РОССИЙСКОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО ЭНЕРГЕТИКИ
И ЭЛЕКТРИФИКАЦИИ «ЕЭС РОССИИ»
Департамент научно-технической политики и развития

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ХИМИЧЕСКОМУ КОНТРОЛЮ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ ВОДЫ ЧЕРЕЗ БЕТОННЫЕ И ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫЕ ГИДРОТЕХНИЧЕСКИЕ СООРУЖЕНИЯ

РД 153-34.2-21.544-2002

ОАО «ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева»
Санкт-Петербург
2003

gost.e-ecolog.ru

РОССИЙСКОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО ЭНЕРГЕТИКИ
И ЭЛЕКТРИФИКАЦИИ «ЕЭС РОССИИ»
Департамент научно-технической политики и развития

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ХИМИЧЕСКОМУ КОНТРОЛЮ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ ВОДЫ ЧЕРЕЗ БЕТОННЫЕ И ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫЕ ГИДРОТЕХНИЧЕСКИЕ СООРУЖЕНИЯ

РД 153-34.2-21.544-2002

ОАО «ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева»
Санкт-Петербург
2003

Разработано Открытым акционерным обществом
«Всероссийский научно-исследовательский
институт гидротехники имени Б.Е. Веденеева»

Исполнители *Т.Е. АЛЕКСЕЕВА, Т.М. ГОЛЬДИНА, В.П. КУРНИКОВА, В.П. ТЕРСКИЙ*

Утверждено Департаментом научно-технической политики и развития РАО «ЕЭС России» 23.07. 2002 г.

Первый заместитель начальника *А.П. ЛИВИНСКИЙ*

Срок первой проверки настоящего РД – 2007 г.
Периодичность проверки – один раз в пять лет

Ключевые слова: бетонные и железобетонные гидротехнические сооружения, контроль безопасности, коррозия бетона, гидрохимический контроль, химический состав воды, фильтрация, методики количественного химического анализа, метрологическое обеспечение, отбор проб, организация наблюдений, критерии оценки.

© ОАО «ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева», 2003

УДК 620.197:626/627

Методические указания по химическому контролю коррозионных процессов при фильтрации воды через бетонные и железобетонные гидротехнические сооружения	РД 153-34.2-21.544-2002 Введено впервые

Дата введения 2004 – 01 – 01

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1. Назначение и область применения

Настоящий руководящий документ определяет порядок выявления коррозионных процессов при фильтрации природных вод через бетонные и железобетонные конструкции методами химического анализа природных и фильтрационных вод. Содержит методики количественного химического анализа, их метрологическое обеспечение; основные положения химического контроля вод при исследовании коррозионных процессов в бетонных и железобетонных гидротехнических сооружениях; перечень контролируемых параметров состава вод.

Настоящий руководящий документ обязателен для эксплуатационного персонала независимо от формы собственности ГТС.

1.2. Нормативные ссылки

1. ГОСТ 25794.1-83 – ГОСТ 25794.3-83. Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов.

2. ГОСТ 27384-87. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.

3. ГОСТ Р 8.563-96. Государственная система обеспечения единства измерений.

Издание официальное

Настоящие Методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения организации-разработчика.

4. СНиП 2.03.11-85. Защита строительных конструкций от коррозии.

5. СНиП 2.06.08-87. Бетонные и железобетонные конструкции гидротехнических сооружений.

6. РД 50-674-88. Методические указания. Метрологическое обеспечение количественного химического анализа.

7. РД 50.2.008-2001. Методики количественного химического анализа. Содержание и порядок проведения метрологической экспертизы.

8. МИ 1967-89 ГСИ. Выбор методов и средств измерений при разработке методик выполнения измерений. Общие представления.

9. МИ 2335-95 ГСИ. Методики выполнения измерений. Контроль качества результатов количественного химического анализа.

10. МИ 2336-95 ГСИ. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания.

11. МИ 2590-2000. Государственная система измерений. Эталонные материалы. Каталог 2000-2001.

12. Рекомендации по обследованию гидротехнических сооружений с целью оценки их безопасности. П 92-2001/ВНИИГ. С-Пб. 2001.

1.3. Терминология

Термины, используемые в настоящих Методических указаниях, даны в трактовке ГОСТ, указанной в Приложении А.

1.4. Химические процессы при развитии химической коррозии в бетонных и железобетонных сооружениях под воздействием природных вод

1.4.1. Коррозия бетона и железобетона под воздействием природных вод является следствием химического взаимодействия компонентов состава воды и компонентов цементного камня бетона с образованием продуктов реакции, переходящих в воду или остающихся в составе бетона. Следствием коррозионных процессов является изменение состава и свойств материала конструкции и состава природной воды.

В конструкциях водоподпорных бетонных гидротехнических сооружений основными путями фильтрации воды и сопровождающей ее коррозии являются трещины, швы, дефекты кладки, поры вокруг швов в плохо уплотненном бетоне. На скорость протекания коррозии оказывает влияние величина гидростатического давления. При фильтрации воды через бетон агрессивные свойства воды проявляются сильнее, чем при омывании конструкции. Скорость коррозионных процессов всех видов определяется и плотностью бетона. Высокая плотность бетона в достаточной степени препятствует развитию коррозии.

1.4.2. По составу ведущих признаков следует выделить три основных вида коррозии.

К I виду относятся все процессы коррозии, в которых под воздействием воды происходит растворение и вынос компонентов цементного камня из структуры бетона.

Ко II виду коррозии относятся процессы, при которых происходит химическое взаимодействие – обменные реакции – между компонентами цементного камня и воды. При высокой растворимости продуктов реакции имеет место их вынос из бетона, в случае малой растворимости – отложение их в порах бетона в виде аморфной, не обладающей вяжущими свойствами массы, не влияющей на дальнейший разрушительный процесс,

Коррозия *III вида* включает процессы, при развитии которых в порах бетона происходит накопление и кристаллизация малорастворимых продуктов взаимодействия компонентов цементного камня и природной воды с увеличением объема твердой фазы. Следствием такого расширения являются внутренние напряжения, приводящие к разрушению структуры бетона.

В чистом виде коррозия каждого из трех видов встречается редко. В зависимости от свойств бетона, состава агрессивной водной среды, условий их взаимодействия будут преобладать процессы, характерные для определенного вида коррозии. Вид коррозии классифицируется по преобладающему, ведущему признаку. При рассмотрении сущности процесса коррозии в конкретном случае должны быть учтены и вторичные, подчиненные явления, относящиеся к коррозии других видов.

Наряду с процессами деструкции бетона в большинстве сооружений имеют место процессы "самозалечивания" трещин за счет забивания их продуктами коррозии или продуктами их взаимодействия с компонентами природной воды, а также тампонирование трещин примесями механической взвеси, перемещаемой фильтрационным потоком.

В конечном итоге долговечность сооружений, работающих в условиях фильтрации речных и грунтовых вод, определяется совокупностью этих процессов.

1.4.3. *Коррозия I вида* (коррозия выщелачивания) развивается в мягких (имеющих низкую временную жесткость) водах, характерных для большинства рек России. Кроме того, коррозия I вида сопутствует развитию коррозии других видов за счет трансформации состава этих вод на начальных участках фильтрации через бетон сооружения.

Последовательность разрушения бетона при коррозии I вида заключается в постепенном и последовательном выщелачивании продуктов гидролиза минералов цементного клинкера после растворения легкорастворимых щелочных минералов и свободной извести. Признаки

коррозии I вида можно часто наблюдать в бетонах гидротехнических сооружений. Они наиболее заметны на участках высыхания воды, соприкасающейся с цементным камнем бетона в процессе омывания поверхности или фильтрации через бетон. Растворенный и вынесенный из бетона гидроксид кальция карбонизируется и кристаллизуется на поверхности в виде нерастворимого карбоната кальция, иногда образующего натеки в виде сталактитов и сталагмитов.

Интенсивному развитию коррозии I вида способствуют наличие и взаимное влияние трех факторов: низкая временная жесткость воды, высокая проницаемость и плохая укладка бетона.

Основным изменением в составе природной воды, сопровождающим коррозию выщелачивания, является обогащение ее состава растворенными компонентами цементного клинкера.

1.4.4. *Коррозия II вида* связана с развитием обменных реакций между кислотами или солями воды и составными частями цементного камня. Разрушение цементного камня при данном виде коррозии начинается в поверхностных слоях бетона. Если новообразования не обладают вяжущими свойствами и достаточной плотностью, чтобы препятствовать дальнейшему продвижению агрессивной среды, если они растворяются или смываются механически, то процесс коррозии затрагивает все более глубинные слои бетона, приводя к их разрушению. Если новообразования нерастворимы или продукты коррозии не удаляются, процесс коррозии будет тормозиться, и его интенсивность будет определяться свойствами поверхностного слоя. Слой продуктов реакции образуется постепенно в процессе развития коррозии, поэтому начальная скорость процесса коррозии будет на несколько порядков выше той, которая установится при переходе процесса из диффузионно-кинетической области в собственно диффузионную.

Наиболее часто встречающаяся в природных водах коррозия бетона II вида – углекислотная коррозия т.е. коррозия под действием углекислых вод. Углекислотная коррозия является частным случаем общекислотной коррозии и развивается в жестких природных водах с большим содержанием гидрокарбоната кальция $Ca(HCO_3)_2$ и некоторым количеством агрессивной углекислоты CO_2.

Собственно углекислотная коррозия имеет подчиненное значение по отношению к коррозии физического выщелачивания при тех концентрациях CO_2, которые характерны для природных вод. Главная ее роль сводится к разрушению карбонатной пленки, образовавшейся ранее на поверхности бетона до контакта его с водой.

Степень разрушения бетона при углекислотной коррозии зависит не только от концентрации агрессивных компонентов в природной воде, но

и от свойств бетона и условий притока и обмена воды у его поверхности. При свободном быстром омывании бетона в открытых водных объектах коррозия бетона, особенно при незначительной его плотности, может протекать достаточно быстро.

Наряду с разрушающим действием при коррозии II вида имеют место процессы не только уплотнения бетона в его массиве, но и "самозалечивания" трещин, снижающие фильтрационные показатели бетонных конструкций за счет образования карбонатов. Исследование состава фильтрующей воды позволяет регистрировать эти процессы и прогнозировать их развитие.

Коррозия II вида обусловлена воздействием на бетон любых, помимо угольной, природных кислот органического и неорганического происхождения (гуминовой, сероводородной и др.). Свободные кислоты в природных водах обычно встречаются редко. Исключением является лишь углекислота, присутствующая почти во всех природных водах. Сернистая и серная кислоты в небольших количествах встречаются в торфяных водах. Почвы содержат гумусовые, креновые и апокреновые кислоты. В застойных участках морского побережья, где создаются условия для быстрого развития бактериальной жизни, возможно присутствие, как правило, в незначительных количествах ряда органических и неорганических кислот.

В отдельных случаях при наличии стечения благоприятных обстоятельств (температурных условий, химического состава воды, наличия в ней органических загрязнителей и др.) возникают биологические сообщества микроорганизмов, продуцирующих в процессе жизнедеятельности значительное количество органических и минеральных кислот. У поверхности бетона возникает среда с весьма высоким содержанием свободных водородных ионов (pH имеет более низкие значения, чем в природных водах). Такая среда является сильноагрессивной по отношению к поверхности бетона и может в определенных условиях привести к резкому снижению его прочности. Вопросы, связанные с биокоррозией бетона, стали предметом внимания и изучения только в последние десятилетия.

II вид коррозии вызывается также действием магнезиальных солей. Соли магния, в основном сульфат и хлорид магния, часто присутствуют в поверхностных и грунтовых водах, как правило, в незначительных концентрациях. Довольно большое количество названных солей содержится в морских водах. Основные реакции, протекающие между гидроксидом кальция, выщелачиваемым из бетона, и солями магния, состоят в обмене анионами, вследствие чего образуется практически нерастворимый гидроксид магния и хорошо растворимые сульфаты и хлориды кальция.

В порах бетона откладывается аморфный гидроксид магния. При низких концентрациях в воде магнезиальной соли (примерно 1 – 2%) образующаяся рыхлая, хорошо проницаемая для воды структура гидроксида магния не препятствует дальнейшему развитию коррозии. При более высоких (около 5% и выше) концентрациях в воде магнезиальной соли плотность пленки гидроксида магния растет, способствуя в некоторых случаях уплотнению бетона и повышению его стойкости. Стойкость бетона по отношению к магнезиальной коррозии зависит от его плотности и от состава использованного цемента.

Следствием этих процессов является уменьшение концентрации ионов магния в фильтрующей воде при неизменности концентраций в ней сульфатов и хлоридов.

1.4.5. *Коррозия III вида* сопровождается образованием в результате взаимодействия компонентов воды и цементного клинкера новых соединений, имеющих большой объем, низкую растворимость и остающихся в структуре цементного камня. Такое внедрение новообразований приводит к нарушению прочности структуры за счет объемной деформации. Внедрение в структуру цементного камня с последующей кристаллизацией в ней и соответствующими деструктивными действиями может иметь место и в случае привнесения соли извне с фильтрующей через сооружение водой.

При коррозии III вида в порах бетона накапливаются соли и на начальных стадиях он уплотняется. Если этот процесс развивается медленно, начальное уплотнение бетона создает картину ложного благополучия. Из-за этого не всегда удается распознавать начальную стадию коррозии III вида. Чем медленнее протекает коррозия, тем позднее наступает сброс прочности. У неплотных, хорошо проницаемых для жидкости бетонов начало выраженного разрушения в сильно агрессивной среде наступает в течение нескольких недель или месяцев. У плотного, стойкого и прочного бетона перелом кривой роста прочности наступает иногда лишь по истечении нескольких лет эксплуатации. Также замедленно идет процесс разрушения легких бетонов на пористых заполнителях и бетонов с повышенным содержанием пор, так как повышенный резерв пор позволяет разместиться в них большему количеству новообразований прежде, чем начнет развиваться внутреннее давление.

Коррозионные процессы III вида значительно интенсифицируются при попеременном смачивании конструкции и ее высыхании, а также при частичном погружении. Изменение температуры в процессе эксплуатации сооружения, особенно попеременное замораживание и оттаивание, также приводит к усилению коррозии. Гидростатический напор

существенно ускоряет коррозию III вида как при постоянном, так и при периодическом действии агрессивной среды.

Наиболее распространенной разновидностью коррозии бетона III вида под воздействием природных вод является сульфатная коррозия. В слабоминерализованных водах, как правило, преобладает сульфат кальция, в сильно минерализованных – сульфаты калия и магния.

При достижении определенной для каждой конкретной солевой системы концентрации сульфата кальция в агрессивной водной среде может развиваться коррозия III вида с кристаллизацией в поровом пространстве гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и гидросульфоалюминатов кальция. Особенно большое влияние на развитие коррозии бетона III вида имеет 30-ти водный гидросульфоалюминат $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 30H_2O$, кристаллы которого очень велики из-за большого количества входящей в них кристаллизационной воды. Образование гидросульфоалюминатов кальция в цементном камне и интенсивность этого процесса зависят не только от концентрации сульфата кальция в поровом растворе, но и от концентрации в нем гидроксида кальция.

1.4.6. *Коррозия арматуры* чаще всего происходит по электрохимическому механизму. Щелочная среда, присущая поровой воде бетонов, препятствует растворению металла. Незначительная коррозия арматуры в бетоне объясняется пассивностью стали в щелочной среде. Все известные случаи коррозии арматуры в бетоне связаны с тем, что по той или иной причине поверхность арматуры остается активной или не полностью пассивируется при изготовлении конструкции, либо теряет пассивность в процессе эксплуатации. Тем не менее снижение pH порового раствора бетона ниже pH = 12 при свободном доступе воздуха (трещины, разломы) и pH=11,5 при ограниченном доступе воздуха являются критическими значениями pH, за которыми может начаться коррозия арматуры в воде, не содержащей активирующих ионов.

Наиболее сильными активаторами электрохимической коррозии металла в природных водах являются хлорид-ионы. Некоторое, значительно меньшее активирующее действие оказывают и сульфаты. В одинаковых экспериментальных условиях активация металла и развитие его коррозии возникают при наличии в воде 4 – 6 мг/л хлорид-иона и 800 – 1000 мг/л сульфат-иона. Наибольшее развитие в агрессивной среде коррозионные процессы арматуры приобретают при наличии в бетоне трещин. Начало коррозии в трещине связано с локальной депассивацией металла арматуры в результате нарушения контакта стали с бетоном и изменением условий, при которых обеспечивается стабильность пассивирующих сталь пленок оксида железа. Проницаемость трещин для агрессивных активирующих ионов намного выше проницаемости монолитного бетона.

Эффективный коэффициент диффузии активирующих ионов в трещине шириной 0,2 мм примерно на три порядка выше, чем в бетонах средней плотности, а при капиллярном подсосе жидкости скорость переноса еще более увеличивается.

В целом при наличии трещин в бетоне агрессивное действие хлоридов и сульфатов по отношению к арматуре при одной и той же их суммарной концентрации в природной воде будет увеличиваться с увеличением градиента напора. При равных градиентах напора агрессивность воды с одинаковой концентрацией суммы хлоридных и сульфатных ионов будет выше в зоне периодического насыщения бетона водой по сравнению с зоной постоянного водонасыщения, причем с увеличением числа циклов периодического насыщения водой ее агрессивность нарастает. Наибольшая агрессивность воды, содержащей хлоридные и сульфатные ионы, в одинаковых концентрационных условиях будет реализовываться в зоне капиллярного подсоса и брызг.

Являясь активаторами коррозии, сульфат- и хлорид-ионы не вступают в химическое взаимодействие с металлом. Поэтому сам процесс коррозии арматуры не может быть отслежен и идентифицирован по изменению концентрации компонентов состава природной воды после фильтрации ее через железобетонную конструкцию. Регистрация этого процесса может вестись только по появлению в составе воды (или увеличению концентрации) ионов железа.

1.5. Основные требования, предъявляемые нормативными документами к контролю состава природных вод для прогнозирования развития коррозионных процессов

1.5.1. По степени воздействия на строительные конструкции агрессивные воды подразделяются на слабоагрессивные, среднеагрессивные и сильноагрессивные. Вследствие чрезвычайно сложной природы химической коррозии, определяемой как отдельными компонентами состава воды, так и их сочетанием, а также зависимости интенсивности коррозионных процессов от состава бетона, его плотности, условий его омывания водой или фильтрации через него воды степень агрессивного воздействия будет определяться сочетанием всех перечисленных факторов, что и регламентируется действующим СНиП 2.03.11-85 (Приложение В, табл. В.1 – В.3).

1.5.2. Перечень подлежащих выявлению химических показателей, определяющих агрессивность жидких сред по отношению к бетону и арматуре, практически не зависит от состава цемента, марки бетона по

водонепроницаемости, коэффициентов фильтрации грунтов основания сооружения, работы его в напорном или безнапорном режиме и включает (согласно СНиП 2.03.11-85) следующие показатели:

водородный показатель (pH);

содержание агрессивной углекислоты;

содержание магнезиальных солей в пересчете на ион Mg^{2+};

содержание аммонийных солей в пересчете на ион NH_4^+;

содержание едких щелочей в пересчете на ионы Na^+ и K^+;

содержание сульфатов в пересчете на сульфат-ион;

содержание хлоридов в пересчете на хлорид-ион;

суммарное содержание сульфатов, хлоридов, нитратов и других солей при наличии испаряющих поверхностей.

Поскольку СНиП 2.03.11-85 регламентирует компоненты жидких сред природного и техногенного характера, выбор определяемых компонентов в природных водах для оценки их потенциальной агрессивности по отношению к гидротехнической конструкции может быть скорректирован, исходя из общих сведений о составе природных вод.

1.5.3. При наличии в жидкой среде нескольких агрессивных компонентов оценка агрессивного воздействия среды производится по наиболее агрессивному, т.е. определяющему высшую степень агрессивного воздействия среди прочих агрессивных показателей.

1.5.4. В СНиП 2.06.08-87 опосредованно нормируется мера агрессивности природных вод, содержащих гидрокарбонаты, хлориды и сульфаты, по условию коррозионной стойкости бетона и по условию сохранности арматуры в массивных напорных бетонных и железобетонных конструкциях через допускаемую ширину раскрытия трещин для сооружений I класса в разных условиях воздействия среды на конструкцию (Приложение В, табл.В.4, В.5).

1.5.5. В настоящее время нормативы качества вод с учетом биокородирующих факторов не разработаны. Однако с учетом накопленных знаний, эти факторы должны учитываться при исследовании коррозионных процессов в эксплуатируемых бетонных гидротехнических сооружениях. Перечень компонентов, контролирующих биокоррозионный процесс, изложен в п. 2.1.

