дистиллированной

водой и перемешивают.

Если концентрация хлорид-ионов в ГСО не равна точно 10,0 мг/см^3, рассчитывают молярную и массовую концентрацию хлоридов в аттестованном растворе соответственно концентрации конкретного экземпляра ГСО. При хранении в плотно закрытой посуде раствор устойчив не менее 3 мес.

При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор хлоридов, приготовленный из хлорида натрия. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении А.

10.1.4 Раствор хромата калия, 10 %-ный

В 100 см^3 дистиллированной воды растворяют 25 г хромата калия ($K_2 CrO_4$),
добавляют для удаления хлоридов по каплям 10 %-ный раствор нитрата серебра до появления слабого красновато-оранжевого осадка, дают отстояться в течение суток и затем фильтруют через фильтр "белая лента". К фильтрату добавляют 150 см^3 дистиллированной воды и перемешивают. Хранят в склянке из тёмного стекла 3 мес.

10.1.5 Раствор нитрата серебра, 10 %-ный

В 90 см^3 дистиллированной воды растворяют 10 г нитрата серебра и прибавляют 1-2 капли концентрированной азотной кислоты. При появлении мути раствор отстаивают не менее суток, затем сифонируют прозрачную жидкость. Хранят в плотно закрытой склянке из тёмного стекла. Раствор устойчив.

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

В 500 см^3 дистиллированной воды растворяют 3,5 см^3 концентрированной азотной кислоты. Раствор устойчив.

10.1.7 Раствор азотной кислоты, 2 моль/дм^3

В 215 см^3 дистиллированной воды растворяют 35 см^3 концентрированной азотной кислоты. Раствор устойчив.

10.1.8 Раствор соляной кислоты, 4 моль/дм^3

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

10.1.9 Раствор гидроксида натрия, 0,4 %-ный

В 500 см^3 дистиллированной воды растворяют 2 г гидроксида натрия При хранении в полиэтиленовой посуде раствор устойчив.

10.1.10 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм^3

В 500 см^3 растворяют дистиллированной воды 20 г гидроксида натрия. При хранении в полиэтиленовой посуде 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 хлориды (проба с 10 %-ным раствором нитрата серебра).

10.1.12 Активный уголь

Подготовку к работе и регенерацию активного угля осуществляют в соответствии с приложением Б.

10.2 Установление точной молярной концентрации растворов нитрата серебра

10.2.1 Для установления точной молярной концентрации раствора нитрата серебра, 0,05 моль/дм^3, в коническую колбу вместимостью 250 см^3 с помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 25 см^3 помещают 25,0 см^3 аттестованного раствора хлоридов с молярной концентрацией 0,01410 моль/дм^3, добавляют 75 см^3 дистиллированной воды и 1 см^3 раствора хромата калия.

Раствор в колбе перемешивают и титруют раствором нитрата серебра с молярной концентрацией 0,05 моль/дм^3 до появления красновато-оранжевого осадка.

Титрование повторяют и, при отсутствии расхождения в объёмах раствора нитрата серебра более 0,05 см^3, за результат принимают среднюю величину. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на 0,05 см^3. Одновременно выполняют холостое определение, используя для титрования 100 см^3 дистиллированной воды.

Если для установления точной молярной концентрации раствора нитрата серебра используют аттестованный раствор хлоридов с молярной концентрацией 0,0500 моль/дм^3 (см. приложение А), в колбу помещают 10,0 см^3 аттестованного раствора хлоридов с помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 10 см^3, добавляют 90 см^3 дистиллированной воды и 1 см^3 раствора хромата калия.

10.2.2 Для установления точной молярной концентрации раствора нитрата серебра, 0,02 моль/дм^3, в коническую колбу вместимостью 250 см^3 с помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 10 см^3 помещают 10,0 см^3 аттестованного раствора хлоридов с молярной концентрацией 0,01410 моль/дм^3, добавляют 90 см^3 дистиллированной воды и 1 см^3 раствора хромата калия.