1.6. Основные требования к выбору мест отбора проб и периодичности контроля

1.6.1. Выбору мест отбора проб должно предшествовать визуальное обследование сооружения. В ходе обследования следует установить наличие и масштаб фильтрации через бетон, трещины и швы, выщелачивание

цемента с фиксированием подтеков, наростов, следов разрушения бетона. Подготовка к визуальному обследованию должна включать детальное изучение результатов предшествующих наблюдений и обследований, выполненных как эксплуатационным персоналом, так и в ходе специальных исследований.

1.6.2. Выбор мест отбора проб воды на химический анализ и назначение периодичности отбора проб воды должны базироваться на наблюдениях и исследованиях фильтрационных процессов и приурочиваться к ним. Общие принципы проведения натурных наблюдений и исследований фильтрационных процессов на бетонных и железобетонных плотинах изложены в Пособии к СНиП [1].

1.6.3. С учетом разнообразия конструкций сооружений, природы и свойств их оснований, режима эксплуатации, наличия и характера дефектов в сооружении программа наблюдений за фильтрационным и химическим режимами в теле и основании плотины должна разрабатываться индивидуально для каждого сооружения, базируясь на общих принципах. Разработка таких программ должна производиться проектной организацией и утверждаться главным инженером объекта.

1.6.4. Основанием для организации наблюдений за состоянием бетона инструментальными методами с привлечением данных о химическом составе фильтрующей воды являются следующие показатели визуального обследования: наличие фильтрующих трещин; интенсивное высачивание воды на дневную поверхность; течи в швах сооружения; выходы из дренажных устройств в бетонной кладке.

1.6.5. Коррозионные процессы, имеющие место в цементационной завесе, суффозионные процессы в основании сооружения контролируются составом воды в пьезометрах, а также составом и фильтрационным расходом воды в дренажных галереях основания. Отбор проб должен по возможности производиться из пьезометров, учитывающих различие геологического строения и водопроницаемости пород основания.

1.6.6. Для контроля суффозионных процессов в грунтах береговых примыканий и в цементационных завесах отбор проб на химический анализ должен производиться из системы пьезометров в береговых врезках, контролирующих обходную фильтрацию, в том числе из пьезометров по обе стороны от цементационных завес. При этом необходимо производить отбор проб из глубинных пьезометров, водоприемники которых расположены на разной глубине, контролирующие массивы с различным литологическим строением и различной водопроницаемостью. Определенная информация может быть получена при отборе и анализе проб воды из дренажных устройств, отводящих воду, фильтрующуюся в обход плотины.

1.6.7. Коррозионные процессы в бетоне напорной грани плотины контролируются составом и величиной фильтрационного расхода воды в смотровых галереях различных ярусов. При необходимости контролировать фильтрационные расходы и химический состав воды на отдельных участках плотины, отличающихся свойствами, состоянием бетона, водопроницаемостью основания и т.д., соответствующие участки должны быть изолированы от соседних так, чтобы измеряемые фильтрационные расходы и состав воды относились бы именно к этим участкам.

1.6.8. Большой практический интерес для оценки долговечности бетона и допустимой ширины раскрытия трещин при коррозии имеют вопросы развития коррозионных процессов непосредственно по трещинам массива и вопросы "самозалечивания" трещин. Названные процессы следует изучать путем отбора проб воды, изливающейся из трещин и швов.

1.6.9. При контроле химического воздействия фильтрующей воды на состояние бетона (помимо отбора проб воды из дренажей, трещин и швов) необходимо производить отбор проб воды из водохранилища. Места отбора проб воды из водохранилища вдоль напорного фронта и по глубине должны быть по возможности согласованы с местами выхода профильтровавшейся воды, т.е. отбор проб желательно производить перед наиболее фильтрующими секциями плотины на соответствующих высотных отметках.

1.6.10. Отбор проб воды на химический анализ должен осуществляться циклами по установленной сетке мест отбора во всех намеченных для контроля местах выхода профильтровавшейся воды на дневную поверхность и на границах питания, т.е. из водохранилища, а при необходимости, и из нижнего бьефа. Длительность цикла, как правило, должна быть в пределах одной рабочей смены.

1.6.11. Частота проведения циклов отбора проб на химический анализ должна быть соотнесена с результатами ежемесячных измерений фильтрационных расходов, но в общем случае составлять не менее двух раз в году. Это позволит отразить динамику сезонных колебаний состава фильтрата, характерную для сезонного изменения состава природных вод, и динамику сезонных изменений фильтрационных расходов, выявленных на ряде сооружений (отбор проб в паводок и межень).

1.6.12. При необходимости детального исследования динамики коррозионного процесса при фильтрации на отдельных участках (например, через трещину или шов) частота отбора проб воды на химический анализ может быть увеличена в соответствии со скорректированной программой исследований. При этом трещины с расходом более 2 л/час должны находиться под усиленным контролем с более частым измерением расхода и определением химического состава воды. Увеличе-

ние частоты отбора проб фильтрующей воды следует применять и по отношению к новым очагам фильтрации. Отбор проб воды из них с фиксацией расхода должен проводиться в течение месяца с интервалом в 10 дней. Далее наблюдения могут проводиться один раз в месяц, а затем один раз в полгода наряду с сезонными наблюдениями по ранее выявленным и наблюдаемым местам фильтрации. Увеличение частоты отбора проб на химический анализ необходимо проводить и при возрастании расхода воды через трещины (дрены, швы) для выяснения причин повышения водопроницаемости бетонной кладки. В этом случае частота отбора и анализа проб должна быть в течение полугода ежемесячной и проводиться одновременно с ежемесячным измерением расхода воды из трещин.

2. ПЕРЕЧЕНЬ КОНТРОЛИРУЕМЫХ ПАРАМЕТРОВ СОСТАВА ВОД

2.1. Перечень гидрохимических показателей, подлежащих контролю в водах, контактировавших с бетоном гидротехнических сооружений, для выявления процессов коррозии

2.1.1. Анализ, систематизация и обобщение результатов научных исследований в области химической коррозии бетонных и железобетонных конструкций позволяет регламентировать перечень показателей состава воды, контролируемых методами химического анализа.

2.1.2. В составе природных вод и фильтратов наряду с показателями, регламентированными СНиП 2.03.11-85, обязательному определению подлежат те показатели, которые входят в состав природных вод, а также образуются вследствие взаимодействия природной воды с материалом сооружения, но не инициируют процесс коррозии.

2.1.3. В первую очередь таким показателем является карбонат-ион (CO_3^{2-}), присутствующий в незначительных концентрациях во многих природных водах при pH более 8, и практически обязательно присутствующий в составе фильтрата в повышенных концентрациях в результате процессов взаимодействия природной воды с бетоном.

2.1.4. Ион кальция (Ca^{2+}) подлежит обязательному определению в составе природных вод и вод после контакта с бетоном, так как его концентрация, как правило, значительно меняется при контакте с бетоном, являясь одним из главных индикаторов коррозионных процессов.

2.1.5. В составе фильтратов или вод застойных зон при pH более 10 обязательному определению подлежит гидроксид-ион (OH^-), который является продуктом выщелачивания бетона.

2.1.6. Низкая щелочность профильтровавшей воды (pH<4) может являться свидетельством имевших место процессов биокоррозии, и определению в составе природной воды и воды после контакта с сооружением подлежат нитрат- и нитрит-ионы (NO_3^- и NO_2^-). При наличии восстановительной среды биокоррозия может сопровождаться образованием аммиака и ионов аммония (NH_3, NH_4^+), также подлежащих определению.

2.1.7. В случае сопровождающей биокоррозию сульфатредукции и выделения сероводорода (H_2S), регистрируемого по характерному запаху, определению в составе фильтрата подлежат это соединение и его формы – ионы HS^- и S^{2-}. Наличие тионовых бактерий обусловит при биокоррозии присутствие в воде сульфит- (SO_3^{2-}) и тиосульфат-ионов ($S_2O_3^{2-}$), которые подлежат определению.

2.1.8. Перечисленные выше химические компоненты следует определять как в составе фильтратов, так и в природной воде верхнего бьефа.

2.2. Перечень параметров, косвенно влияющих на изменение состава природных вод и фильтратов, подлежащих определению

2.2.1. Ряд параметров косвенно влияет на изменение состава природных вод, а также на изменение состава фильтрующей через бетон воды, и обязательно должны регистрироваться при проведении наблюдений за коррозионными процессами в бетоне под воздействием природных вод.

2.2.2. К таким показателям, прежде всего, относится температура воды. Изменение температуры воды сдвигает равновесие в соотношении компонентов карбонатной системы, а следовательно, и в кислотно-основном состоянии воды, и может существенным образом отразиться на ходе коррозионных процессов.

2.2.3. Состав природных вод подвержен выраженному сезонному колебанию, обусловленному не только изменением температурных условий, но и режимом питания водных объектов. Поэтому наблюдения за коррозионными явлениями в бетонных конструкциях плотин или бетонных плотинах должны строиться с учетом этих сезонных колебаний, а полученные данные в обязательном порядке сопровождаться информацией о водном режиме реки (водохранилища) на период проведения наблюдений.

2.2.4. Изменение фильтрационного режима в сооружении зависит от глубины протекания коррозионных процессов, а следовательно, имеет прямое выражение в количественных характеристиках концентрационного состава фильтрующей через сооружение воды при неизменном составе природной воды. Для последующей интерпретации данных химического

контроля необходимо иметь информацию о фильтрационном режиме в сооружении, включающую:

напор на сооружение;

фильтрационные расходы;

изменение во времени фильтрационных расходов;

распределение по различным участкам сооружения вплоть до выделения отдельных трещин, дрен;

данные по ширине раскрытия трещин и дрен.

2.2.5. При одном и том же составе исходной природной воды ее воздействие на материал сооружения будет различно при прохождении через бетоны различной плотности и марок. Интерпретация данных химического контроля состава фильтратов и прогнозирование дальнейшего развития коррозионных процессов будут значительно более достоверными при более полной информации по составу и структуре бетона.

2.2.6. Интерпретация коррозионных процессов помимо информации по составу природной воды и фильтратов должна сопровождаться информацией по характеру и химическому составу отложений солей в случае их обнаружения (налетов, натеков, сталактитов, сталагмитов).

3. ПРИНЦИПЫ ОРГАНИЗАЦИИ НАБЛЮДЕНИЙ ЗА ПРОЦЕССАМИ КОРРОЗИИ БЕТОННЫХ И ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ГИДРОТЕХНИЧЕСКИХ СООРУЖЕНИЙ

3.1 Типовые схемы проведения наблюдений

3.1.1. Наблюдения за химическими процессами, сопровождающими фильтрацию воды в бетонных и железобетонных плотинах и связанными с коррозией бетона и арматуры, необходимо проводить как в теле, так и в основании плотины.

3.1.2. В теле плотин наблюдения проводятся за изменением химического состава воды при фильтрации, идущей через напорную верховую грань плотины. Наблюдения за химическим составом воды сопровождают наблюдения за фильтрационным режимом в сооружении и корректируются на основании полученных данных по этим исследованиям.

3.1.3. В отличие от фильтрационных исследований, где интегральные характеристики фильтрационных расходов достаточно информативны, интегральные изменения химического состава воды, собранной с различных участков фильтрационного фронта в единый коллектор, зачастую не несут никакой практической информации, поскольку не привязаны к определенным участкам коррозии, а следовательно, не являются диагностическим инструментом, позволяющим в дальнейшем принять необ-

ходимое инженерное решение. Более того, изменения, имеющие ярко выраженный характер на отдельных участках плотины, могут быть практически снивелированы отсутствием таковых изменений на других участках (каналах) фильтрации и не отразиться на изменении состава воды в интегральной пробе, создавая иллюзию видимого благополучия в сооружении в целом несмотря на наличие интенсивной коррозии на различных участках.

Получение информации о развитии коррозионных процессов на различных участках напорной грани плотины осуществляется отбором проб воды на проведение химического анализа из смотровых галерей различных ярусов с учетом их пространственной структуры. Программа исследований должна предусмотреть возможность наблюдения за коррозионными процессами на отдельных участках по всей плоскости напорной грани как по высоте плотины, так и по длине напорного фронта.

3.1.4. При исследовании процессов коррозии по высоте плотины для исключения транзитного расхода воды из вышерасположенных галерей отверстия всех дренажных скважин в полу вышележащих галерей должны плотно перекрываться крышками или пробками. Это обеспечит идентификацию состава фильтрата в нижерасположенной галерее как фильтрата, принадлежащего данному участку плотины по высоте. При этом необходимо единовременно производить отбор для анализа пробы воды в верхнем бьефе на отметке, расположенной на уровне исследуемого участка плотины, а также выполнять сравнение показателей состава фильтрата с показателями воды верхнего бьефа на данном участке.

Для выявления коррозионных процессов при фильтрации воды вдоль напорной грани следует организовать отбор и химический анализ проб воды на отдельных участках водосборных кюветов смотровых галерей. При этом по возможности необходимо предусмотреть техническое решение по отсечению потока фильтрата на данном исследуемом участке от соседних участков, а также отсечение потока на данном участке от транзитного потока из вышерасположенных галерей. Отбор проб из кюветов смотровых галерей следует производить посекционно в соответствии со структурой членения плотины на секции конструктивными швами. В случае выявления явного изменения химического состава воды в отобранной пробе, свидетельствующего о достаточно выраженном коррозионном процессе, поиск наиболее подверженного коррозии участка может быть продолжен путем отсечения перегородками отдельных участков кюветы внутри секции и отбора воды с выделенных участков. Во всех случаях отбор проб на соответствующем участке должен сопровождаться измерением фильтрационного расхода воды на данном участке.

3.1.5. В случае необходимости бóльшей детализации коррозионных процессов до уровня процессов, протекающих непосредственно через трещины и швы, химическому анализу должна подвергаться вода, фильтрующая через трещины и швы.

Исследование изменения химического состава фильтрующей воды, выходящей на дневную поверхность непосредственно через трещины и швы в галереях, должно производиться отбором проб воды с обязательным замером расходов воды в месте выхода. При исследовании изменения состава воды в трещинах и швах последние должны ранжироваться по величине фильтрационного расхода на трещины с капельным истечением, с малым расходом (до 0,1 л/мин), со стабильным расходом (свыше 0,3 л/мин).

3.1.6. Исследования изменения химического состава воды в основании плотины могут дать информацию об изменении фильтрационного режима в основании плотины по наличию процессов химической суффозии в грунтах основания плотины, по развитию коррозионных процессов в цементационной завесе или бетонной плите основания.

Информация об изменении фильтрационного режима в основании плотины и о химической суффозии грунта основания может быть получена при надлежащем отборе проб и их химическом анализе из пьезометров, контролирующих фильтрационные процессы в основании бетонных плотин. При наличии нескольких осевых поперечных пьезометрических створов контактных пьезометров, скважины которых бурятся из поперечных галерей, отбор проб должен производиться с учетом пространственной структуры как из пьезометров вдоль одного створа, так и из пьезометров различных створов.

3.1.7. Коррозионные процессы, имеющие место в цементационной завесе, должны контролироваться отбором проб воды с их последующим химическим анализом из пьезометров, скважины для которых выходят из цементационной галереи по обе стороны от цементационной завесы в случае малопроницаемых пород основания и с низовой стороны цементационной завесы в случае сильно водопроницаемых трещиноватых оснований. Отбор проб следует проводить из пьезометров заглубленных на различных глубинах, что, в свою очередь, зависит от геологического строения и водопроницаемости пород основания плотины.

В гравитационных плотинах с расширенными швами, а также в контрфорсных плотинах на маловодопроницаемых основаниях, в которых водоприемники контрольного продольного створа пьезометров расположены ниже цементационной завесы, коррозионные процессы в ней контролируются отбором и анализом проб воды из одиночных пьезомет-

ров на оси контрфорса и у его грани или из пьезометров поперечных створов, расположенных в различных секциях основания плотины.

В арочных плотинах при наличии цементационной завесы коррозионные процессы в ней контролируются составом воды, отбираемой из двух верховых пьезометров, расположенных по обе ее стороны.

3.1.8. При наличии цементационных завес или бетонных диафрагм в береговых примыканиях плотин коррозионные процессы в этих элементах плотин контролируются анализом химического состава воды из расположенных кустами пьезометров, водоприемники которых находятся на различной глубине контролируемого массива с учетом залегания пластов различной водопроницаемости.

3.2. Критерии оценки характера и интенсивности коррозионных процессов по данным химического контроля вод

3.2.1. Оценка характера и интенсивности коррозионных процессов по данным химического контроля состава фильтрующей воды производится по качественному и количественному изменению состава природной воды вследствие контакта с корродируемыми материалами при фильтрации с учетом фильтрационных расходов и температурных параметров, а также визуально выявленных признаков коррозии.

3.2.2. Различным видам коррозии на их различных стадиях соответствуют достаточно характерные изменения в составе профильтровавшей через сооружения воды.

Рост концентраций ионов калия и натрия, высокая щелочность фильтрующей воды (pH=10 – 12 и более) при практическом отсутствии в ней сульфата кальция ($CaSO_4$) и относительно небольшом содержании гидроксида кальция ($Ca(OH)_2$) свидетельствуют: о наличии коррозионного процесса I вида (коррозии выщелачивания); о начальной стадии этого процесса; о невыщелаченном состоянии бетона; о том, что между бетоном и фильтрующей водой имел место длительный контакт, не сопровождаемый непрерывной сменой воды у его поверхности и что этот контакт, скорее всего, имел место при фильтрации воды по узким и длинным трещинам через поры бетона.

Незначительная (вплоть до полного отсутствия) концентрация в фильтрующей воде ионов калия и натрия при ее высокой щелочности и высоких (вплоть до пределов растворимости и выше) концентрациях $Ca(OH)_2$ свидетельствуют: о наличии коррозионного процесса I вида; о начальной его стадии; о том, что бетон подвержен воздействию воды с постоянной ее сменой и что фильтрация воды, скорее всего, шла по широким трещинам.

Снижение временной жесткости природной воды свидетельствует о начальной стадии углекислотной коррозии II вида.

Увеличение временной жесткости фильтрующей воды по сравнению с ее концентрацией в природной воде свидетельствует о развитии процесса углекислотной коррозии II вида, характеризуемой растворением карбонатной пленки агрессивной углекислотой.

Появление в фильтрующей воде карбонатов калия и натрия свидетельствует о развитии коррозионных процессов I и II вида.

Снижение концентрации сульфатов в фильтрующейся воде с переходом их в состав малорастворимого гипса имеет место при длительном контакте воды с бетоном.

3.2.3. Поскольку практически всегда имеет место сочетание различных видов коррозии с преобладанием одного из них, совокупность перечисленных процессов, развивающихся во времени, приводит, как правило, к следующим изменениям химического состава воды.

Содержание щелочных металлов натрия и калия, как правило, возрастает. Возрастание происходит тем в большей степени, чем благоприятнее условия взаимодействия воды с бетоном, чем больше в клинкере содержится соединений щелочных металлов. При длительной смене воды и обеднении щелочными металлами бетона в объеме, подвергающемся выщелачиванию, концентрация щелочных металлов в составе фильтрующей воды падает.

Содержание ионов кальция сначала падает, затем растет. Полное отсутствие ионов кальция отмечается в начальных стадиях коррозии бетона под воздействием бикарбонатных вод, имеющих практически только временную жесткость. В том случае, если бетон обеднен щелочными металлами и имеет место длительный контакт такого бетона с водой, содержание в воде гидроксида кальция может достигнуть концентраций насыщения и даже пересыщения по данному соединению.

Концентрация иона магния при развитии коррозионных процессов быстро уменьшается. В начальной стадии коррозии в бикарбонатных водах снижение концентрации ионов магния происходит медленнее, чем снижение концентрации ионов кальция. Это связано с большей растворимостью карбоната магния по сравнению с карбонатом кальция, чрезвычайно малая растворимость которого характеризуется в некоторых случаях практически полным отсутствием в воде ионов кальция при значительном содержании в ней ионов магния на начальных этапах коррозии.

Содержание гидрокарбонатных ионов по мере развития коррозии снижается и довольно быстро практически исчезает. Карбонат-ион накапливается только в случае перехода в воду или наличия в ней эквивалентного количества ионов калия и натрия при отсутствии в воде гидро-

ксида кальция. При pH < 10 определенное количество карбонатных ионов может появиться в воде за счет растворения карбоната магния.

Концентрация сульфатных ионов по мере развития коррозии снижается вплоть до полного исчезновения в составе воды. В некоторых случаях при длительном контакте маломинерализованной и соленой воды с высоким содержанием хлоридов щелочных металлов имеет место растворение гипса из цементного камня и рост концентрации ионов сульфата в фильтрующей воде.

Содержание хлоридов при развитии коррозионных процессов в бетоне и железобетоне практически не меняется. Существенное изменение концентрации данного компонента указывает на смешение различных вод, которое, например, может иметь место при смешении воды верхнего бьефа с водой нижних водоносных горизонтов в основании сооружения.

3.2.4. Совокупность выявленных качественных и количественных изменений в составе исходной воды при прохождении ее через бетонную и железобетонную конструкции позволяет идентифицировать коррозионный процесс и определять его динамику. Наиболее наглядной формой для выявления динамики коррозионных процессов является построение графиков зависимости изменения концентраций отдельных компонентов во времени. Принимая во внимание взаимосвязь состава воды с фильтрационным расходом, параллельно с графиками изменения во времени компонентного состава фильтрующей воды должны строиться графики изменения во времени фильтрационных расходов в исследуемых точках отбора. В свою очередь изменение фильтрационных расходов в значительной мере зависит от изменения уровня воды в верхнем бьефе, что также должно отражаться графической зависимостью. Совокупность информации по составу воды, фильтрационным расходам, уровням воды в верхнем бьефе, учет изменения температурного режима позволяют выявить определенные закономерности в развитии коррозионных процессов и прогнозировать их дальнейшее развитие.

3.2.5. Сложность химической природы коррозионных процессов требует привлечения специалистов для интерпретации данных химического состава фильтрационных вод.

4. МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОД

4.1. Назначение и область применения

Настоящий раздел Методических указаний включает методики количественного химического анализа природной и профильтровавшейся через основание и тело гидротехнических сооружений воды. Результаты

анализов позволяют выявить коррозионные процессы в материале сооружения.

Методики не предназначены для контроля экологического состояния водных объектов, а также для анализа морских и соленых вод.

В приведенных ниже методиках реализованы методы, широко апробированные в практике гидрохимических исследований. Описания отдельных стадий и этапов аналитических процедур соответствуют государственным стандартам на методы анализа питьевой воды, руководящим документам Росгидромета. Ряд методик представляет собой упрощенную версию документированной аналитической процедуры, подвергнутой адаптации, с учетом установленного диапазона измерений и цели исследования (контроля).

4.2. Общие указания

4.2.1 Требования к используемым аналитическим методикам

Используемые аналитические методики должны отвечать следующим требованиям:

точности определения, соответствующей гостированным нормам погрешности измерения показателей состава и свойств воды (ГОСТ 27384-87);

работоспособности во всех концентрационных интервалах, характерных для всех типов природных вод, воздействующих на гидротехнические сооружения, и для профильтровавших через сооружение вод, при условии сохранения необходимой точности;

селективности, т.е. способности к избирательному определению требуемого компонента в сложной многокомпонентной водной системе;

простоте аппаратурного оформления и доступности выполнения в условиях стандартной химической лаборатории гидротехнического объекта.

4.2.2. Общие требования к средствам измерения, вспомогательному оборудованию, реактивам и материалам

Все применяемые средства измерений должны быть в перечне Государственного реестра средств измерений утвержденных типов и иметь свидетельство о поверке.

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалифицированы как: чистые для анализа (ч.д.а.) или химически чистые (х.ч.).

Применяемые реактивы должны иметь паспорта или сертификаты, подтверждающие их пригодность.

Наряду с указанными в методиках средствами измерений допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств и

реактивов (в т.ч. импортных) с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных в методиках.

4.2.3. Требования к отбору проб и хранению проб

Отбор проб – операция, от правильности выполнения которой во многом зависит точность получаемых результатов. Основные правила и рекомендации для получения репрезентативных проб в зависимости от исследуемого объекта изложены в [1 – 4].

Основные требования к выбору мест отбора проб и периодичности контроля изложены в п. 1.4.

Требования к материалу, из которого должна быть изготовлена емкость для отбора проб, и способы обработки, консервации и хранения проб приведены в соответствующих методиках.

4.2.4. Условия безопасного проведения работ

При выполнении химических анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.4.021, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также действующие на предприятии правила и типовые инструкции по технике безопасности.

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

4.2.5. Требования к квалификации операторов

К выполнению анализов допускаются лица с высшим и средним профессиональным образованием, владеющие техникой гравиметрического, титриметрического, потенциометрического, фотометрического, спектрофотометрического, пламенно-фотометрического методов анализа, изучившие инструкцию по работе с соответствующими приборами, обученные правилам безопасного проведения работ по ГОСТ 12.0.004.

4.2.6. Условия выполнения измерений

Измерения (анализы) в лаборатории проводят в нормальных условиях в соответствии с ГОСТ 15150:

температура окружающего воздуха (22 ± 6) ^{0}C;

относительная влажность (80 ± 5) %;

атмосферное давление (84 – 106) кПа;

частота переменного тока (50 ± 1) Гц;

напряжение в сети (220 ± 10) В.

4.2.7. Общие требования к регистрации результатов анализа

Результаты анализа должны регистрироваться в журнале по типовой форме (Приложение Б).

При представлении результатов анализа сторонним заказчикам в соответствующих отчетах (протоколах) указывают границы погрешности (см п. 5.2.).

4.3. *Определение сухого остатка*

Сухой остаток характеризует содержание растворенных в воде нелетучих минеральных и частично органических соединений.

4.3.1. Метод измерений

Для определения массовой концентрации сухого остатка применяют гравиметрический метод, основанный на взвешивании высушенного при температуре 150 °С остатка, полученного при выпаривании аликвотной части отфильтрованной пробы исследуемой воды с добавлением натрия углекислого. Высокая температура и добавление соды используются для дополнительного разложения кристаллогидратов, плохо отдающих кристаллизационную воду, а также более полного испарения и разложения органических веществ.

Диапазон измерения массовой концентрации сухого остатка от 50 до 25000 мг/дм^3.

4.3.2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы:

Весы лабораторные 2 класса точности, ГОСТ 24104.

Шкаф сушильный с терморегулятором, ГОСТ 13474.

Колбы мерные 50, 100, 200, 250 и 500 см^3, ГОСТ 1770.

Баня водяная, ТУ 46-22-608.

Чашки фарфоровые выпаривательные 50 – 100см^3, ГОСТ 9147.

Эксикатор, ГОСТ 25336.

Бутыли с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500 и 1000 см^3 для отбора и хранения проб.

Фильтр обеззоленный "белая лента", ТУ 6-09-1678.

Селикагель технический, ТУ 6-09-31-107-75.

Пипетки 25 см^3 без делений, 2 класс точности, ГОСТ 29227.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Натрий углекислый безводный, х.ч., ГОСТ 83.

4.3.3. Отбор проб и хранение

4.3.3.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды промывают водопроводной водой, обрабатывают хромовой смесью, тщательно промывают водопроводной водой, затем 3 – 4 раза ополаскивают дистиллированной водой.

4.3.3.2. Отбор и хранение проб воды

Пробы воды для определения сухого остатка, объемом не менее 500 $см^3$, отбирают в бутыли из полимерного материала или стекла, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

Отобранную пробу анализируют в день отбора, не консервируют.

4.3.4. Приготовление растворов и реактивов

4.3.4.1. Приготовление раствора натрия углекислого

10 г безводного углекислого натрия (высушенного при 200 °С и отвешенного на аналитических весах) растворяют в дистиллированной воде, тщательно перемешивают, доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 $дм^3$, перемешивают. 1 $см^3$ раствора содержит 10 мг натрия углекислого.

4.3.4.2. *Подготовка фарфоровых чашек*

Пустые пронумерованные чашки выдерживают в сушильном шкафу при температуре (150±2) °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе, взвешивают.

4.3.5. Выполнение измерений

Аликвотную часть (согласно табл. 1) пробы воды, предварительно профильтрованной через бумажный фильтр "белая лента", помещают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане, заполненной дистиллированной водой. После добавления в выпаривательную чашку последней порции исследуемой воды вносят пипеткой 25 $см^3$ 1% раствора углекислого натрия (масса прибавленного натрия углекислого примерно в два раза должна превышать массу предполагаемого сухого остатка). Раствор тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Палочку обмывают небольшим количеством дистиллированной воды, собирая воду в чашку с осадком исследуемой пробы.

Таблица 1

Объем пробы в зависимости от концентрации

Диапазон массовой концентрации сухого остатка, $мг/дм^3$	Объем аликвотной части пробы, $см^3$
от 50 до 500 вкл.	100
от 500 до 1000 вкл.	50
от 1000 до 25000 вкл.	25

После выпаривания внешнюю поверхность чашки с сухим остатком тщательно вытирают и помещают в холодный сушильный шкаф, поднимают температуру до 150° и высушивают при этой температуре в течение 3 часов, охлаждают в эксикаторе, взвешивают.

Высушивание, охлаждение в эксикаторе и взвешивание повторяют до достижения постоянной массы.

Анализ включает два параллельных определения.

4.3.6. Обработка результатов измерений

Разность в массе между чашкой с сухим остатком и первоначальной массой чашки и добавленного углекислого натрия дает значение сухого остатка во взятом объеме воды.

Массовую концентрацию сухого остатка (X, мг/дм^3) вычисляют по формуле

$$X = \frac{m - (m_1 + m_2)}{V} 1000,$$

где m – масса чашки с сухим остатком, мг; m_1 – масса пустой чашки, мг; m_2 – масса добавленного углекислого натрия, мг; V – объем пробы, взятый для определения, см^3.

Для двух параллельных определений получают два значения концентрации X_1 и X_2 и рассчитывают среднее арифметическое

$$X_{ср} = (X_1 + X_2) / 2.$$

Расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать 10 мг/дм^3, если сухой остаток не превышает 500 мг/дм^3. При более высоких концентрациях расхождение не должно превышать 2 % относительно среднего арифметического.

4.4. Измерение pH

4.4.1. Метод измерений

Метод определения величины pH проб воды основан на измерении ЭДС электродной системы, состоящей из стеклянного электрода, потенциал которого определяется активностью водородных ионов, и вспомогательного электрода сравнения с известным потенциалом.

Диапазон измерения от 1 до 14 ед.pH.

4.4.2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Бутыли с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500 см^3 и 1000 см^3 для отбора и хранения проб.

Универсальный иономер в комплекте с автоматическим термокомпенсатором ТКА-4 (ТКА-5) или pH-метр со стеклянным электродом измерения и электродом сравнения.

Весы лабораторные 2 класса точности, ГОСТ 24104.

Электрод измерительный типа ЭЛС-43-07, ТУ 25-05.2224.

Электрод измерительный типа ЭЛС-63-07, ТУ 25-05.2234.

Электрод вспомогательный типа ЭВЛ-1М3, ТУ 25-05.2181.

Секундомер механический, ГОСТ 5072.

Колбы мерные вместимостью 1000см^3 2 класса точности, ГОСТ 1770.

Колбы конические КН-2-200-34 ТХС, ГОСТ 25336.

Стаканы химические Н-2-50, Н-2-100, ГОСТ 25336.

Калий хлористый, ГОСТ 4234.

Спирт этиловый ректификованный, ГОСТ 18300.

Стандарт-титры для приготовления буферных растворов второго разряда, ГОСТ 8.135.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента", ТУ 6-09-1678.

Ткани хлопчатобумажные бязевой группы, ГОСТ 11680.

4.4.3. Отбор проб и хранение

4.4.3.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды промывают водопроводной водой, обрабатывают раствором соляной кислоты (1:3), тщательно промывают водопроводной водой, затем 3 – 4 раза ополаскивают дистиллированной водой.

4.4.3.2. Отбор и хранение проб

Пробы воды для определения pH отбирают в бутыли из полимерного материала или стекла, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

Пробы анализируют в день отбора, не консервируют.

4.4.4. Приготовление растворов и реактивов

4.4.4.1. Приготовление буферных растворов

Для приготовления буферных растворов используют дистиллированную воду с удельной электропроводностью не более 2 мкСм/см при 25 °С. Для приготовления боратных и фосфатных буферных растворов используют дистиллированную воду не содержащую CO_2. Удаление CO_2 производят кипячением. При охлаждении дистиллированную воду защищают от атмосферного CO_2. Дистиллированная вода, находящаяся в равновесии с воздухом (pH=5,6 – 6,0), пригодна для фталатного буферного раствора.

Содержимое каждой ампулы стандарт-титра количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят до метки, перемешивают. Получают серию буферных растворов с pH 1,68; 4,01; 6,86; 9,18; 12,45.

Все буферные растворы хранят в полиэтиленовых бутылях.

4.4.4.2. Приготовление насыщенного раствора калия хлористого

35 г калия хлористого помещают в коническую колбу с притертой пробкой и добавляют 100 см^3 дистиллированной воды.

4.4.4.3. Подготовка прибора

Подготовку иономера или pH-метра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

В нерабочее время электроды хранят в дистиллированной воде.

4.4.4.4. Выполнение измерений

Анализируемую пробу воды объемом 30 см^3 помещают в химический стакан вместимостью 50 см^3.

Перед началом измерения электроды промывают дистиллированной водой, затем исследуемой водой и погружают в анализируемую пробу. Одновременно в пробу погружают термометр. Пробу следует предварительно тщательно перемешать, чтобы ее состав непосредственно у поверхности электрода соответствовал ее общему составу.

Отсчет величины pH по шкале прибора проводят, когда показания прибора не будут изменяться более, чем на 0,2 единицы pH в течение одной минуты, через минуту измерение повторяют. Если pH отличается не более чем на 0,2 ед. pH, то за результат принимают среднее арифметическое значение.

После измерений электроды ополаскивают дистиллированной водой и протирают фильтровальной бумагой или мягкой тканью.

Если возникает необходимость обезжирить электрод, его протирают мягкой тканью, смоченной этиловым спиртом, затем несколько раз ополаскивают дистиллированной водой и протирают мягкой тканью.

4.4.5. Обработка результатов измерений

За результат измерений принимают среднее арифметическое значение pH, полученное в результате двух параллельных определений X_1 и X_2.

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

где $X_{1(2)}$ – измеренные значения величины pH.

4.5. Определение общей жесткости

Общая жесткость воды показывает концентрацию в ней катионов двухвалентных щелочноземельных металлов, прежде всего кальция и магния.

4.5.1. Метод измерений

Определение общей жесткости основано на титровании пробы воды раствором динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) в присутствии индикатора кислотного хром темно-синего, в результате чего при pH около 10 образуются комплексные соединения трилона Б с ионами кальция и магния. Поскольку комплекс кальция более

прочен, чем комплекс магния, при титровании пробы трилон Б сначала взаимодействует с ионами кальция, а затем магния, вытесняя индикатор, комплекс которого с ионами магния окрашен в вишнево-розовый цвет, а в свободной форме имеет сине-васильковую окраску.

Определению мешают мутность, цветность, а также ионы металлов: железа (более 10 мг/дм^3), кобальта и 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. Другие катионы (свинец, кадмий, марганец, цинк, стронций, барий) могут частично титроваться вместе с кальцием и повышать расход трилона Б.

Диапазон измерения общей жесткости от 0,5 до 8 ммоль/дм^3.

Если значение общей жесткости анализируемой пробы превышает верхнюю границу диапазона измерений, то допускается разбавление пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы величина общей жесткости соответствовала регламентированному диапазону.

4.5.2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Весы лабораторные 2 класса точности, ГОСТ 24104.

Весы технические лабораторные 4 класса точности с пределом взвешивания 200 г, ГОСТ 24104.

Бутыли с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500 и 1000 см^3 для отбора и хранения проб.

Колбы конические на 250 – 300 см^3, ГОСТ 25336.

Колбы мерные на 100, 500, 1000 см^3 2 класса точности, ГОСТ 1770.

Пипетки вместимостью 5, 10, 25, 50, 100 см^3 2 класса точности, ГОСТ 29227.

Бюретки вместимостью 10 и 25 см^3 2 класса точности, ГОСТ 29251.

Мензурки или цилиндры на 25, 50,100 см^3, ГОСТ 1770.

Стаканы химические ХС, ТХС на100, 250, 1000 см^3, ГОСТ 25336.

Капельница, ГОСТ 25336.

Стаканчики для взвешивания (бюксы), ГОСТ 25336.

Стекло часовое диаметром 5 – 7 см.

Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

Динатриевая соль этилендиамин-N,N,N′,N′-тетрауксусной кислоты (комплексон III, трилон Б), ГОСТ 10652 (фиксанал), ТУ 6-09-2540-72.

Аммоний хлористый, ГОСТ 3773.

Аммиак водный, 25% раствор, ГОСТ 3760.

Кислота соляная, ГОСТ 3118.

Натрий сернистый, ГОСТ 2053.

Натрий хлористый, ГОСТ 4233.

Натрия гидроксид, ГОСТ 4328.

Спирт этиловый ректификованный, ГОСТ 18300.

Цинк металлический гранулированный, ГОСТ 989.

Гидроксиламина гидрохлорид, ГОСТ 5456.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Хром темно-синий кислотный – индикатор.

Фильтры мембранные "Владипор МФМ-МА", 0,45 мкм, ТУ 6-05-1903 (или равноценные по характеристикам) или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента", ТУ 6-09-1678.

4.5.3. Отбор проб и хранение

4.5.3.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды промывают водопроводной водой, обрабатывают раствором соляной кислоты (1:3), тщательно промывают водопроводной водой, затем 3 – 4 раза ополаскивают дистиллированной водой.

4.5.3.2. Отбор и хранение проб воды

Пробы воды для определения общей жесткости объемом не менее 300 $см^3$ отбирают в бутыли из полимерного материала или стекла, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

Пробы не консервируют, хранят при комнатной температуре. Если определение жесткости не может быть проведено в день отбора пробы, то отмеренный объем воды, разбавленный дистиллированной водой 1: 1, допускается оставлять для определения до следующего дня.

4.5.4. Приготовление растворов и реактивов

4.5.4.1. Приготовление раствора с молярной концентрацией эквивалента трилона Б 0,1 моль/$дм^3$ (0,1н).

Раствор готовят из стандарт-титра по ГОСТ 10652.

4.5.4.2. Приготовление раствора трилона Б с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/$дм^3$ (0,01н).

Из приготовленного из стандарт-титра раствора трилона -Б отбирают пипеткой 100 $см^3$ раствора, переносят его в мерную колбу на 1000 $см^3$ и доливают до метки дистиллированной водой. Раствор тщательно перемешивают.

4.5.4.3. Приготовление индикаторов

На технических весах взвешивают 0,5 г индикатора, помещают в мерную колбу на 100 $см^3$, растворяют в 10 $см^3$ буферного раствора, доводят до 100 мл этиловым спиртом. Раствор индикатора хром темно-синего может

сохраняться длительное время без изменения. Возможно использование сухого индикатора. Для этого 0,25 г индикатора смешивают с 50 г сухого хлористого натрия, предварительно тщательно растертого в ступке.

4.5.4.4. Приготовление раствора натрия сернистого с массовой долей 4 %

На технических весах берут навеску 4 г сульфида натрия, растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более недели.

4.5.4.5. Приготовление раствора гидроксиламина гидрохлорида с массовой долей 5,0 %

Навеску гидроксиламина гидрохлорида, равную 5 г, растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды. Хранят не более 2 месяцев.

4.5.4.6. Приготовление буферного раствора

10 г аммония хлористого растворяют в дистиллированной воде, добавляют 50 см^3 25% раствора аммиака и доводят до 500 см^3 дистиллированной водой. Во избежание потери аммиака раствор следует хранить в плотно закрытой склянке.

4.5.5. Выполнение измерений

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют фильтрованием пробы.

В коническую колбу вносят 100 см^3 отфильтрованной испытуемой воды или отмеренный пипеткой меньший объем, разбавленный до 100 см^3 дистиллированной водой. Суммарное количество вещества эквивалента ионов кальция и магния во взятом объеме не должно превышать 0,5 моль. Затем прибавляют 5 см^3 буферного раствора, 5 – 7 капель раствора индикатора или приблизительно 10 – 15 мг его сухой смеси и сразу же титруют при сильном взбалтывании раствором трилона Б до изменения розовой окраски до васильково-синей. Повторяют титрование и, если расхождение между параллельными титрованиями не превышает 0,05 см^3 при объеме трилона Б 5 см^3 или 0,1 см^3 при объеме более 5 см^3, то за результат принимают среднее значение объема раствора трилона Б. В противном случае титрование повторяют.

Нечеткий переход окраски в эквивалентной точке указывает на присутствие меди и цинка. Прибавление 0,5 см^3 4% раствора сернистого натрия к приготовленной для титрования пробе воды устраняет мешающее влияние этих металлов. Если после прибавления буферного раствора и индикатора проба воды постепенно обесцвечивается, приобретая серый цвет, что указывает на присутствие марганца, следует до внесения реактивов ввести в отобранную пробу воды 0,5 см^3 5% раствора солянокислого гидроксиламина.