Раствор в колбе перемешивают и титруют раствором нитрата серебра с молярной концентрацией 0,02 моль/дм^3 до появления красновато-оранжевого осадка. Титрование повторяют и, при отсутствии расхождения в объёмах раствора $AgNO_3$ более 0,05 см^3, за результат принимают среднюю величину. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на 0,05 см^3. Одновременно выполняют холостое определение, используя для титрования 100 см^3 дистиллированной воды.

Если для установления точной молярной концентрации раствора нитрата серебра используют аттестованный раствор хлоридов с молярной концентрацией 0,0500 моль/дм^3 (см. приложение А), в колбу помещают 5,0 см^3 аттестованного раствора хлоридов с помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см^3, добавляют 95 см^3 дистиллированной воды и 1 см^3 раствора хромата калия.

10.2.3 Молярную концентрацию раствора нитрата серебра M_2, моль/дм^3 рассчитывают по формуле

$$M_2 = \frac{M_1 \, V_1}{V_2 - V_{кол}}, \qquad (1)$$

где M_1 - молярная концентрация аттестованного раствора хлоридов, моль/дм^3;

V_1 - объём раствора хлоридов, см^3;

V_2 - объём раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование аттестованного раствора хлоридов, $см^3$;

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

11 Выполнение измерений

11.1 Выполнение измерений при отсутствии мешающих влияний

Перед выполнением измерений массовой концентрации хлоридов в пробе воды неизвестного состава следует провести предварительную оценку их концентрации в соответствии с приложением В.

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают пипеткой с одной отметкой аликвоту пробы воды, объём которой зависит от предполагаемой концентрации хлоридов. При массовой концентрации хлоридов от 10 до 250 $мг/дм^3$ рекомендуется объем аликвоты пробы 100 $см^3$, свыше 250 до 800 $мг/дм^3$ – 50 $см^3$, свыше 800 $мг/дм^3$ – 25 $см^3$. Если объем аликвоты пробы меньше 100 $см^3$, то ее разбавляют до 100 $см^3$ дистиллированной водой.

Проба должна иметь величину pH 6-9, в противном случае доводят pH до этих значений с помощью раствора азотной кислоты, 0,1 $моль/дм^3$, или 0,4 %-ного раствора гидроксида натрия по универсальной индикаторной бумаге. Добавляют 1 $см^3$ раствора хромата калия и, при непрерывном перемешивании, медленно титруют из бюретки раствором нитрата серебра. При массовой концентрации хлоридов 50 $мг/дм^3$ и менее для титрования используют раствор нитрата серебра с молярной концентрацией 0,02 $моль/дм^3$, более 50 $мг/дм^3$ - 0,05 $моль/дм^3$.

При титровании вначале появляется белый осадок хлорида серебра. При приближении к конечной точке титрования возникает оранжевая окраска, скорость исчезновения которой замедляется по мере титрования. Конец титрования определяют по неисчезающей при перемешивании оранжевой окраске, появляющейся от одной капли раствора нитрата серебра. Для установления конечной точки титрования

целесообразно использовать "свидетель", в качестве которого используют недотитрованную пробу приблизительно с таким же содержанием хлоридов, как и в анализируемой пробе. Титрование повторяют и, если расхождение в объемах раствора нитрата серебра не превышает 0,1 $см^3$ при объеме нитрата серебра до 10 $см^3$ включительно и 0,2 $см^3$ при объеме нитрата серебра более 10 $см^3$, за результат принимают их среднее значение. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

Одновременно с титрованием анализируемых проб для учета индикаторной ошибки выполняют титрование холостой пробы - 100 $см^3$ дистиллированной воды; при этом содержание хлоридов в дистиллированной воде не должно превышать значений, установленных ГОСТ 6709.

Сливы растворов, содержащих соли серебра, собирают в специальную посуду, затем обрабатывают и утилизируют согласно правилам обращения с солями серебра.

11.2 Устранение мешающих влияний

11.2.1 При выполнении измерений массовой концентрации хлоридов аргентометрическим методом в природных водах мешающие влияния практически отсутствуют, за исключением цветности, обусловленной присутствием гумусовых веществ и (или) железа.