4.5.6. Обработка результатов измерений

Общую жесткость воды (X, ммоль/дм^3) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{vc_{тр}1000}{V},$$

где v – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, см^3 (среднее значение по 2 определениям); $c_{тр}$ – молярная концентрация эквивалента трилона Б, моль/дм^3; V – объем воды, взятый для определения, см^3.

Контроль погрешности измерений проводят в соответствии с п. 5.

4.6. Определение кальция

4.6.1. Метод измерений

Для измерения массовой концентрации кальция применяют титриметрический метод, основанный на способности кальция образовывать с трилоном Б малодиссоциированное, устойчивое в щелочной среде соединение. Метод аналогичен методу определения общей жесткости с той разницей, что анализ проводится в сильно щелочной среде (pH=12 – 13). Конечную точку титрования определяют по изменению окраски индикатора (мурексида) из розовой в красно-фиолетовую. Для увеличения четкости перехода окраски предпочтительнее использовать смешанный индикатор (мурексид + нафтоловый зеленый). При этом в конечной точке титрования окраска изменяется от грязно-зеленой до синей.

Определению кальция мешают мутность, цветность, а также катионы железа (более 10 мг/дм^3), кобальта и 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. Другие катионы (свинец, кадмий, марганец (II), цинк, стронций, барий) могут частично титроваться вместе с кальцием и повышать расход трилона Б (устранение мешающих влияний см. п. 4.6.5).

Диапазон измерения массовой концентрации от 1,0 до 100 мг/дм^3.

Если массовая концентрация кальция в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы концентрация кальция соответствовала регламентированному диапазону.

4.6.2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Весы лабораторные 2 класса точности, ГОСТ 24104.

Весы технические лабораторные 4 класса точности с пределом взвешивания 200 г, ГОСТ 24104.

Бутыли с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500 и 1000 см^3 для отбора и хранения проб.

Колбы конические ХС на 250 – 300 см³, ГОСТ 25336.

Колбы мерные на 100, 500, 1000 см³ 2 класса точности, ГОСТ 1770.

Пипетки вместимостью 5, 10, 25, 50, 100 см³ 2 класса точности, ГОСТ 29227.

Бюретки вместимостью 10 и 25 см³ 2 класса точности, ГОСТ 29251.

Мензурки или цилиндры на 25, 50,100 см³, ГОСТ 1770.

Стаканы химические ХС, ТХС на 100, 250, 1000 см³, ГОСТ 25336.

Капельница, ГОСТ 25336.

Стаканчики для взвешивания (бюксы), ГОСТ 25336.

Стекло часовое диаметром 5 – 7 см.

Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

Ступка фарфоровая с пестиком № 2 (3), ГОСТ 9147.

Динатриевая соль этилендиамин-N,N,N′,N′-тетрауксусной кислоты (трилон Б), ГОСТ 10652, ТУ 6-09-2540-72.

Кислота соляная, ГОСТ 3118.

Натрий сернистый, ГОСТ 2053.

Натрия гидроксид, ГОСТ 4328.

Пурпурат аммония (мурексид), ТУ 6-09-1657.

Нафтоловый зеленый Б – индикатор.

Гидроксиламина гидрохлорид, ГОСТ 5456.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Натрий хлористый, ГОСТ 4233.

Фильтры мембранные "Владипор МФМ-МА", 0,45 мкм, ТУ 6-05-1903 или иные, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента", ТУ 6-09-1678.

4.6.3. Отбор проб и хранение

4.6.3.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды промывают водопроводной водой, обрабатывают раствором соляной кислоты (1:1), тщательно промывают водопроводной водой, затем 3 – 4 раза ополаскивают дистиллированной водой.

4.6.3.2. Отбор и хранение проб воды

Пробы воды для определения массовой концентрации кальция объемом не менее 300 см³ отбирают в бутыли из полимерного материала или стекла, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

Пробы не консервируют, хранят при комнатной температуре. Если определение кальция не может быть проведено в день отбора пробы, то отмеренный объем воды, разбавленный дистиллированной водой 1: 1, допускается оставлять для определения до следующего дня.

4.6.4. Приготовление растворов и реактивов

4.6.4.1. Приготовление раствора трилона Б с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³ (0,1н)

Раствор готовят из стандарт-титра по ГОСТ 10652.

4.6.4.2. Приготовление раствора трилона Б с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/дм³ (0,01н)

Из приготовленного из стандарт-титра раствора трилона отбирают пипеткой 100 мл раствора, переносят его в мерную колбу на 1000 мл и доливают до метки дистиллированной водой. Раствор тщательно перемешивают.

4.6.4.3. Приготовление раствора гидроксида натрия с массовой долей 20 %

На технических весах взвешивают 20 г NaOH, растворяют в 80 см³ дистиллированной воды.

4.6.4.4. Приготовление индикатора

На технических весах взвешивают 0,2 г мурексида и 0,5 г нафтолового зеленого Б (или только 0,2 г мурексида), растирают в ступке со 100 г хлорида натрия. Хранят в склянке из темного стекла.

4.6.4.5. Приготовление раствора сернистого натрия с массовой долей 5 %

На технических весах берут навеску 5 г сульфида натрия, растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более недели.

4.6.4.6. Приготовление раствора гидроксиламина гидрохлорида с массовой долей 5%

Навеску гидроксиламина гидрохлорида, равную 5 г, растворяют в 100 см³ дистиллированной воды.

4.6.5. Выполнение измерений

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют фильтрованием пробы.

Для устранения мешающего влияния катионов металлов к пробе прибавляют перед титрованием маскирующие реагенты: 0,5 см³ раствора сернистого натрия и 0,5 см³ раствора гидроксиламина гидрохлорида. При необходимости уменьшить влияние на результат определения карбонатов, гидрокарбонатов, фосфатов пробу необходимо титровать сразу после добавления щелочи.

В коническую колбу вносят 100 см³ отфильтрованной испытуемой воды или отмеренный пипеткой меньший объем, разбавленный до 100 см³ дистиллированной водой, добавляют 2 см³ 20 % раствора гидрок-

сида натрия, 0,1 – 0,2 г индикатора и титруют при сильном взбалтывании раствором трилона Б до изменения окраски от грязно-зеленой в синюю (при использовании только мурексида – из розовой в красно-фиолетовую). Проводят два параллельных определения. Расхождение между результатами определений не должно превышать: 0,04 см³ при объеме раствора трилона Б менее 2 см³; 0,05 см³ при объеме 2 – 5 см³; 0,1 см³ при объеме 5 – 10 см³; 0,2 см³ при объеме 10 – 15 см³; 0,3 см³ при объеме более 15 см³. При выполнении данного условия за результат измерений принимают среднее значение объема трилона Б. В противном случае титрование повторяют.

В зависимости от содержания кальция титрование проводят из микробюретки или из бюретки на 25 см³. Примерный расчет можно провести по предварительному определению жесткости воды. Если жесткость меньше 0,4 ммоль/дм³ эквивалента используют микробюретку, в противном случае бюретку.

4.6.6. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию кальция вычисляют по формуле

$$X = \frac{20{,}04 c_{тр} v_{тр} 1000}{V},$$

молярную концентрацию кальция – по формуле

$$X_{экв} = \frac{c_{тр} v_{тр} 1000}{V},$$

где X ($X_{экв}$) – массовая (молярная) концентрация кальция в воде, мг/дм³ (ммоль/дм³); $c_{тр}$ – молярная концентрация эквивалента трилона Б, моль/дм³; $v_{тр}$ – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование пробы, см³ (среднее значение по 2 определениям); V – объем воды, взятый для определения, см³; 20,04 – молярная масса эквивалента кальция, г/моль.

Контроль погрешности измерений проводят в соответствии с п. 5.

4.7. Определение магния

4.7.1. Метод измерений

Для определения магния можно применять расчетный метод, предварительно измерив общую жесткость и молярную концентрацию кальция.

Диапазон измерений массовой концентрации магния от 1,0 до 100 мг/дм³.

4.7.2. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию магния в мг/дм^3 вычисляют по формуле

$$X = (c - c_1)12{,}16,$$

где c – молярная концентрация ($1/2Ca^{2+} + 1/2Mg^{2+}$), ммоль/дм^3 (общая жесткость); c_1 – молярная концентрация ($1/2Ca^{2+}$), ммоль/дм^3; 12,16 – молярная масса эквивалента магния, г/моль.

4.8. Определение натрия

4.8.1. Метод измерений

Метод основан на измерении интенсивности характерного излучения натрия в пламени. При помощи светофильтра, решетки или призмы выделяют участок спектра максимального излучения. Для натрия характеристикой является спектральная линия с длиной волны 589 нм.

Определению мешает наличие в воде ионов кальция (более 50 мг/дм^3), которое устраняют разбавлением при достаточно высоком содержании натрия.

Диапазон измерений массовой концентрации натрия от 0,1 до 10 мг/дм^3.

Если массовая концентрация натрия в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы концентрация натрия соответствовала регламентированному диапазону.

4.8.2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Пламенный фотометр типа ПФМ, ТУ 3-3-561; ПАЖ-1, ТУ 25-05-1431 или атомно-абсорбционный спектрофотометр типа С-115.

Весы лабораторные 2 класса точности, ГОСТ 24104.

Весы технические лабораторные 4 класса точности с пределом взвешивания 200 г, ГОСТ 24104.

Шкаф сушильный общелабораторного назначения, ГОСТ 13474.

Бутыли из полимерного материала с винтовыми крышками вместимостью 500 см^3 для отбора и хранения проб.

Колбы мерные 100, 500, 1000 см^3, ГОСТ 1770.

Пипетки вместимостью 1, 2, 5 см^3 2 класса точности, ГОСТ 29227.

Пипетки с одной меткой 2 класса точности 5, 10, 20, 25 см^3, ГОСТ 29169.

Цилиндры 50 см^3, ГОСТ 1770.

Стаканы химические на 50, 100 см^3, ГОСТ 25336.

Стаканчики для взвешивания (бюксы), ГОСТ 25336.

Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

Кислота соляная, ГОСТ 3118.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Натрий хлористый, ГОСТ 4233.

Цезий хлористый, ТУ 6-09-4066.

Фильтры мембранные "Владипор МФМ-МА", 0,45 мкм, ТУ 6-05-1903 (или равноценные по характеристикам) или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента", ТУ 6-09-1678.

4.8.3. Отбор проб и хранение

4.8.3.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды обрабатывают 10 % раствором азотной кислоты, тщательно промывают водопроводной водой, затем 3 – 4 раза ополаскивают дистиллированной водой.

4.8.3.2. Отбор и хранение проб воды

Пробы воды для определения массовой концентрации натрия объемом не менее 300 $см^3$ отбирают в бутыли из полимерного материала, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

Пробы не консервируют, хранят в полиэтиленовой посуде в темном месте не более 6 мес. При наличии значительного количества взвесей воду фильтруют через мембранный или бумажный фильтр.

4.8.4. Приготовление растворов и реактивов

4.8.4.1. Приготовление основного раствора натрия хлористого

На аналитических весах отвешивают 5,084 г химически чистого натрия хлористого, высушенного при 140°С, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1000 $см^3$ и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. 1 $см^3$ раствора содержит 2,00 мг натрия. Раствор хранят в полиэтиленовой бутыли не более 6 месяцев.

4.8.4.2. Приготовление рабочего раствора натрия хлористого

10$см^3$ основного стандартного раствора разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе на 1000 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. 1 $см^3$ раствора содержит 0,02 мг натрия.

4.8.4.3. Приготовление раствора цезия хлористого

25 г хлористого цезия растворяют в 50 $см^3$ соляной кислоты и 450 $см^3$ дистиллированной воды и доводят дистиллированной водой до метки в мерной колбе объемом 1000 $см^3$.

4.8.5. Выполнение измерений

4.8.5.1. Установление градуировочной зависимости

В мерные колбы на 50 $см^3$ последовательно вносят 0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15; 20; и 25 $см^3$ рабочего раствора, 5 $см^3$ раствора хлористого цезия (хлористый цезий добавляют, если используют воздушно-ацетиленовую

горелку) и доводят объем до метки дистиллированной водой. Настраивают фотометр в соответствии с инструкциями изготовителя и последовательно распыляют приготовленные растворы в пламени горелки, записывают показания прибора при 589 нм. Повторяют измерение, значения аналитического сигнала для каждой концентрации усредняют, если расхождение между ними не превышает 3 %. В противном случае измерение повторяют.

Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовую концентрацию натрия, мг/дм^3, а по оси ординат соответствующие средние значения показания прибора. Градуировочный график должен быть линеен в диапазоне концентраций от 0,10 до 10 мг/дм^3. Градуировочную зависимость устанавливают перед выполнением каждой серии измерений.

4.8.5.2. Порядок проведения измерений

Измерение проводят с профильтрованной пробой для предотвращения засорения форсунки и других систем горелки. В мерную колбу на 50 см^3 вносят пипеткой 5 см^3 раствора хлорида цезия, затем 40 см^3 исследуемой воды и доводят дистиллированной водой до метки. Анализируемые пробы последовательно распыляют в пламени горелки и записывают показания прибора (аналитический сигнал) при 589 нм. Для каждой пробы проводят два определения. Вычисляют среднее арифметическое значение аналитического сигнала. Расхождение двух сигналов не должно превышать 3 % относительно среднего арифметического. В противном случае измерение повторяют. Если величина аналитического сигнала пробы выше последней точки градуировочной зависимости, повторяют определение с меньшей аликвотой анализируемой воды.

4.8.6. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию натрия (X) в мг/дм^3 вычисляют по формуле

$$X = \frac{c\,50}{V},$$

где c – массовая концентрация, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3; 50 – объем, до которого разбавлена проба, см^3; V – объем пробы, взятый для анализа, см^3.

Контроль стабильности градуировочной зависимости и погрешности измерений количественного химического анализа (КХА) приводится в п.5.

4.9. Определение калия

4.9.1. Метод измерений

Метод основан на измерении величины характерного излучения калия в пламени. При помощи светофильтра, решетки или призмы мож-

но выделить участок спектра максимального излучения. Для калия характеристикой является спектральная линия с длиной волны 766,5 нм.

Определению мешает наличие в воде ионов кальция (более 50 мг/дм^3), которое устраняют разбавлением при достаточно высоком содержании калия.

Диапазон измерений от 0,1 до 10 мг/дм^3.

Если массовая концентрация калия в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы концентрация калия соответствовала регламентированному диапазону.

4.9.2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Пламенный фотометр типа ПФМ, ТУ 3-3-561; ПАЖ-1, ТУ 25-05-1431 или атомно-абсорбционный спектрофотометр типа С-115.

Весы лабораторные 2 класса точности, ГОСТ 24104.

Весы технические лабораторные 4 класса точности с пределом взвешивания 200 г, ГОСТ 24104.

Шкаф сушильный общелабораторного назначения, ГОСТ 13474.

Бутыли из полимерного материала с винтовыми крышками вместимостью 500 см^3 для отбора и хранения проб.

Колбы мерные на 25, 100, 500 см^3 2 класса точности, ГОСТ 1770.

Пипетки вместимостью 1, 2, 5 см^3 2 класса точности, ГОСТ 29227.

Пипетки с одной меткой 5, 10, 20, 25 см^3 2 класса точности, ГОСТ 29169.

Цилиндры на 50 см^3, ГОСТ 1770.

Стаканы химические вместимостью 50, 100 см^3, ГОСТ 25336.

Стаканчики для взвешивания (бюксы), ГОСТ 25336.

Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

Кислота соляная, ГОСТ 3118.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Калий хлористый, ГОСТ 4233.

Цезий хлористый, ТУ 6-09-4066.

Фильтры мембранные "Владипор МФМ-МА", 0,45 мкм, ТУ 6-05-1903 (или равноценные по характеристикам) или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента", ТУ 6-09-1678.

4.9.3. Отбор проб, и хранение

4.9.3.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды обрабатывают 10 % раствором азотной кислоты, тщательно промывают водопроводной водой, затем 3 – 4 раза ополаскивают дистиллированной водой.

4.9.3.2. Отбор и хранение проб воды

Пробы воды для определения массовой концентрации калия объемом не менее 300 $см^3$ отбирают в бутыли из полимерного материала, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

Пробы не консервируют, хранят в полиэтиленовой посуде в темном месте не более 1 мес. При наличии значительного количества взвеси воду фильтруют через мембранный или бумажный фильтр.

4.9.4. Приготовление растворов и реактивов

4.9.4.1. Приготовление основного раствора калия хлористого

На аналитических весах отвешивают 3,81 г химически чистого калия хлористого, высушенного при 140 °С, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1000 $см^3$ и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. 1 $см^3$ раствора содержит 2,00 мг калия. Раствор хранят в полиэтиленовой бутыли не более 6 месяцев.

4.9.4.2. Приготовление рабочего раствора калия хлористого

10 $см^3$ основного стандартного раствора разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе на 1000 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. 1 $см^3$ раствора содержит 0,02 мг калия.

4.9.4.3. Приготовление раствора цезия хлористого

25 г хлорида цезия растворяют в 50 $см^3$ соляной кислоты и 450 $см^3$ дистиллированной воды и доводят дистиллированной водой до метки в мерной колбе объемом 1000 $см^3$.

4.9.5. Выполнение измерений

4.9.5.1. Установление градуировочной зависимости

В мерные колбы на 50 $см^3$ последовательно вносят 0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15; 20; и 25 $см^3$ рабочего раствора, 5 $см^3$ раствора хлорида цезия (хлорид цезия добавляют, если используют воздушно-ацетиленовую горелку) и доводят объем до метки дистиллированной водой. Настраивают фотометр в соответствии с инструкциями изготовителя, последовательно распыляют приготовленные растворы в пламени горелки и записывают показания прибора при 766,5 нм. Повторяют измерение и значения аналитического сигнала для каждой концентрации усредняют, если расхождения между ними не превышает 5 %. В противном случае измерение повторяют.

Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовую концентрацию калия (мг/$дм^3$), а по оси ординат соответствующие показания прибора. Градуировочный график должен быть линеен в диапазоне концентраций от 0,1 до 10 мг/$дм^3$. Градуировочную зависимость устанавливают перед выполнением каждой серии измерений.

4.9.5.2. Порядок проведения измерений

Определение проводят с профильтрованной пробой для предотвращения засорения форсунки и других систем горелки. В мерную колбу на 50 $см^3$ вносят пипеткой 5 $см^3$ раствора хлорида цезия, затем 40 $см^3$ исследуемой воды и доводят дистиллированной водой до метки. Анализируемые пробы последовательно распыляют в пламени горелки и записывают показания прибора при 766,5 нм. Значения аналитического сигнала для каждой концентрации усредняют, если расхождение между ними не превышает 5 %. В противном случае измерение повторяют. Если величина аналитического сигнала пробы выше последней точки градуировочной зависимости, повторяют определение с меньшей аликвотой анализируемой воды.

4.9.6. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию калия (X) в $мг/дм^3$, вычисляют по формуле

$$X = \frac{c50}{V},$$

где c – массовая концентрация, найденная по градуировочному графику, $мг/дм^3$; 50 – объем, до которого разбавлена проба, $см^3$; V – объем пробы, взятый для анализа, $см^3$.

Контроль стабильности градуировочной зависимости и погрешности измерений количественного химического анализа (КХА) приводится в п. 5.

4.10. Определение сульфатов

4.10.1. Метод измерений

Гравиметрический метод измерения массовой концентрации сульфатов основан на осаждении в кислой среде сульфатов хлористым барием в виде сернокислого бария.

Диапазон измерений от 50 до 300 $мг/дм^3$.

4.10.2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Весы лабораторные 2 класса точности, ГОСТ 24104.

Бутыли с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500 и 1000 $см^3$ для отбора и хранения проб.

Баня водяная, ТУ 46-22-608.

Тигли лабораторные, ГОСТ 9147.

Эксикатор, ГОСТ 25336.

Печь муфельная (800 °С), ТУ 79 РСФСР 337.

Щипцы тигельные.

Колориметрические пробирки с притертой пробкой, 10 $см^3$, ГОСТ 25336.

Капельница, ГОСТ 25336.

Палочки стеклянные.

Стекло часовое диаметром 10 – 18 см.

Фильтр обеззоленный "синяя лента", ТУ 6-09-1678.

Селикагель технический, ТУ 6-09-31-107-75.

Колбы мерные 250, 500 и 1000 $см^3$, ГОСТ 1770.

Пипетки без делений 10, 50 $см^3$ 2 класса точности, ГОСТ 29169.

Пипетки с делениями 5, 10 $см^3$ 2 класса точности, ГОСТ 29227.

Плитка электрическая, ГОСТ 14919.

Стаканы химические ТХС на 250, 500 $см^3$, ГОСТ 25336.

Стаканчики для взвешивания (бюксы), ГОСТ 25336.

Воронки стеклянные, ГОСТ 25336.

Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

Калий сернокислый, ГОСТ 4145.

Барий хлористый, ГОСТ 4108.

Кислота соляная, ГОСТ 3118.

Кислота азотная, ГОСТ 4461.

Метиловый оранжевый, ГОСТ 10816.

Серебро азотнокислое, ГОСТ 1277.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Фильтры мембранные "Владипор МФМ-МА", 0,45 мкм, ТУ 6-05-1903 или иные, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента", ТУ 6-09-1678.

4.10.3. Отбор проб и хранение

4.10.3.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды обрабатывают раствором соляной кислоты (1:5), тщательно промывают водопроводной водой, затем 3 – 4 раза ополаскивают дистиллированной водой.

4.10.3.2. Отбор и хранение проб воды

Пробы воды для определения массовой концентрации сульфатов объемом не менее 500 $см^3$ отбирают в бутыли из полимерного материала или стекла, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

Пробы хранят при температуре (2 – 5) °С. Определение рекомендуется выполнять в течение 7 дней после отбора.

4.10.4. Приготовление растворов и реактивов

4.10.4.1. Приготовление раствора бария хлористого с массовой долей 5 %

5 г бария хлористого растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят объем до 100 см³. Раствор фильтруют через беззольный фильтр "синяя лента".

4.10.4.2. Приготовление раствора серебра азотнокислого с массовой долей 1,7 %

8,5 г серебра азотнокислого помещают в мерную колбу на 500 см³, растворяют примерно в 200 см³ дистиллированной воды и подкисляют 0,5 см³ концентрированной азотной кислоты, доводят объем до метки дистиллированной водой.

4.10.4.3. Приготовление основного раствора калия сернокислого

На аналитических весах берут навеску калия сернокислого 0,9071 г, помещают в мерную колбу на 1000 см³, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, тщательно перемешивают, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. 1 см³ раствора содержит 0,5 мг сульфат-иона.

4.10.4.4. Приготовление рабочего раствора калия сернокислого

Основной раствор разбавляют 1:10 дистиллированной водой. 1 см³ раствора содержит 0,05 мг сульфат-иона.

4.10.4.5. Приготовление раствора соляной кислоты, 1:5 (по объему)

100 см³ концентрированной соляной кислоты смешивают с 500 см³ дистиллированной воды.

4.10.4.6. Приготовление раствора соляной кислоты, 1:1 (по объему)

200 см³ концентрированной соляной кислоты смешивают с 200 см³ дистиллированной воды.

4.10.4.7. Приготовление раствора метилового оранжевого с массовой долей 0,05 %

Растворяют 0,05 г метилового оранжевого в 100 см³ горячей дистиллированной воды и после охлаждения фильтруют.

4.10.4.8. Подготовка фарфоровых тиглей

Пустые пронумерованные тигли прокаливают в муфельной печи при температуре около 800 °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе, взвешивают.

4.10.5. Выполнение измерений

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием.

4.10.5.1. Ориентировочное определение сульфатов (качественная проба). Приготовление стандартной шкалы.

В колориметрические пробирки равного диаметра 14 – 15 мм наливают 2, 4, 8 см³ рабочего раствора калия сернокислого, 1,6; 3,2; 6,4 см³

основного раствора калия сернокислого и доводят до 10 см³ дистиллированной водой, получая таким образом стандартную шкалу с содержанием: 10, 20, 40, 80, 160, 320 мг/дм³ сульфат-иона. Прибавляют в каждую пробирку по 0,5 см³ соляной кислоты (1:5), перемешивают. Затем добавляют 2 см³ 5 % раствора хлористого бария, закрывают пробками и перемешивают.

Одновременно с приготовлением стандартной шкалы в пробирку аналогичного диаметра наливают 10 см³ исследуемой воды и проделывают те же операции, что и со стандартной шкалой, и сравнивают.

4.10.5.2. Количественное определение

В зависимости от предполагаемого содержания сульфатов (качественная проба) в стакан отмеривают от 100 до 500 см³ предварительно отфильтрованной воды с таким расчетом, чтобы содержание сульфатов не превышало 250 – 300 мг/дм³ (при большем содержании сульфатов пробу разбавляют дистиллированной водой). К исследуемой воде в стакан добавляют 2 – 3 капли раствора метилового оранжевого и соляную кислоту (1:1) до розовой окраски раствора. Смесь нагревают до кипения и выпаривают до 50 см³. Раствору дают отстояться, при наличии мути или хлопьев фильтруют через беззольный фильтр "синяя лента". Фильтр промывают дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой, фильтрат вместе с промывными водами выпаривают до 50 см³. Добавляют в кипящий раствор при помешивании 10 см³ горячего раствора бария хлористого. Раствор с осадком нагревают на водяной бане до осветления раствора. Проверяют полноту осаждения, прибавляя к прозрачному раствору 1 – 2 капли бария хлористого. Отсутствие мути указывает на полноту осаждения. Стакан накрывают часовым стеклом, нагревают 1 – 2 часа на водяной бане и оставляют на 8 – 12 часов при комнатной температуре. Фильтруют через плотный беззольный фильтр "синяя лента", который рекомендуется предварительно промыть горячей дистиллированной водой.

Осадок сульфата бария несколько раз декантируют дистиллированной водой, отфильтровывая воду через беззольный фильтр "синяя лента". Выделившийся сульфат бария количественно переносят на тот же фильтр стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Осадок на фильтре промывают горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ион в фильтрате (реакция с нитратом серебра). Фильтр с осадком переносят во взвешенный, предварительно прокаленный тигель, просушивают, обугливают на электроплитке, не допуская воспламенения. Осадок прокаливают при 800 °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Проводят два параллельных определения, получают два значения массовой концентрации X_1 и X_2. Расхождение между результатами повторных определений не должно превышать 10 мг/дм³, если массовая кон-

центрация сульфатов не превышает 50 мг/дм^3; при более высоких концентрациях расхождение не должно превышать 15 % относительных.

Прокаливание, охлаждение в эксикаторе и взвешивание повторяют до достижения постоянной массы.

4.10.6. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию сульфатов (в мг/дм^3) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(a-b)0{,}4115 \cdot 1000}{V},$$

где a – масса тигля с осадком, мг; b – масса тигля, мг; 0,4115 – коэффициент для пересчета $BaSO_4$ на SO_4^{2-}; V – объем пробы, взятый для определения, см^3.

Для двух параллельных определений получают два значения концентрации X_1 и X_2 и рассчитывают среднее арифметическое

$$X_{ср} = (X_1 + X_2)/2$$

Контроль погрешности измерений количественного химического анализа (КХА) приводится в п.5.

4.11. Определение хлоридов

4.11.1.Метод измерений

Определение массовой концентрации хлоридов титриметрическим методом основано на образовании трудно растворимого осадка хлорида серебра при прибавлении раствора азотнокислого серебра к анализируемой пробе. После полного осаждения хлоридов избыток ионов серебра реагирует с хроматом калия с образованием красновато-оранжевого осадка хромата серебра. Титрование проводят в нейтральной или слабо щелочной среде (pH 7 – 10), так как в кислой среде хромат серебра не образуется, а в щелочной – возможно образование оксида серебра (Ag_2O).

Определению мешают мутность, цветность, сероводород и сульфиды, сульфиты, тиосульфаты, цианиды, карбонаты (более 100 мг/дм^3), фосфаты (более 25 мг/дм^3), аммиак (более 5 мг/дм^3), а также высокие (более 10 мг/дм^3) концентрации металлов (железа, свинца и др.). Диапазон измерения от 10 до 250 мг/дм^3.

Если массовая концентрация хлоридов анализируемой пробы превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы величина хлоридов соответствовала регламентированному диапазону.

4.11.2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Весы лабораторные 2 класса точности, ГОСТ 24104.

Весы технические лабораторные 4 класса точности с пределом взвешивания 200 г, ГОСТ 24104.

Бутыли с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500 и 1000 $см^3$ для отбора и хранения проб.

Колбы мерные на 1000, 500 $см^3$ 2 класса точности, ГОСТ 1770.

Пипетки вместимостью 1, 5, 10, 25, 50, 100 $см^3$ 2 класса точности, ГОСТ 29227.

Бюретка со стеклянным краном на 25 $см^3$, ГОСТ 29251.

Мензурки или цилиндры 10, 50, 100, 250, 500 $см^3$, ГОСТ 1770

Колбы конические на 250, 500 $см^3$, ГОСТ 25336.

Стаканы химические ХС, ТХС на 250, 1000 $см^3$, ГОСТ 25336.

Воронки лабораторные, ГОСТ 25336.

Капельница, ГОСТ 25336.

Стаканчики для взвешивания (бюксы), ГОСТ 25336.

Стекло часовое диаметром 5 – 7 см.

Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

Серебро азотнокислое, ГОСТ 1277.

Натрий хлористый, ГОСТ 4233.

Квасцы алюмокалиевые, ГОСТ 4329.

Калий хромовокислый, ГОСТ 4459.

Аммиак водный 25% раствор, ГОСТ 3760.

Кальций хлористый, б/в, ТУ 6-06-4711 (для эксикатора).

Натрия гидроксид, ГОСТ 4328.

Кислота азотная концентрированная, ГОСТ 4461.

Водорода перекись, ГОСТ 10929.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Универсальная индикаторная бумага (pH 1 – 10), ТУ 6-09-1181.

Фильтры мембранные "Владипор МФМ-МА", 0,45 мкм, ТУ 6-05-1903 или иные, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента", ТУ 6-09-1678.

Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента", ТУ 6-09-1678.

4.11.3. Отбор проб и хранение

4.11.3.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды обрабатывают раствором азотной кислоты (1:1), тщательно промывают водопроводной водой, затем 3 – 4 раза ополаскивают дистиллированной водой.

4.11.3.2. Отбор и хранение проб воды

Пробы воды для определения хлоридов объемом не менее 500 $см^3$ отбирают в бутыли из полимерного материала или стекла, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

4.11.4. Приготовление растворов и реактивов

4.11.4.1. Приготовление титрованного раствора серебра азотнокислого

На аналитических весах берут навеску 2,4 г серебра азотнокислого , помещают в мерную колбу на 1000 см^3, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят объем раствора в мерной колбе до метки.

4.11.4.2. Установка поправочного коэффициента к титру раствора

В коническую колбу вносят пипеткой 10 см^3 раствора хлористого натрия, добавляют 90 см^3 дистиллированной воды, добавляют 1 см^3 хромовокислого калия и титруют раствором азотнокислого серебра до перехода окраски из лимонно-желтой в оранжево-желтую, не исчезающую в течение 15 – 20 сек. Полученный результат считают ориентировочным. К оттитрованной пробе прибавляют 1 – 2 капли раствора хлористого натрия до получения желтой окраски. Эта проба является контрольной при повторном, более точном определении. После этого отбирают новую порцию раствора хлористого натрия и титруют азотнокислым серебром до получения незначительной разницы оттенков слабо оранжевого в титруемом растворе и желтого в контрольной пробе.

Поправочный коэффициент (К) вычисляют по формуле

$$K = \frac{10}{v},$$

где v – объем раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование, см^3.

4.11.4.3. Приготовление раствора натрия гидроксида (8 %)

На технических весах взвешивают 40 г NaOH, растворяют в 460 см^3 дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде.

4.11.4.4. Приготовление раствора хлористого натрия

Взвешенную на аналитических весах навеску химически чистого хлористого натрия (высушенного при 105 °С) массой 0,8245 г количественно переносят в мерную колбу на 1000 см^3, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки, перемешивают. 1 см^3 раствора содержит 0,5 мг хлорид-иона.

4.11.4.5. Приготовление гидроксида алюминия, суспензии

125г алюмокалиевых квасцов ($AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), взвешенных с погрешностью не более 0,5 г, растворяют в 1000 см^3 дистиллированной воды, нагревают до 60 °С и постепенно прибавляют 55 см^3 25% раствора аммиака при постоянном перемешивании, после отстаивания осадок переносят в

большой стакан и промывают декантацией дистиллированной водой до отсутствия в промывной воде хлоридов.

4.11.4.6. Приготовление раствора калия хромовокислого с массовой долей 5%

50 г хромовокислого калия растворяют в 950 $см^3$ дистиллированной воды.

4.11.4.7. Приготовление раствора азотной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/$дм^3$

35 $см^3$ концентрированной азотной кислоты растворяют в 215 $см^3$ дистиллированной воды.

4.11.5. Выполнение измерений

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют фильтрованием пробы. Для удаления мути и окраски, мешающих определению, пробу осветляют суспензией гидроксида алюминия. Для этого к 200 $см^3$ пробы исследуемой воды прибавляют 6 $см^3$ суспензии гидроксида алюминия, встряхивают, после осветления воду с коагулянтом фильтруют через беззольный фильтр, предварительно промытый горячей дистиллированной водой. Первые порции фильтрата отбрасывают.

Сульфиты устраняют прибавлением перекиси водорода к нейтральной пробе, сульфиды и тиосульфаты разлагают перекисью водорода в щелочной среде, перемешивая 1 мин. Аммиак удаляют нагреванием пробы, к которой добавляют 8 % раствор гидроксида натрия до pH>12, после охлаждения пробу следует нейтрализовать раствором азотной кислоты с концентрацией 2 моль/$дм^3$.

4.11.5.1. Предварительное определение хлоридов (качественное определение)

К 5 $см^3$ анализируемой воды добавляют 3 капли 10 % раствора серебра азотнокислого и перемешивают. О содержании хлоридов судят по интенсивности помутнения пробы. В зависимости от предполагаемого содержания хлоридов выбирают объем пробы, отбираемый для титрования (табл. 2).

4.11.5.2. Количественное определение

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ вносят 100 $см^3$ отфильтрованной испытуемой воды или меньший объем, разбавленный до 100 $см^3$ дистиллированной водой. Проба должна иметь величину pH 7 – 10, в противном случае доводят pH до этих значений с помощью раствора азотной кислоты или раствора натрия гидроксида. Добавляют 1 $см^3$ раствора хромовокислого калия и при непрерывном помешивании титруют из бюретки раствором серебра азотнокислого (при содержании хлоридов ме-

Таблица 2

Объем пробы в зависимости от содержания хлоридов

Характер помутнения пробы	Ориентировочное содержание хлоридов, мг/дм^3	Рекомендуемый объем пробы, см^3
Слабая муть	1 – 10	100
Сильная муть	10 – 50	100
Плавающие хлопья	50 – 100	100
Оседающие хлопья	100 – 250	100
Белый объемистый осадок	250 – 800	50
	более 850	25

нее 50 мг/дм^3 можно использовать раствор азотнокислого серебра в 10 раз меньшей концентрации) до появления слабого оранжевого оттенка. Одновременно ставится аналогичная проба, используемая в качестве контрольной. Повторяют титрование, если расхождение между параллельными титрованиями не превышает 0,05 см^3 при объеме раствора азотнокислого серебра 5 см^3 или менее 0,1 см^3 при объеме более 5 см^3, за результат принимают среднее значение объема раствора азотнокислого серебра. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

При значительном содержании хлоридов образуется осадок хлористого серебра, мешающий определению. В этом случае к оттитрованной первой пробе приливают 2 – 3 капли титрованного раствора хлористого натрия до исчезновения оранжевого оттенка, затем титруют вторую пробу, пользуясь первой, как контрольной.

Одновременно с титрованием анализируемых проб для учета индикаторной ошибки для каждой из них выполняют титрование холостой пробы – 100 см^3 дистиллированной воды.

4.11.6. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию хлоридов (в мг/дм^3) вычисляют по формуле

$$X = \frac{v K g 1000}{V},$$

где v – количество азотнокислого серебра, израсходованное на титрование пробы за вычетом азотнокислого серебра пошедшего на титрование холостой пробы, см^3 (среднее значение по 2 определениям); K – поправочный коэффициент к титру раствора азотнокислого серебра; g – количество хлорид-иона, соответствующее 1 см^3 раствора азотнокислого серебра, мг; V – объем пробы, взятый для определения, см^3.

Контроль погрешности измерений количественного химического анализа (КХА) приводится в п. 5.

4.12. Определение общей щелочности, карбонат- и гидрокарбонат-ионов

В зависимости от присутствия в природных водах карбонатов, гидрокарбонатов и/или гидроксид-ионов щелочность воды условно подразделяют на свободную (определяемую при pH 8,3) и общую (определяемую при pH 4,5).

4.12.1. Метод измерений

Метод основан на том, что для вод с pH более 8,3 при титровании пробы воды кислотой в присутствии индикатора фенолфталеина протекают реакции между сильной кислотой, гидроксид- и карбонат-ионами, а в интервале pH от 8,3 до 4,5 в присутствии метилоранжа – с гидрокарбонатными ионами.

На результаты определения могут оказать влияние анионы слабых кислот, которые титруются вместе с угольной кислотой.

Диапазон измерений для карбонатов и гидрокарбонатов от 0,15 до 5 ммоль/дм^3, для общей щелочности от 0,2 до 20 ммоль/дм^3.

4.12.2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Весы лабораторные 2 класса точности, ГОСТ 24104.

Бутыли с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500 и 1000 см^3 для отбора и хранения проб.

Колбы конические на 250 см^3, ГОСТ 25336.

Пипетки вместимостью 10, 25, 50, 100 см^3 2 класса точности, ГОСТ 29227.

Бюретки на 25 см^3, ГОСТ 29251.

Цилиндр на 100 см^3, ГОСТ 1770.

Капельница, ГОСТ 25336.

Стаканчики для взвешивания (бюксы), ГОСТ 25336.

Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

Кислота соляная (стандарт титр), ТУ 6-06-2540.

Спирт этиловый ректификованный, ГОСТ 18300.

Метиловый оранжевый (индикатор), ГОСТ 10816.

Фенолфталеин (индикатор), ГОСТ 5850.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Уголь активированный.

Фильтры мембранные "Владипор МФМ-МА", 0,45 мкм, ТУ 6-05-1903 или иные, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента", ТУ 6-09-1678.

4.12.3. Отбор проб и хранение

4.12.3.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды промывают водопроводной водой, обрабатывают раствором соляной кислоты (1:3), тщательно промывают водопроводной водой, затем 3 – 4 раза ополаскивают дистиллированной водой.

4.12.3.2. Отбор и хранение проб воды

Пробы воды, объемом не менее 300 $см^3$, отбирают в бутыли из полимерного материала, предварительно ополоснутые отбираемой водой. При отборе бутыль следует заполнить доверху. Пробы необходимо анализироавть не позднее, чем через 24 часа после отбора.

4.12.4. Приготовление растворов и реактивов

4.12.4.1. Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/$дм^3$ (0,1н)

Раствор готовят из стандарт-титра согласно прилагающейся инструкции, разбавлением его в мерной колбе объемом 1000 $см^3$.

4.12.4.2. Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/$дм^3$ (0,05н)

250 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ помещают в мерную колбу на 500 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

4.12.4.3. Приготовление раствора метилового оранжевого

0,1г метилового оранжевого растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

4.12.4.4. Приготовление раствора фенолфталеина

0,5 г фенолфталеина растворяют в 100 $см^3$ этилового спирта.

4.12.5. Выполнение измерений

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют фильтрованием пробы.

При интенсивной окраске воды рекомендуется профильтровать пробу через слой зернистого активированного угля.

Если общая щелочность воды менее 0,4 ммоль/$дм^3$, титрование 0,1 моль/$дм^3$ раствором соляной кислоты дает недостаточно точные результаты. В этом случае целесообразно проводить титрование 0,05 моль/$дм^3$ раствором соляной кислоты.

В коническую колбу пипеткой вносят 100 см³ отфильтрованной испытуемой воды, добавляют 5 – 10 капель раствора фенолфталеина и титруют раствором соляной кислоты до перехода окраски из красной в бесцветную. Затем прибавляют 3 капли раствора метилового оранжевого и титруют раствором соляной кислоты той же концентрации до перехода окраски индикатора из желтой в золотисто-розовую. Повторяют титрование и, если расхождение между параллельными титрованиями не превышает 0,05 см³ при объеме соляной кислоты 5 см³ или менее 0,1 см³ при объеме более 5 см³, за результат принимают среднее значение объема раствора соляной кислоты. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

4.12.6. Обработка результатов измерений

Общую щелочность M (ммоль/дм³) вычисляют по формуле

$$M = \frac{vc1000}{V},$$

где v – количество раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование с фенолфталеином и метилоранжем, см³ (среднее значение по 2 определениям); c – молярная концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм³; V – объем пробы, взятый для определения, см³.