При выполнении измерений в очищенных сточных водах мешающие влияния могут также оказывать высокие концентрации сульфидов (более 1 $мг/дм^3$), сульфитов (более 50 $мг/дм^3$), тиосульфатов (более 100 $мг/дм^3$), цианидов (более 1 $мг/дм^3$), тиоцианатов (более 2 $мг/дм^3$) аммиак (более 5 $мг/дм^3$) карбонаты (более 100 $мг/дм^3$), фосфаты (более 25 $мг/дм^3$).

11.2.2 Если анализируемая проба имеет высокую цветность, мешающую выполнению титрования, устранить ее можно одним из следующих способов:

а) анализируемую воду медленно пропускают через колонку с активным углем, при этом первые 40-50 $см^3$ воды, прошедшие через колонку следует отбросить;

б) 200-250 см^3 анализируемой воды помешают в коническую колбу вместимостью 500 см^3, приливают 6,0-7,5 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 фильтрата следует отбросить.

11.2.3 При необходимости мешающее влияние карбонатов и аммиака устраняют подкислением пробы до pH 6-7. Сульфиды, сульфиты, тиосульфаты, цианиды разрушают, прибавляя к отмеренной для анализа слабощелочной пробе 1 см^3 пероксида водорода и оставляя на 10 мин.

Мешающее влияние перечисленных в 11.2.1 веществ можно также устранить разбавлением пробы, если исходная концентрация хлоридов достаточно высока.

11.2.4 Бромиды и иодиды титруются вместе с хлоридами в эквимолярных соотношениях. При выполнении измерений в природных водах, содержащих бромиды и иодиды в концентрациях намного ниже, чем концентрация хлоридов, их влиянием можно пренебречь.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

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

$$X = \frac{35{,}45 \cdot V \cdot M \cdot 1000}{V_1 - V_{хол}}, \qquad (2)$$

где 35,45 – масса моля хлорид-иона, г/моль;

V – объём раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование анализируемой пробы, см^3;

M - молярная концентрация раствора нитрата серебра, моль/дм^3;

V_1 - объем аликвоты пробы воды, взятый для титрования, см^3.

$V_{хол}$ - объём раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование холостой пробы, см^3

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

12.2 Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

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

где $\overline{X}$ - среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r (2,77 σ_r). Значения σ_r приведены в таблице 1.

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

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

12.3 Допустимо представлять результат в виде

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

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 $\Delta_л = 0,84\ \Delta$ 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 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).

13.1.2 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых 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

$$r_к = |X_1 - X_2|, \qquad (5)$$

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

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

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

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

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п . \qquad (7)$$

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 проб

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

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

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

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

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

$\bar{X}$ -результат контрольного измерения массовой концентрации хлоридов в рабочей пробе, мг/дм^3;

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

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

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

где $\Delta_{л\,x}$ ($\Delta_{л\,x}$ и $\Delta_{л\,x}$) – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации хлоридов 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 $\Delta_{л\,x'} = 0{,}84 \cdot \Delta_{x'}$ и $\Delta_{л\,x} = 0{,}84 \quad \Delta_x$.

13.3.4 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.

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

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R. \qquad (11)$$

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 хлоридов АР1-Cl^-

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора хлоридов, предназначенного для установления точной молярной концентрации растворов нитрата серебра и контроля точности результатов измерений массовой концентрации хлоридов в природных и очищенных сточных водах аргентометрическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованного раствора приведены в таблице А.1.

Таблица А1 - Метрологические характеристики аттестованного раствора хлоридов

Наименование характеристики		Значение характеристики для аттестованного раствора АР1- Cl^-
Аттестованное значение концентрации хлоридов	массовой, мг/дм^3	1,773
	молярной, моль/дм^3	0,05000
Границы погрешности аттестованного значения концентрации хлоридов (Р=0,95)	массовой, мг/дм^3	0,0023
	молярной, моль/дм^3	0,000064

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства

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

А.3.4 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

А.3.5 Шпатель.

А.3.6 Промывалка.

А 3.7 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82 с безводным хлоридом кальция.

А.3.8 Шкаф сушильный общелабораторного назначения с диапазоном температур до 300 °С.

А.4 Исходные компоненты аттестованного раствора

А.4.1 Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,9 %.