Щелочность по фенолфталеину Ф (ммоль/дм³) вычисляют по формуле

$$\Phi = \frac{v_1 c1000}{V},$$

где v_1 – количество кислоты, израсходованной на титрование с фенолфталеином, см³ (среднее значение по 2 определениям); c – молярная концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм³; V – объем пробы, взятый для определения, см³.

Расчет содержания гидроксид-, карбонат- и гидрокарбонат-ионов производят по формулам табл. 3.

4.13. Определение свободной двуокиси углерода

4.13.1. Метод измерений

Метод основан на титровании свободной двуокиси углерода раствором щелочи или углекислого натрия в присутствии индикатора.

Диапазон измерения от 0,001 до 1,0 мг/дм³.

4.13.2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Весы лабораторные 2 класса точности, ГОСТ 24104.

Таблица 3

Формулы для расчета содержания компонентов щелочности

Соотношение между M и Ф	Вода содержит	Формула для расчета содержания компонентов общей щелочности		
		HCO_3^-	CO_3^{2-}	OH^-
$Ф = 0$	HCO_3^-	M	0	0
$2Ф < M$	HCO_3^-, CO_3^{2-}	$M - 2Ф$	$2Ф$	0
$2Ф = M$	CO_3^{2-}	0	$2Ф$	0
$2Ф > M$	CO_3^{2-}, OH^-	0	$2(M - Ф)$	$2Ф - M$
$Ф = M$	OH^-	0	0	Ф

Бутыли с винтовыми крышками вместимостью 500 и 1000 см³ для отбора и хранения проб.

Колбы для титрования вместимостью 250 – 300 см³ с резиновой пробкой с двумя отверстиями для бюретки и трубки с краном.

Пипетки вместимостью 10, 25, 50, 100 см³ 2 класса точности, ГОСТ 29227.

Бюретки на 25см³, ГОСТ 29251.

Капельница, ГОСТ 25336.

Стаканчики для взвешивания (бюксы), ГОСТ 25336.

Натрий углекислый (стандарт-титр), ТУ 6-09-2540-72.

Калий-натрий виннокислый (сегнетовая соль), ГОСТ 5845.

Фенолфталеин (индикатор), ГОСТ 5850.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

4.13.3. Отбор проб и хранение

4.13.3.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды промывают водопроводной водой, обрабатывают раствором соляной кислоты (1:3), тщательно промывают водопроводной водой, затем 3 – 4 раза ополаскивают дистиллированной водой.

4.13.3.2. Отбор и хранение проб воды

Пробы воды объемом не менее 300 см³ отбирают в бутыли из полимерного материала, предварительно ополоснутые отбираемой водой. При отборе бутыль следует заполнить доверху.

4.13.4. Приготовление растворов и реактивов

4.13.4.1. Приготовление раствора натрия углекислого с молярной концентрацией эквивалента 0,1моль/дм³ (0.1н)

Раствор готовят из стандарт-титра натрия углекислого в мерной колбе в соответствии с инструкцией по применению.

4.13.4.2. Приготовление индикатора

0,1 г фенолфталеина растворяют в 100 см³ этилового спирта.

4.13.4.3. Приготовление раствора сегнетовой соли с массовой долей 30%

Навеску сегнетовой соли массой 30 г растворяют в 70 мл дистиллированной воды.

4.13.5. Выполнение измерений

Мешающее влияние цветности воды устраняют добавлением сегнетовой соли.

Отбор воды (100 см³) производят пипеткой при помощи сифона, при этом пипетка наполняется снизу. Некоторому объему воды дают стечь через верх пипетки, доводят уровень воды в ней до метки и выливают воду в колбу для титрования. Кончик пипетки при этом должен находиться все время ниже уровня воды в колбе. Во время титрования кран в колбе для титрования, как правило, закрыт. Для получения точных результатов следует делать два определения – ориентировочное и окончательное.

4.13.5.1. Ориентировочное определение

В колбу для титрования, содержащую 100 см³ исследуемой воды, прибавляют 1 см³ раствора сегнетовой соли, 1 см³ раствора фенолфталеина и титруют раствором углекислого натрия до появления устойчивой слаборозовой окраски.

4.13.5.2. Окончательное определение

В колбу для титрования отмеривают раствор натрия углекислого, в количестве, израсходованном на ориентировочное титрование, прибавляют 1 см³ 30 % раствора сегнетовой соли, 100 см³ исследуемой воды, 1 см³ 0,1 % раствора фенолфталеина и дотитровывают пробу раствором натрия углекислого до слаборозовой окраски, не исчезающей в течение 5 мин. Повторяют титрование и, если расхождение между параллельными титрованиями не превышает 0,05 см³ при объеме натрия углекислого 5 см³ или менее 0,1 см³ при объеме более 5 см³, за результат принимают среднее значение объема раствора натрия углекислого. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

4.13.6. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию свободной CO_2 (X, мг/дм³) вычисляют по формуле

$$X = \frac{vc22 \cdot 1000}{V},$$

где v – количество раствора натрия углекислого, израсходованное на титрование пробы, $см^3$ (среднее значение по 2 определениям); c – молярная концентрация эквивалента раствора натрия углекислого, моль/$дм^3$ (0,1н); 22 – молярная масса эквивалента CO_2, г/моль; V – объем пробы, взятый для определения, $см^3$.

4.14. Определение агрессивной двуокиси углерода

Способность агрессивной двуокиси углерода растворять кальцит с образованием гидрокарбонат-иона способствует изменению содержания гидрокарбонат-иона в пробе воды с кальцитом, по сравнению с содержанием гидрокарбонат-иона в исходной воде.

4.14.1. Метод измерений

Метод основан на титровании гидрокарбонат-иона в пробе со стандартным порошком кальцита и в пробе без добавки кальцита.

Диапазон измерения от 0,001 до 1,0 мг/$дм^3$.

4.14.2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Весы лабораторные 2 класса точности, ГОСТ 24104.

Бутыли с винтовыми крышками вместимостью 500 $см^3$ для отбора и хранения проб.

Колбы конические на 250 $см^3$, ГОСТ 25336.

Пипетки вместимостью 10, 25, 50, 100 $см^3$ 2 класса точности, ГОСТ 29227.

Бюретки на 25$см^3$, ГОСТ 29251.

Капельница, ГОСТ 25336.

Стаканчики для взвешивания (бюксы), ГОСТ 25336.

Соляная кислота (стандарт-титр), ТУ 6-09-2540-72.

Метиловый оранжевый (индикатор), ГОСТ 10816.

Кальций углекислый (кальцит), ГОСТ 3323.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

Фильтры мембранные "Владипор МФМ-МА", 0,45 мкм, ТУ 6-05-1903 или иные, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента", ТУ 6-09-1678.

4.14.3. Отбор проб и хранение

4.14.3.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды промывают водопроводной водой, обрабатывают раствором соляной кислоты (1:3), тщательно

промывают водопроводной водой, затем 3 – 4 раза ополаскивают дистиллированной водой.

4.14.3.2. Отбор и хранение проб воды

Отбор пробы производится в склянку объемом не более 0,5 дм^3 с внесением в нее до отбора пробы навески кальция углекислого (кальцита) из расчета 4 г на 0,5 дм^3 воды. Использование порошка мрамора произвольного измельчения и непроверенного состава недопустимо, так как зачастую искажает результаты определения.

Навески кальцита готовят предварительно в лаборатории. Пробу-зарядку на определение агрессивной углекислоты и контрольную к ней пробу отбирают непосредственно одна за другой одним и тем же приемом. После этого сливают из бутылки некоторое количество воды с таким расчетом, чтобы между пробкой и поверхностью воды оставалось 2 – 3 см. Такое воздушное пространство необходимо для последующего перемешивания воды с кальцитом. Если порошок всыпать в бутылку после того, как будет произведена операция по сливу части воды, частицы порошка могут налипать на мокрые стенки сосуда и часть его прилипнет к пробке. Это может привести к тому, что при взятии пробы из сосуда на анализ, в ней будет содержаться взвесь кальцита и потребуется проведение предварительного фильтрования пробы.

4.14.4. Приготовление растворов и реактивов

4.14.4.1. Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм^3 (0,1 н)

Раствор готовят в мерной колбе из стандарт-титра соляной кислоты в соответствии с инструкцией.

4.14.4.2. Приготовление раствора метилового оранжевого

0,1г метилового оранжевого растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды.

4.14.4.3. Приготовление пробы-зарядки

Берут навеску кальцита массой 4 г и помещают в бумажные пакетики (предпочтительно из кальки).

4.14.5. Выполнение измерений

Предварительно перед анализом отобранную пробу с кальцитом взбалтывают или перемешивают на мешалке в течение 12 часов беспрерывно. По окончании этой операции часть воды отфильтровывают через сухой фильтр и в фильтрате определяют ион HCO_3^- титрованием соляной кислотой.

В коническую колбу вносят 100 см^3 отфильтрованной испытуемой воды, прибавляют 3 капли раствора метилового оранжевого и титруют

раствором кислоты до перехода окраски индикатора из желтой в золотисто-розовую. Одновременно тем же способом определяют содержание иона HCO_3^- в пробе без кальцита. Повторяют титрование и, если расхождение между параллельными титрованиями не превышает 0,05 см³ при объеме титранта 5 см³ или менее 0,1 см³ при объеме титранта более 5 см³, за результат принимают среднее значение объема раствора титранта. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

4.14.6. Обработка результатов анализа

Массовую концентрацию агрессивной двуокиси углерода X (мг/дм³) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(v - v_1)c\,22 \cdot 1000}{V},$$

где v – количество раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование пробы с кальцитом, см³ (среднее значение по 2 определениям); v_1 – количество раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование пробы, не взаимодействующей с кальцитом, см³ (среднее значение по 2 определениям); c – молярная концентрация эквивалента раствора соляной кислоты, моль/дм³; 22 –молярная масса эквивалента CO_2, г/моль; V – объем пробы, взятый для определения, см³.

4.15. Определение содержания общего железа

4.15.1. Метод измерений

Фотометрический метод определения массовой концентрации железа основан на взаимодействии в щелочной среде ионов железа и сульфосалициловой кислоты с образованием окрашенного в желтый цвет комплексного соединения.

Если массовая концентрация железа в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы его концентрация соответствовала регламентированному диапазону.

Диапазон измерения от 0,10 до 2,0 мг/дм³.

4.15.2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Спектрофотометр или фотоколориметр любого типа.

Кюветы с толщиной рабочего слоя 20 – 50 мм.

Весы аналитические лабораторные 2 класса точности, ГОСТ 24104.

Бутыли из стекла или полимерного материала с винтовыми крышками вместимостью 500 см³ для отбора и хранения проб.

Колбы стеклянные лабораторные конические вместимостью 100 $см^3$ типа КН, ГОСТ 25336.

Колбы мерные на 25, 50, 100, 500 $см^3$ 2 класса точности, ГОСТ 1770.

Пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$ 2 класса точности, ГОСТ 29227.

Пипетки с одной меткой 5, 10, 20, 25 и 50 $см^3$ 2 класса точности, ГОСТ 29169.

Стаканчики для взвешивания (бюксы), ГОСТ 25336.

Квасцы железоаммонийные, ГОСТ 4205.

Аммоний хлористый, ГОСТ 3773.

Аммиак водный, 25% раствор, ГОСТ 3760.

Кислота соляная, ГОСТ 3118.

Кислота азотная, ГОСТ 4461.

Кислота сульфосалициловая, ГОСТ 4478.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

4.15.3. Отбор проб и хранение

4.15.3.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором синтетических моющих средств, промывают водопроводной водой, ополаскивают раствором азотной кислоты (1:1), тщательно промывают водопроводной водой и затем 3 – 4 раза ополаскивают дистиллированной водой.

4.15.3.2. Отбор и хранение проб воды

Пробы воды для определения массовой концентрации железа объемом не менее 300 $см^3$ отбирают в бутыли, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

Если анализ проводят в течение суток, пробы не консервируют. Подкисленные соляной кислотой до pH менее 2 пробы воды хранятся не более 1 месяца.

4.15.4. Приготовление растворов и реактивов

4.15.4.1. Приготовление основного раствора железоаммонийных квасцов

На аналитических весах берут навеску железоаммонийных квасцов $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_20$ массой 0,8636 г, взвешенную с точностью 0,0002 г, растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют 2 $см^3$ соляной кислоты плотностью 1,19 $г/см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. 1$см^3$ раствора содержит 0,1 мг железа.

4.15.4.2. Приготовление рабочего раствора железоаммонийных квасцов

Рабочий раствор готовят в день проведения анализа разбавлением основного раствора в 20 раз. 1 $см^3$ раствора содержит 0,005 мг железа.

4.15.4.3. Приготовление раствора сульфосалициловой кислоты с массовой долей 20%

20 г сульфосалициловой кислоты растворяют в 80 $см^3$ дистиллированной воды.

4.15.4.4. Приготовление раствора хлористого аммония молярной концентрации 2 моль/$дм^3$

107 г хлористого аммония растворяют в мерной колбе на 1000 $см^3$ в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят до метки дистиллированной водой.

4.15.5. Выполнение измерений

4.15.5.1. Установление градуировочной зависимости

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб на 50 $см^3$ помещают 0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 $см^3$ рабочего стандартного раствора и доводят объем до метки дистиллированной водой. Получают растворы с содержанием 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мг/$дм^3$ ионов железа. В приготовленной серии растворов определяют железо как при исследовании пробы. Анализ образцов проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения графика каждый раствор фотометрируют 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. Контроль правильности построения и стабильности градуировочого графика выполняют по п. 5.4.

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, по оси абсцисс – величину концентрации вещества в мг/$дм^3$.

4.15.5.2. Порядок проведения измерений

При массовой концентрации общего железа не более 2,00 мг/$дм^3$ отбирают 50 $см^3$ исследуемой воды (при большей массовой концентрации железа пробу разбавляют дистиллированной водой) и помещают в коническую колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют 0,2 $см^3$ соляной кислоты плотностью 1,19 г/$см^3$ и упаривают пробу до объема 35 – 40 $см^3$. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу на 50 $см^3$, ополаскивая 2 – 3 раза по 1 $см^3$ дистиллированной водой. Затем прибавляют 1 $см^3$ хлористого аммония, 1 $см^3$ сульфосалициловой кислоты, 1 $см^3$ аммиака (1:1), тщательно перемешивая после добавления каждого реактива. pH раствора должно быть ≥ 9. При pH менее 9 прибавляют еще 1 – 2 капли раствора аммиака (1:1). Доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают и выдерживают 5 мин для развития окраски. Затем измеряют оптическую плотность при $\lambda = 410$ нм по отношению к 50 $см^3$ дистиллированной воды, в которую добавлены те же реактивы.

Затруднения, создающиеся собственной окраской пробы и не уничтожающиеся при окислении, устраняют проведением холостого опыта, в котором окрашенная проба обрабатывается так же, как и при анализе, но без добавления салициловой кислоты, и измеряют оптическую плотность по отношению к этой пробе. Проводят анализ двух параллельных проб.

Массовую концентрацию общего железа находят по градуировочному графику.

4.15.6. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию железа (X, мг/дм^3) вычисляют по формуле

$$X = \frac{c\,50}{V},$$

где c – концентрация железа, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3; 50 – объем, до которого разбавлена проба, см^3; V – объем пробы, взятый для анализа, см^3.

Для двух параллельных определений получают два значения концентрации X_1 и X_2 и рассчитывают среднее арифметическое

$$X_{ср} = (X_1 + X_2)/2$$

Контроль погрешности измерений количественного химического анализа (КХА) проводится по п. 5.

4.16. Определение аммиака и ионов аммония

4.16.1. Метод измерений

Фотометрический метод определения массовой концентрации аммиака и ионов аммония основан на их способности образовывать окрашенное в желто-коричневый цвет соединение с реактивом Несслера. Интенсивность окраски раствора, пропорциональную массовой концентрации аммиака и ионов аммония, измеряют на фотоколориметре.

Если массовая концентрация определяемых веществ в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы их концентрация соответствовала регламентированному диапазону.

Определению мешают цветность, мутность, железо, компоненты, обусловливающие жесткость воды.

Диапазон измерений от 0,05 до 100 мг/дм^3.

4.16.2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Спектрофотометр или фотоколориметр любого типа.

Кюветы с толщиной рабочего слоя 10, 20, 50 мм.

Весы аналитические лабораторные 2 класса точности, ГОСТ 24104.

Бутыли из стекла или полимерного материала с винтовыми крышками вместимостью 500 $см^3$ для отбора и хранения проб.

Колбы стеклянные лабораторные конические вместимостью 100 $см^3$, типа КН, ГОСТ 25336.

Колбы мерные на 25 50, 100, 500, 1000 $см^3$ 2 класса точности, ГОСТ 1770.

Пипетки 1, 2, 5, 10 $см^3$ 2 класса точности, ГОСТ 29227.

Пипетки с одной меткой 2 класса точности 5, 10, 20, 25 и 50 $см^3$, ГОСТ 29169.

Стаканчики для взвешивания (бюксы), ГОСТ 25336.

Аммоний хлористый, ГОСТ 3773.

Аммиак водный, 25% раствор, ГОСТ 3760.

Калий-натрий виннокислый 4-водный, ГОСТ 5845.

Квасцы алюмокалиевые, ГОСТ 4329.

Квасцы алюмоаммонийные, ГОСТ 4238.

Натрий серноватистокислый, ГОСТ 27068.

Реактив Несслера.

Кислота соляная, ГОСТ 3118.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

Фильтры мембранные "Владипор МФМ-МА", 0,45 мкм, ТУ 6-05-1903 или иные, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента", ТУ 6-09-1678.

4.16.3. Отбор проб и хранение

4.16.3.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором синтетических моющих средств, промывают водопроводной водой, ополаскивают соляной кислотой (1:1), тщательно промывают водопроводной водой и затем 3 – 4 раза ополаскивают дистиллированной водой.

4.16.3.2. Отбор и хранение проб воды

Пробы воды для определения массовой концентрации аммиака и ионов аммония объемом не менее 300 $см^3$ отбирают в бутыли, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

Если анализ пробы не может быть проведен в день отбора, ее консервируют прибавлением 1 $см^3$ раствора серной кислоты (1:1) на 1 $дм^3$ воды и хранят в холодильнике 3 – 4 дня. Для более длительного хранения пробы необходимо ее замораживание.

4.16.4. Приготовление растворов и реактивов

4.16.4.1. Приготовление основного раствора

На аналитических весах берут навеску хлористого аммония массой 2,965 г, с погрешностью не более 0,0005 г, предварительно высушенного до постоянной массы при температуре 100 – 105 °С, растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ в небольшом количестве безаммиачной дистиллированной воды, добавляют 2 $см^3$ соляной кислоты плотностью 1,19 $г/см^3$ и доводят этой же водой до метки. 1$см^3$ раствора содержит 1 мг NH_4^+.

Раствор хранят в склянке темного стекла в течение года, если нет помутнения, хлопьев, осадка.

4.16.4.2. Приготовление рабочего раствора

50 $см^3$ основного стандартного раствора разбавляют в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ безаммиачной дистиллированной водой. 1$см^3$ раствора содержит 0,05 мг NH_4^+. Раствор должен быть свежеприготовленным.

4.16.4.3. Приготовление раствора виннокислого калия-натрия

500 г виннокислого калия-натрия переносят в мерную колбу на 1000 $см^3$, растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают, доводят этой водой до метки. Прибавляют 5 – 10 $см^3$ реактива Несслера. После осветления раствор не должен содержать ион аммония, в противном случае прибавляют еще 2 – 5 $см^3$ реактива Несслера.

4.16.4.4. Приготовление гидроксида алюминия, суспензии

125 г алюмокалиевых квасцов, $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, взвешенных с погрешностью не более 0,5 г, растворяют в 1 $дм^3$ дистиллированной воды, нагревают до 60 °С и постепенно прибавляют 55 $см^3$ 25 % раствора аммиака при постоянном перемешивании, после отстаивания осадок переносят в большой стакан и промывают декантацией дистиллированной водой, а затем безаммиачной дистиллированной водой до отсутствия реакции на аммиак.

4.16.4.5. Приготовление безаммиачной дистиллированной воды

Дистиллированную воду проверяют на содержание аммиака (проба с реактивом Несслера). При обнаружении аммиака (желтоватое окрашивание) дистиллированную воду пропускают через колонку с активированным углем марки БАУ, катионитом в H^+-форме или кипятят в колбе до уменьшения объема на одну треть.

На этой воде готовят реактивы и используют в анализе.