А.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

А.5 Процедура приготовления аттестованного раствора хлоридов АР1-Cl^-

Для приготовления аттестованного раствора АР1-Cl^- взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 1,461 г хлорида натрия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре от 250 °С до 270 °С в течение 2 ч. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят объём раствора до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают молярную концентрацию хлоридов 0,0500 моль/$дм^3$ и массовую концентрацию 1,773 мг/$см^3$.

А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора

Аттестованное значение молярной концентрации хлоридов M_1, моль/дм^3, рассчитывают по формуле

$$M_1 = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot 58{,}44} . \qquad (А.1)$$

Аттестованное значение массовой концентрации хлоридов C_1, мг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{m \ 35{,}45 \cdot 1000}{V \cdot 58{,}44} , \qquad (А.2)$$

где m – масса навески хлорида натрия, г;

V - вместимость мерной колбы, см^3.

35,45 и 58,44 - молярная масса хлорид-иона и хлорида натрия соответственно, г/моль.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-Cl^- выполняют по формулам

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_\mu}{\mu})^2 + (\frac{\Delta_m}{m})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2} \quad \text{или} \quad \Delta_1 = M_1 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_\mu}{\mu})^2 + (\frac{\Delta_m}{m})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2} , \qquad (А.3)$$

где C_1 (M_1) - приписанное раствору АР1-Cl^- значение массовой (молярной) концентрации хлоридов, мг/см^3 (моль/дм^3);

Δ_μ - предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ - массовая доля основного вещества (NaCl) в реактиве, приписанная реактиву квалификации «х.ч.», %;

Δ_m - предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m - масса навески хлорида натрия, г;

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

V - вместимость мерной колбы, $см^3$.

Погрешность приготовления аттестованного раствора $AP1\text{-}Cl^-$ равна

$$\Delta_1 = 1{,}773 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}1}{100})^2 + (\frac{0{,}0002}{1{,}461})^2 + (\frac{0{,}40}{500})^2} = 0{,}0023 \text{ мг/см}^3.$$

или $$\Delta_1 = 0{,}0500 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}1}{100})^2 + (\frac{0{,}0002}{1{,}461})^2 + (\frac{0{,}40}{500})^2} = 0{,}000064 \text{ моль/дм}^3.$$

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 профессиональным 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 и молярной концентрации хлоридов, погрешности ее установления и даты приготовления раствора.

А.10 Условия хранения

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

Приложение Б
(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 В
(рекомендуемое)

Предварительная оценка концентрации хлоридов в неизвестной пробе воды

В пробирку приливают 5см^3 анализируемой воды, добавляют 2 капли раствора азотной кислоты 0,5 моль/дм^3 и 3 капли 10 %-ного раствора нитрата серебра. По характеру появляющейся мути (осадка) оценивают ориентировочную концентрацию хлоридов в соответствии с таблицей В.1.

Таблица В.1– Предварительная оценка содержания хлоридов в неизвестной пробе воды

Характер помутнения пробы	Ориентировочная концентрация хлоридов, мг/дм^3
Слабая муть	От 1 до 10 включ.
Сильная муть	Св. 10 до 50
Плавающие хлопья	Св. 50 до 100 включ.
Оседающие хлопья	Св. 100 до 250 включ.
Белый объемистый осадок	Свыше 250

Если при предварительной оценке получена концентрация свыше 250 мг/дм^3, для уточнения повторяют оценку с пробой, разбавленной в 10-20 раз.

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 59.24-2006

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации хлоридов в водах аргентометрическим методом*
разработанная ГУ «*Гидрохимический институт*»
и регламентированная *РД 52.24.407-2006*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 с изменениями 2006 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 при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации хлоридов, 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 10,0 до 250,0 включ	0,6+0,004· X	0,6+0,011· X	0,6+0,011· X	1,4+0,030 X

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

Диапазон измерений массовой концентрации хлоридов 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 Р=0,95) R, мг/дм^3
От 10,0 до 250,0 включ	1,7+0,011 X	1,7+0,030 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 оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52 24 407-2006

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

Дата выдачи свидетельства 30 января 2006 г

Главный метролог ГУ ГХИ А А Назарова

gost.e-ecolog.ru