4.16.5. Выполнение измерений

4.16.5.1. Установление градуировочной зависимости

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб на 50 см³ помещают 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 см³ рабочего раствора и доводят объем до метки безаммиачной дистиллированной водой. Получают растворы с содержанием 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 мг/дм³ NH_4^+. Далее проводят анализ и фотометрируют, как при исследовании пробы. По полученным данным строят градуировочный график. Анализ растворов проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения графика каждый раствор фотометрируют 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. Контроль правильности построения и стабильности градуировочного графика выполняют по п. 5.4.

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, по оси абсцисс – величину концентрации вещества в мг/дм³.

4.16.5.2. Порядок проведения измерений

Мутная или цветная вода подвергается коагуляции гидроксидом алюминия: к 250 – 300 см³ исследуемой воды прибавляют 2 – 5 см³ суспензии гидроксида алюминия, встряхивают, после осветления отбирают прозрачный слой, используемый для анализа. При необходимости воду с коагулянтом фильтруют через беззольный фильтр "синяя лента", предварительно промытый горячей безаммиачной водой до отсутствия в фильтрате ионов аммония. При фильтровании пробы первые порции фильтрата отбрасывают.

К 50 см³ исследуемой или осветленной пробы (или к меньшему объему, содержащему не более 0,15 мг NH_4^+ и разбавленному безаммиачной водой до 50 см³) прибавляют 1 см³ раствора калия-натрия виннокислого, перемешивают, затем прибавляют 1 см³ реактива Несслера и снова перемешивают. Через 10 мин фотометрируют при длине волны 400 – 425 нм по отношению к раствору сравнения (безаммиачной воде, в которую добавлены те же реактивы, что и в пробу).

Проводят анализ двух параллельных проб.

Массовую концентрацию аммиака и ионов аммония находят по градуировочному графику.

4.16.6. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию аммиака и ионов аммония X (мг/дм³) вычисляют по формуле

$$X = \frac{c\,50}{V},$$

где c – концентрация, найденная по градуировочному графику, мг/дм³; 50 – объем, до которого разбавлена проба, см ³; V – объем пробы, взятый для анализа, см³.

Для двух параллельных определений получают два значения концентрации X_1 и X_2 и рассчитывают среднее арифметическое

$$X_{ср.}=(X_1 + X_2)/2$$

Контроль погрешности измерений количественного химического анализа (КХА) проводится по п.5.

4.17. Определение нитритов

4.17.1. Метод измерений

Метод основан на реакции нитритов с реактивом Грисса. Сульфаниловая кислота и 1-нафтиламин, содержащиеся в реактиве, образуют в кислой среде с нитритом окрашенное в красно-фиолетовый цвет соединение. Интенсивность окраски раствора, пропорциональную массовой концентрации нитритов, измеряют на фотоколориметре.

Если массовая концентрация определяемого вещества в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы его концентрация соответствовала регламентированному диапазону.

Определению мешают мутность и цветность. Устранение мешающих влияний достигается обработкой пробы гидроксидом алюминия.

Диапазон измерений от 0,003 мг/дм^3 до 0,6 мг/дм^3.

4.17.2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Спектрофотометр или фотоколориметр любого типа.

Кюветы с толщиной рабочего слоя 10, 20, 50 мм.

Весы аналитические лабораторные, класс точности 2, ГОСТ 24104.

Бутыли из стекла или полимерного материала с винтовыми крышками вместимостью 500 см^3 для отбора и хранения проб.

Колбы стеклянные лабораторные конические вместимостью 100 см^3, типа КН, ГОСТ 25336.

Колбы мерные 2 класса точности на 25,50, 100, 500, 1000 см^3, ГОСТ 1770.

Пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3 2 класса точности, ГОСТ 29227.

Пипетки с одной меткой 2 класса точности 5, 10, 20, 25 и 50 см^3, ГОСТ 29169.

Стаканчики для взвешивания, ГОСТ 25336.

Аммиак водный 25% раствор, ГОСТ 3760.

Квасцы алюмокалиевые, ГОСТ 4329.

Квасцы алюмоаммонийные, ГОСТ 4238.

Кислота сульфаниловая, ГОСТ 5821.
Кислота уксусная, ГОСТ 61-75.
1-нафтиламин, ТУ 6-09-07-1703.
Реактив Грисса, ТУ 6-09-3569.
Хлороформ, ГОСТ 20015.
Натрий азотистокислый, ГОСТ 4197.
Кислота соляная, ГОСТ 3118.
Кислота азотная, ГОСТ 4461.
Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

Фильтры мембранные "Владипор МФМ-МА", 0,45 мкм, ТУ 6-05-1903 или иные, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента", ТУ 6-09-1678.

4.17.3. Отбор проб и хранение

4.17.3.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором синтетических моющих средств, промывают водопроводной водой, ополаскивают хромовой смесью, тщательно промывают водопроводной водой и затем 3 – 4 раза ополаскивают дистиллированной водой.

4.17.3.2. Отбор и хранение проб воды

Пробы воды для определения массовой концентрации нитритов объемом не менее 500 $см^3$ отбирают в бутыли, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

Если определение проводится в день отбора, пробы не консервируют. Если анализ пробы не может быть проведен в день отбора, ее консервируют прибавлением 1 – 2 $см^3$ хлороформа на 1 $дм^3$ воды и хранят в холодильнике не более 2 суток.

4.17.4. Приготовление растворов и реактивов

4.17.4.1. Приготовление основного раствора азотистокислого натрия

На аналитических весах берут навеску азотистокислого натрия массой 1,497 г с погрешностью не более 0,0005 г растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят этой же водой до метки. 1$см^3$ раствора содержит 1 мг нитритов.

Раствор консервируют добавлением 1 $см^3$ хлороформа и хранят в склянке из темного стекла в течение нескольких месяцев, если нет помутнения, хлопьев, осадка.

4.17.4.2. Приготовление рабочего раствора

1 $см^3$ основного стандартного раствора разбавляют в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ дистиллированной водой. 1$см^3$ раствора содержит 0,001 мг нитритов.

Раствор должен быть свежеприготовленным.

4.17.4.3. Приготовление реактива Грисса в уксусной кислоте

10 г сухого реактива Грисса, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 100 $см^3$ 12% уксусной кислоты. При отсутствии сухого реактива Грисса его готовят по ГОСТ 4517.

4.17.4.4. Приготовление раствора уксусной кислоты с массовой долей 12 %

25 $см^3$ ледяной уксусной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 200 $см^3$.

4.17.4.5. Приготовление гидроксида алюминия, суспензии

Способ приготовления тождественен указанному в методике определения аммиака и ионов аммония.

4.17.5. Выполнение измерений

4.17.5.1. Установление градуировочной зависимости

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб на 50 $см^3$ помещают 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 $см^3$ рабочего раствора и доводят объем до метки дистиллированной водой. Получают растворы с содержанием 0; 0,002; 0,004; 0,01; 0,02; 0,04; 0,10; 0,20; 0,30 мг /$дм^3$ нитритов. Далее проводят анализ и фотометрируют, как при исследовании пробы. По полученным данным строят градуировочный график. Анализ растворов проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения графика каждый раствор фотометрируют 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

Контроль правильности построения и стабильности градуировочного графика выполняют по п. 5.4.

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, по оси абсцисс – величину концентрации вещества в мг/$дм^3$. График должен быть прямолинейным.

4.17.5.2. Порядок проведения измерений

Мутная или цветная вода подвергается коагуляции гидроксидом алюминия: к 250 – 300 $см^3$ исследуемой воды прибавляют 2 – 5 $см^3$ суспензии гидроксида алюминия и встряхивают, после осветления отбирают прозрачный слой, используемый для анализа. При необходимости воду с коагулянтом фильтруют через беззольный фильтр "синяя лента", предварительно промытый горячей дистиллированной водой. При фильтровании пробы первые порции фильтрата отбрасывают.

К 50 см³ исследуемой или осветленной пробы (или к меньшему объему, содержащему не более 0,3 мг нитритов и разбавленному дистиллированной водой до 50 см³) прибавляют 2 см³ раствора реактива Грисса и перемешивают. Через 40 мин (или через 10 мин при помещении пробы на водяную баню при температуре 50 – 60 °С) фотометрируют при длине волны 520 нм по отношению к раствору сравнения (дистиллированной воде, в которую добавлен реактив Грисса). Проводят анализ двух параллельных проб.

Массовую концентрацию нитритов находят по градуировочному графику.

4.17.6. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию нитритов X (мг/дм³) вычисляют по формуле

$$X = \frac{c\,50}{V},$$

где c – концентрация нитритов, найденная по градуировочному графику, мг/дм³; 50 – объем, до которого разбавлена проба, см³; V – объем пробы, взятый для анализа, см³.

Для двух параллельных определений получают два значения концентрации X_1 и X_2 и рассчитывают среднее арифметическое

$$X_{ср} = (X_1 + X_2)/2$$

Контроль погрешности измерений количественного химического анализа (КХА) проводится по п.5.

4.18. Определение нитратов

4.18.1. Метод измерений

Определение массовой концентрации нитратов основано на реакции нитратов с салициловокислым натрием с образованием в присутствии серной кислоты соединения желтого цвета. Интенсивность окраски раствора, пропорциональную массовой концентрации нитратов, измеряют на фотоколориметре.

Определению мешают цветность воды, хлориды в концентрациях, превышающих 10 мг/дм³, железо в концентрации более 0,5 мг/дм³ и нитриты в концентрации 1 – 2 мг/дм³.

Диапазон измерения от 0,10 до 6 мг/дм³ (по азоту нитратов).

Если массовая концентрация определяемого вещества в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление

пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы концентрация определяемого вещества соответствовала регламентированному диапазону.

4.18.2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Спектрофотометр или фотоколориметр любого типа.

Кюветы с толщиной рабочего слоя 10, 20,50 мм.

Весы аналитические лабораторные, класс точности 2, ГОСТ 24104.

Баня водяная, ТУ 46-22-608.

Бутыли из стекла или полимерного материала с винтовыми крышками вместимостью 500 $см^3$ для отбора и хранения проб.

Колбы стеклянные лабораторные конические вместимостью 50, 100, 500, 1000 $см^3$, типа КН, ГОСТ 25336.

Колбы мерные на 25, 50, 100, 500, 1000 $см^3$ 2 класса точности, ГОСТ 1770.

Пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$ 2 класса точности, ГОСТ 29227.

Пипетки с одной меткой 2 класса точности 5, 10, 20, 25 и 50 $см^3$, ГОСТ 29169.

Стаканчики для взвешивания, ГОСТ 25336.

Пробирки с отметкой на 10 $см^3$ с притертой пробкой, ГОСТ 1770.

Чашки фарфоровые выпаривательные вместимостью 150 – 200 $см^3$, ГОСТ 9147.

Аммиак водный 25% раствор, ГОСТ 3760.

Квасцы алюмокалиевые, ГОСТ 4329.

Квасцы алюмоаммонийные, ГОСТ 4238.

Кислота серная, ГОСТ 4204.

Серебро сернокислое, ТУ 6-09-37-03.

Хлороформ, ГОСТ 20015.

Калий азотнокислый, ГОСТ 4197.

Калий-натрий виннокислый, ГОСТ 5845.

Натрий салициловокислый, ГОСТ 17628.

Натрия гидроксид, ГОСТ 4328.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

Фильтры мембранные "Владипор МФМ-МА", 0,45 мкм, ТУ 6-05-1903 или иные, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента", ТУ 6-09-1678.

4.18.3. Отбор проб и хранение

4.18.3.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором синтетических моющих средств, промывают водопроводной водой, ополаскивают хромовой смесью, тщательно промывают водопроводной водой и затем 3 – 4 раза ополаскивают дистиллированной водой.

4.18.3.2. Отбор и хранение проб воды

Пробы воды для определения массовой концентрации нитратов объемом не менее 500 $см^3$ отбирают в бутыли, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

Если определение проводится в день отбора, пробы не консервируют. Если анализ пробы не может быть проведен в день отбора, ее консервируют прибавлением 1$см^3$ серной кислоты на 1 $дм^3$ воды и хранят в холодильнике не более 2 суток.

4.18.4. Приготовление растворов и реактивов

4.18.4.1. Приготовление основного раствора калия азотнокислого

На аналитических весах берется точная навеска азотнокислого калия массой 0,1631г, высушенного при 105 °С и взвешенного с погрешностью не более 0,0005 г. Навеску растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят этой же водой до метки и добавляют 1 $см^3$ хлороформа. 1 $см^3$ раствора содержит 0,1 мг нитрат-иона.

4.18.4.2. Приготовление рабочего раствора калия азотнокислого

10,0 $см^3$ основного раствора разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе на 100 $см^3$ и доводят объем до метки дистиллированной водой. 1 $см^3$ раствора содержит 0,01 мг нитрат-иона.

Применяют свежеприготовленный раствор.

4.18.4.3. Приготовление гидроксида алюминия, суспензии

Способ приготовления тождественен указанному в методике определения аммиака и ионов аммония.

4.18.4.4. Приготовление раствора калия-натрия виннокислого с массовой долей 30%

30 г калия-натрия виннокислого растворяют в 70 $см^3$ дистиллированной воды.

4.18.4.5. Приготовление раствора серебра сернокислого

4,4 г сернокислого серебра растворяют в дистиллированной воде и доводят в мерной колбе до 1000 $см^3$ дистиллированной водой. Раствор хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой.

4.18.4.6. Приготовление раствора натрия салициловокислого с массовой долей 0,5%

0,5 г салициловокислого натрия растворяют в 100 см^3 дистиллированный воды. Применяют свежеприготовленный раствор.

4.18.4.7. Приготовление раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 10 моль/дм^3

400 г гидроксида натрия растворяют в дистиллированной воде и после охлаждения доводят объем до 1000 см^3.

4.18.5. Выполнение измерений

4.18.5.1. Установление градуировочной зависимости

Для построения градуировочного графика в ряд колориметрических пробирок на 10 см^3 помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 10,0 см^3 рабочего раствора и доводят объем до метки дистиллированной водой. Получают растворы с содержанием 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 10,0 мг /дм^3 нитрат-иона. Далее проводят анализ и фотометрируют, как при исследовании пробы. По полученным данным строят градуировочный график. Анализ растворов проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения графика каждый раствор фотометрируют 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, по оси абсцисс – величину концентрации вещества в мг/дм^3. График должен иметь прямолинейный характер.

4.18.5.2. Порядок проведения измерений

Мутная или цветная вода подвергается коагуляции гидроксидом алюминия: к 250 – 300 см^3 исследуемой воды прибавляют 2 – 5 см^3 суспензии гидроксида алюминия, встряхивают, после осветления отбирают прозрачный слой, используемый для анализа. При необходимости воду с коагулянтом фильтруют через беззольный фильтр "синяя лента", предварительно промытый горячей дистиллированной водой. При фильтровании пробы первые порции фильтрата отбрасывают.

Хлориды устраняют добавлением раствора сернокислого серебра к 100 см^3 исследуемой воды в количестве, эквивалентном содержанию хлорид-иона. Осадок хлорида серебра отфильтровывают. Влияние железа устраняют добавлением 8 – 10 капель раствора виннокислого калия-натрия перед выпариванием воды в фарфоровой чашке. Нитриты в концентрации более 2 мг/дм^3 удаляют выпариванием досуха на водяной бане 20 мл пробы с добавлением 0,05 г сульфата аммония.

10 см^3 исследуемой или осветленной пробы помещают в фарфоровую чашку, прибавляют 1 см^3 раствора салициловокислого натрия и выпаривают на водяной бане досуха. После охлаждения к сухому остатку добавляют 1 см^3 концентрированной серной кислоты, тщательно растира-

ют стеклянной палочкой и оставляют стоять на 10 мин. Затем добавляют 5 – 10 см^3 дистиллированной воды и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, добавляют 7 см^3 10 моль/дм^3 раствора гидроксида натрия, доводят объем до метки и перемешивают. Окраска не изменяется в течение 10 мин после прибавления гидроксида натрия. Измеряют оптическую плотность при длине волны 410 нм по отношению к раствору сравнения (холостая проба, приготовленная тем же способом с дистиллированной водой). Проводят два параллельных измерения.

Массовую концентрацию нитратов находят по градуировочному графику.

4.18.6. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию нитратов (X, мг/дм^3) вычисляют по формуле

$$X = c,$$

где c – массовая концентрация нитратов, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3.

Для двух параллельных определений получают два значения концентраций X_1 и X_2 и рассчитывают среднее арифметическое по формуле

$$X_{ср} = (X_1 + X_2)/2.$$

Расхождения между двумя параллельными определениями не должны превышать 10%. Если расхождения превышают данную величину, исследования повторяют.

Контроль погрешности измерений количественного химического анализа (КХА) проводится по п.5.

4.19. Метод определения содержания сероводорода, гидросульфид- и сульфид-ионов

4.19.1. Метод измерений

Метод основан на образовании в кислой среде сероводородом, сульфид- и гидросульфид-ионом соединения с N,N`-диметил-n-фенилендиамином, которое под действием хлорида железа окисляется до метиленовой сини. Интенсивность окраски раствора, пропорциональную массовой концентрации сероводорода, сульфид- и гидросульфид-иона, измеряют на фотоколориметре. Определению мешают нитриты.

Диапазон измерений: сероводород от 0,005 до 1,0 мг/дм^3, гидросульфиды от 0,005 до 1,0 мг/дм^3, сульфиды от 0,005 до 1,0 мг/дм^3.

4.19.2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Спектрофотометр или фотоколориметр любого типа.

Кюветы с толщиной рабочего слоя 20, 50 мм.

Весы аналитические лабораторные 2 класса точности, ГОСТ 24104.

Бутыли из стекла с винтовыми крышками вместимостью 500 $см^3$ для отбора и хранения проб.

Колбы стеклянные лабораторные конические вместимостью 100, 1000 $см^3$, типа КН, ГОСТ 25336.

Колбы мерные на 50, 100, 1000 $см^3$ 2 класса точности, ГОСТ 1770.

Пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$ 2 класса точности, ГОСТ 29227.

Пипетки с одной меткой 25 $см^3$ 2 класса точности, ГОСТ 29169.

Стаканчики для взвешивания (бюксы), ГОСТ 25336.

N,N'-диметил-n-фенилендиамин.

Цинк уксуснокислый, ГОСТ 25336.

Кислота уксусная, ГОСТ 61.

Кислота серная, ГОСТ 4204.

Кислота соляная, ГОСТ 3118.

Железо аммоний сернокислое, ГОСТ 4205.

Натрий сернистый, ГОСТ 2053.

Натрий серноватистокислый (стандарт-титр), ТУ 6-09-2540-72.

Иод (стандарт-титр), ТУ 6-09-2540-72.

Крахмал растворимый, ГОСТ 10163.

Сульфаминовая кислота, ТУ 6-09-2437.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

Фильтры мембранные "Владипор МФМ-МА", 0,45 мкм, ТУ 6-05-1903 или иные, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента", ТУ 6-09-1678.

4.19.3. Отбор проб и хранение

4.19.3.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды промывают раствором соляной кислоты (1:1), тщательно промывают водопроводной водой и затем 3 – 4 раза ополаскивают дистиллированной водой.

4.19.3.2. Отбор и хранение проб воды

Пробы природной воды отбирают с помощью батометра, к крану которого прикреплена резиновая трубка длиной 20 – 25 см. Из поверхностных горизонтов допускается отбор проб эмалированной посудой.

При переливе отобранной пробы из батометра в склянку резиновую трубку опускают на дно склянки и открывают кран, при переливе из дру-

гого пробоотборника пользуются сифоном, погруженным примерно до половины высоты водного столба. После заполнения склянки до горлышка ее продолжают наполнять до тех пор, пока не вытеснится вся вода, соприкасавшаяся с воздухом, находившемся в склянке. Трубку вынимают, не прекращая тока воды из батометра или сифона. Склянка должна быть заполнена пробой до краев и не иметь внутри на стенках пузырьков воздуха. Склянку немедленно закрывают пробкой. Пробу фиксируют на месте отбора, добавляя в нее 10 $см^3$ 10% раствора уксуснокислого цинка.

Объем отбираемой пробы при наличии взвешенных веществ не менее 1000 $см^3$, при их отсутствии – 500 $см^3$.

Определение проводится в день отбора.

4.19.4. Приготовление растворов и реактивов

4.19.4.1. Приготовление основного раствора сернистого натрия

На аналитических весах берут навеску сернистого натрия $Na_2S \cdot 9H_2O$ массой 0,15 г, что соответствует примерно 20 мг H_2S, количественно переносят в мерную колбу на 500 $см^3$ и растворяют в прокипяченной дистиллированной воде. Раствор малоустойчив и его надо использовать через короткое время после приготовления.

Титр полученного раствора устанавливают иодометрически. Для этого в коническую колбу с притертой пробкой наливают 100 $см^3$ дистиллированной воды, 25 $см^3$ раствора иода 0,01 моль/$дм^3$, 5 $см^3$ серной кислоты (1:4), 50 $см^3$ приготовленного раствора сернистого натрия, и дают постоять 5 мин в темноте. Избыток иода оттитровывают раствором серноватистокислого натрия 0,01 моль/$дм^3$ после добавления крахмала.

1 $см^3$ раствора иода с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/$дм^3$, вступившего в реакцию с сульфид-ионами, соответствует 0,1704 мг H_2S.

4.19.4.2. Приготовление рабочего раствора сернистого натрия

Объем основного раствора, который отвечает содержанию 2 мг H_2S, добавить к 900 $см^3$ прокипяченной дистиллированной воды и довести до метки этой же водой в колбе на 1000 $см^3$. 1 $см^3$ раствора содержит 0,002 мг H_2S. Такой раствор можно сохранять не более часа.

4.19.4.3. Приготовление раствора уксуснокислого цинка

Растворяют 100 г уксуснокислого цинка в мерной колбе на 1000 $см^3$ в прокипяченной дистиллированной воде и доводят этой водой до метки, если раствор мутный, добавляют несколько капель уксусной кислоты концентрации 1 моль/$дм^3$.

4.19.4.4. Приготовление раствора N,N-диметил-*п*-фенилендиамина

Раствор А. 5,0 г гидрохлорида N,N-диметил-*п*-фенилендиамина растворяют в мерной колбе на 1000 см³ в 400 см³ дистиллированной воды и приливают туда при непрерывном охлаждении 400 см³ серной кислоты плотностью 1,84 г/см³.

Раствор Б. 10 г сульфаминовой кислоты растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. При охлаждении добавляют раствор Б в раствор А и, когда смесь примет комнатную температуру, доводят дистиллированной водой до метки.

4.19.4.5. Приготовление раствора железоаммонийных квасцов

Навеску $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ массой 5 г помещают в мерную колбу на 100 см³, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют 1 см³ серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ и доводят этой же водой до метки.

4.19.4.6. Приготовление раствора сернистокислого натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³ (0,1н)

Раствор готовят из стандарт-титра 0,1 моль/дм³ согласно инструкции по применению.

4.19.4.7. Приготовление раствора иода с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³ (0,1н)

Раствор готовят из стандарт-титра 0,1 моль/дм³ согласно инструкции по применению.

4.19.4.8. Приготовление раствора крахмала с массовой долей 0,5 %

0,5 г крахмала растворяют при перемешивании в 50 см³ дистиллированной воды и приливают 50 см³ кипящей воды. Для консервации в охлажденный раствор добавляют небольшое количество хлороформа или салициловой кислоты.

4.19.5. Выполнение измерений

4.19.5.1. Установление градуировочной зависимости

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб на 100 см³ помещают по 20 см³ уксуснокислого цинка, добавляют 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 25,0 и 50 см³ рабочего раствора сернистого натрия и доводят объем до метки дистиллированной водой. Получают растворы с содержанием 0,02; 0,04; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 и 1,0 мг/дм³ H_2S. В приготовленной серии растворов определяют сульфиды указанным ниже способом. По полученным данным строят градуировочный график. Анализ растворов проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения графика каждую смесь фотометрируют 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, по оси абсцисс – величину концентрации вещества в мг/дм^3. График должен иметь прямолинейный характер.

4.19.5.2. Порядок проведения измерений

Определению мешают нитриты, но они разлагаются сульфаминовой кислотой, вводимой в реагент. Если проба содержит большое количество гидрокарбонат- или карбонат-ионов, то при добавлении к ней раствора N,N-диметил-*п*-фенилендиамина выделяющаяся двуокись углерода может увлечь с собой некоторое количество сероводорода. Поэтому в таких случаях реактив добавляют осторожно, так, чтобы он образовал с пробой два слоя, затем колбу закрывают пробкой и взбалтывают 30 сек. Когда колбу открывают, выделяется CO_2, а сероводород оказывается полностью связанным.

Мерную колбу на 100 см^3 заполняют анализируемым раствором до метки и перемешивают. Если в добавленном объеме пробы содержится более 0,08 мг H_2S, то добавляют меньший ее объем и доводят до метки дистиллированной водой. После этого добавляют 4 см^3 раствора N,N-диметил-*п*-фенилендиамина (осторожно по стенке), сейчас же закрывают пробкой и сильно взбалтывают около 30 сек. Затем добавляют 0,5 см^3 раствора железоаммонийных квасцов и снова взбалтывают. Через 10 мин, но не позднее 2 часов, измеряют оптическую плотность раствора при λ = 670 нм по отношению к дистиллированной воде. Проводят два параллельных измерения.

Суммарное содержание сероводорода, сульфид- и гидросульфид-ионов находят по градуировочному графику.

4.19.6. Обработка результатов измерений

Суммарное содержание сероводорода, сульфид- и гидросульфид-ионов – X в анализируемой пробе вычисляют по формуле

$$X = \frac{c100}{V},$$

где c – концентрация сульфид-ионов, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3 (найденная из двух параллельных определений); 100 – объем, до которого разбавлена проба, см^3; V – объем пробы, взятый для анализа, см^3.

Для двух параллельных определений получают два значения концентраций X_1 и X_2 и рассчитывают среднее арифметическое по формуле

$$X_{ср} = (X_1 + X_2)/2$$

Расхождения между двумя параллельными определениями не должны превышать 10%. Если расхождения превышают данную величину анализ повторяют.

Контроль погрешности измерений количественного химического анализа (КХА) приводится в п. 5.

4.20. Метод определения содержания сульфидов, сульфитов и тиосульфатов при их совместном присутствии

4.20.1. Метод измерений

Метод основан на осаждении сульфид- ионов в виде сульфида цинка или кадмия. Осаждение проводят в присутствии глицерина, предупреждающего окисление сульфита кислородом воздуха. В осадке содержание сульфидов находят иодометрическим титрованием. В фильтрате находят суммарное содержание сульфитов и тиосульфатов иодометрическим титрованием; в отдельной порции того же фильтрата определяют иодометрическим методом только тиосульфаты, мешающее влияние сульфитов устраняется добавлением формальдегида.

Диапазон измерений от 0,001 до 1,0 мг/дм^3.

4.20.2. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Весы аналитические лабораторные 2 класса точности, ГОСТ 24104.

Бутыли из стекла с винтовыми крышками вместимостью 500 см^3 для отбора и хранения проб.

Колбы стеклянные лабораторные конические вместимостью 250 – 300 см^3, типа КН, ГОСТ 25336.

Колбы мерные на 100, 200,1000 см^3 2 класса точности, ГОСТ 1770.

Капельница, ГОСТ 25336.

Пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3 2 класса точности, ГОСТ 29227.

Пипетки с одной меткой 10, 25, 50, 100 см^3 2 класса точности, ГОСТ 29169.

Стаканчики для взвешивания, ГОСТ 25336.

Бюретки на 25см^3, ГОСТ 29251.

Кадмий сернокислый, ГОСТ 4456.

Цинк сернокислый, ГОСТ 4174.

Натрий углекислый, ГОСТ 8379.

Кислота уксусная, ГОСТ 61.

Кислота соляная, ГОСТ 3118.

Натрий серноватистокислый (стандарт-титр), ТУ 6-09-2540-72.

Иод (стандарт-титр), ТУ 6-09-2540-72.

Крахмал растворимый, ГОСТ 10163.

Глицерин, ГОСТ 6259.

Формальдегид, 40% раствор, ГОСТ 1625.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

Фильтры мембранные "Владипор МФМ-МА", 0,45 мкм, ТУ 6-05-1903 или иные, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные, "синяя лента", ТУ 6-09-1678.

4.20.3. Отбор проб и хранение

4.20.3.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды промывают раствором соляной кислоты (1:1), тщательно промывают водопроводной водой и затем 3 – 4 раза ополаскивают дистиллированной водой.

4.20.3.2. Отбор и хранение проб воды

Способ отбора пробы изложен в методике определения содержания сероводорода, гидросульфид- и сульфид-ионов.

Объем отбираемой пробы при наличии взвешенных веществ не менее 1000 $см^3$, при отсутствии их – 500 $см^3$.

Определение проводят в день отбора, пробы не консервируют.

4.20.4. Приготовление растворов и реактивов

4.20.4.1. Приготовление суспензии углекислого цинка или углекислого кадмия

Раствор А. 40 г кристаллического сернокислого цинка (или 36 г кристаллического сернокислого кадмия) помещают в мерную колбу на 200 $см^3$, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят до метки этой же водой.

Раствор Б. 20 г безводного углекислого натрия, высушенного при 200 °С, помещают в мерную колбу на 200 $см^3$, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят до метки этой же водой.

Перед употреблением смешивают 10 $см^3$ раствора соли цинка или кадмия с 10 $см^3$ раствора углекислого натрия; смесь приготовляют при комнатной температуре, быстро перемешивая образующуюся суспензию.

4.20.4.2. Приготовление раствора уксусной кислоты

20 $см^3$ ледяной уксусной кислоты разбавляют дистиллированной водой до объема 200 $см^3$.

4.20.4.3. Приготовление раствора серноватистокислого натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,01моль/$дм^3$ (0.01н)

Раствор готовят из стандарт-титра 0,01 моль/$дм^3$ согласно инструкции по приготовлению.

4.20.4.4. Приготовление раствора иода с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/дм^3 (0.01н)

Раствор готовят из стандарт-титра 0,01 моль/дм^3 согласно инструкции по приготовлению.

4.20.4.5. Приготовление раствора крахмала с массовой долей 0,5%

0,5 г крахмала растворяют при перемешивании в 50 см^3 дистиллированной воды и приливают 50 см^3 кипящей воды. Для консервации в охлажденный раствор добавляют небольшое количество хлороформа или салициловой кислоты.

4.20.4.6. Приготовление раствора соляной кислоты 1:9 по объему

100 см^3 концентрированной соляной кислоты добавляем к 900 см^3 дистиллированной воды.

4.20.5. Выполнение измерений

В коническую колбу на 250 см^3 наливают 50 – 100 см^3 исследуемой воды, в зависимости от содержания определяемых веществ добавляют 10 см^3 глицерина и разбавляют смесь до 150 см^3 дистиллированной водой. Затем прибавляют 20 см^3 суспензии углекислого цинка или кадмия, хорошо перемешивают и фильтруют, собирая фильтрат в мерную колбу на 200 см^3. Осадок переносят на фильтр и тщательно промывают его горячей водой. Фильтрат в мерной колбе охлаждают, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Для определения содержания сульфидов в коническую колбу помещают фильтр с осадком, прибавляют 25 – 50 см^3 раствора иода с молярной концентрацией 0,01 моль/дм^3, 5 см^3 соляной кислоты (1:9). Фильтр измельчают стеклянной палочкой и оттитровывают избыток иода раствором серноватистокислого натрия в присутствии крахмала.

Для определения тиосульфатов отбирают аликвотную порцию фильтрата в коническую колбу, прибавляют 5 см^3 раствора формальдегида, 20 см^3 уксусной кислоты, 1 – 2 см^3 крахмала и титруют раствором иода до неисчезающего синего окрашивания.

Для определения сульфитов в коническую колбу наливают в избытке титрованный раствор иода, прибавляют 5 – 10 см^3 уксусной кислоты, добавляют аликвотную порцию фильтрата (такую же по объему, как для определения тиосульфатов), приливают 1 – 2 см^3 крахмала и оттитровывают непрореагировавший иод раствором серноватистокислого натрия. Израсходованное на титрование количество иода отвечает суммарному содержанию сульфит- и тиосульфат-ионов.

В каждом случае при титровании проводят два параллельных измерения.

4.20.6. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию сульфидов X (мг/дм^3) в анализируемой пробе вычисляют по формуле

$$X = \frac{(v - v_1)0{,}01 \cdot 16{,}03 \cdot 1000}{V},$$

где v – объем прибавленного раствора иода, см^3; v_1 – объем раствора серноватистокислого натрия, израсходованный на титрование избытка иода, см^3; 0,01 – молярные концентрации эквивалентов титрующих растворов иода и тиосульфата натрия, моль/дм^3; 16,03 – молярная масса эквивалента сульфид-иона, г/моль; V – объем пробы, взятый для анализа, см^3.

Содержание тиосульфатов X (мг/дм^3) в анализируемой пробе вычисляют по формуле

$$X = \frac{v0{,}01 \cdot 200 \cdot 112{,}1 \cdot 1000}{VV_1},$$

где v – объем раствора иода, израсходованного на титрование, см^3; 0,01 – молярная концентрация эквивалента раствора иода, моль/дм^3; 112,1 – молярная масса эквивалента тиосульфата, г/моль; V – объем пробы воды, взятый для анализа, см^3; V_1 – объем аликвотной части фильтрата, отобранный для определения, см^3.

Содержание сульфитов – X, мг/дм^3 в анализируемой пробе вычисляют по формуле

$$X = \frac{(v_1 - v_2 - v)0{,}01 \cdot 200 \cdot 40{,}03 \cdot 1000}{VV_1},$$

где v – объем раствора иода, израсходованного на титрование при определении тиосульфатов, см^3; v_1 – объем прибавленного раствора иода, см^3; v_2 – объем тиосульфата, израсходованный на обратное титрование, см^3; 0,01 – молярная концентрация эквивалентов титрующих растворов иода и тиосульфата, моль/дм^3; 40,03 – молярная масса эквивалента сульфита, г/моль; V – объем пробы воды, взятый для анализа, см^3; V_1 – объем аликвотной части фильтрата, отобранный для этого определения, см^3.

Для двух параллельных измерений получают два значения концентраций X_1 и X_2 и рассчитывают среднее арифметическое по формуле

$$X_{ср} = (X_1 + X_2)/2.$$

Расхождения между двумя параллельными определениями не должны превышать 10%. Если расхождения превышают данную величину анализ повторяют.

5. Метрологическое обеспечение методик количественного химического анализа

5.1. Границы относительной погрешности результатов измерений (для доверительной вероятности P=0,95) указаны в табл. 4.

Таблица 4

Нормы и характеристики погрешности

Определяемый компонент (показатель), ед. измерения	Диапазон измеряемых значений	Норма погрешности $\pm\delta_н$, %	Норматив оперативного контроля сходимости r, %, (n = 2, P = 0,95)
Сухой остаток, мг/дм^3	от 50 до 200 вкл. св.200 до 5000 вкл. св. 5000 до 25000 вкл.	19 9 6	22 10 4
Водородный показатель pH	от 1 до 14 вкл.	0,1 ед. pH*	
Жесткость общая, ммоль/дм^3	от 0,50 до 1,0 вкл. св.1,0	10* 5*	
Кальций, мг/дм^3	от 0,5 до 50 вкл. св. 50 до 100 вкл.	10* 5*	
Щелочность общая, ммоль/дм^3	от 0,2 до 2,0 вкл. св. 2,0	25* 15*	
Карбонаты, мг/дм^3	от 10 до 90 вкл. от 90 до 300 вкл.	10** 5**	
Гидрокарбонаты, мг/дм^3	от 10 до 90 вкл. от 90 до 300 вкл.	10* 5*	
Агрессивная углекислота, мг/дм^3	от 0,0010 до 1,0 вкл.	25**	
Свободная углекислота, мг/дм^3	от 0,0010 до 1,0 вкл.	25**	
Сульфаты, мг/дм^3	от 50 до 100 вкл. св. 100	20* 15*	15 15
Хлориды, мг/дм^3	от 10 до 250 вкл.	10*	
Натрий, мг/дм^3	от 0,1 до 1,0 вкл. от 1,0 до 50 вкл.	25** 15*	3 3
Калий, мг/дм^3	от 0,1 до 1,0 вкл. от 1,0 до 5,0 вкл. св. 5	25** 20* 15*	5 5 5

Продолжение табл. 4

Определяемый компонент (показатель), ед. измерения	Диапазон измеряемых значений	Норма погрешности $\pm\delta_н$, %	Норматив оперативного контроля сходимости r, %, ($n = 2$, $P = 0{,}95$)
Железо общее, мг/дм^3	от 0,1 до 1,0 вкл. св. 1,0 до 5,0 вкл.	20* 15*	25 20
Аммония ионы, азот аммонийный, мг/дм^3	от 0,05 до 0,1 вкл. св. 0,1 до 0,5 вкл. св. 0,5	50* 25* 10*	10 10 10
Нитриты, мг/дм^3	от 0,005 до 0,05 вкл. св. 0,05	50* 25*	10 10
Нитраты, мг/дм^3 (по азоту (NH_4^+)	от 0,1 до 3,0 вкл. св. 3,0	20* 15*	14 9
Сероводород, гидросульфиды, Сульфиды (по сульфиду суммарно), мг/дм^3	от 0,05 до 0,10 вкл. от 0,10 до 0,2 вкл. от 0,2 до 0,5 вкл. от 0,5 до 4,0 вкл.	25* 15* 15* 15*	30 25 25 20
Тиосульфаты, мг/дм^3	от 0,0010 до 1,0	20**	25
Сульфиты, мг/дм^3	от 0,0010 до 1,0	20**	25

* Значения, представляющие собой нормы погрешности измерений, указанные в ГОСТ 27384 "Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств".

** Значения границ погрешности, установленные методом экспертной оценки с учетом опыта разработки и аттестации методик количественного химического анализа компонентов.

Для предотвращения выдачи результатов анализов (измерений) с погрешностями, превышающими нормированные (приписанные) значения, необходимо осуществлять оперативный внутрилабораторный контроль, включающий:

контроль сходимости аналитических сигналов (результатов параллельных определений);

контроль правильности градуировочного графика;

контроль стабильности градуировочного графика;

контроль погрешности методом добавок.

Необходимость проведения перечисленных операций контроля для каждой из методик показана в табл. 5.

Таблица 5

Перечень операций контроля для определяемых компонентов

Определяемый компонент (показатель)	Контроль сходимости	Контроль правильности построения градуировочного графика	Контроль стабильности градуировочного графика	Контроль погрешности методом добавок
Сухой остаток	+			
pH	+			
Жесткость	+			+
Кальций	+			+
Общая щелочность	+			
Карбонаты	+			
Гидрокарбонаты	+			
Агрессивная углекислота	+			
Свободная углекислота	+			
Сульфаты	+			
Хлориды	+			+
Натрий	+	+	+	+
Калий	+	+	+	+
Общее железо	+	+	+	+
Аммиак и ионы аммония	+	+	+	+
Нитриты	+	+	+	+
Нитраты	+	+	+	+
Сероводород	+	+	+	+
Сульфиды	+	+	+	+
Гидросульфиды	+	+	+	+
Тиосульфаты	+			
Сульфиты	+			

5.2. Контроль сходимости аналитических сигналов (результатов параллельных определений) проводят при каждом анализе.

Решение об удовлетворительной сходимости аналитических сигналов (результатов параллельных определений) C_1 и C_2 принимают при выполнении

условия $|C_1 - C_2| \le d$ или условия $100|C_1 - C_2|/C \le r$,

где C – среднее арифметическое двух аналитических сигналов (результатов параллельных определений); d и r – нормативы контроля, для доверительной вероятности $P = 0{,}95$ (d – выражен в единицах аналитического сигнала (измеряемой величины), r – в процентах).

Результаты контроля сходимости заносят в рабочий журнал.

5.3. Контроль правильности градуировочного графика проводят при каждой градуировке. Контролируемым параметром является отклонение среднего аналитического сигнала (для каждого из градуировочных растворов) от графика. График считают построенным правильно, если отклонение не превышает $0{,}5d$ (половины границы погрешности).

5.4. Контроль стабильности градуировочного графика проводят при смене основных реактивов, после перемещения или ремонта прибора, после длительных (более 1 месяца) перерывов в работе. Рекомендуемая частота контроля при постоянной работе – один раз в квартал.

Средством контроля служит градуировочный раствор с концентрацией определяемого компонента в средней части градуировочного графика. Результат контроля считается положительным, если отклонение среднего аналитического сигнала от графика не превышает $0{,}7d$.

5.5. Контроль погрешности методом добавок проводят при освоении методики и периодически в соответствии с принятым в лаборатории графиком контроля. Контроль также проводят при появлении сомнительных (отличных от ожидаемых) результатов или по указанию контролирующих лабораторию органов.

При контроле применяют государственные стандартные образцы, представленные в табл. 6 и аналогичные по качеству.

Для контроля отбирают удвоенную пробу и делят ее на две равные части. Одну из частей анализируют в точном соответствии с методикой, получая результат $X_{изм}$. В другую часть добавляют раствор государственного стандартного образца, подбирая размер добавки Д таким образом, чтобы он составлял (0,8 – 1,2) от $X_{изм}$. После перемешивания анализируют часть пробы с добавкой, получая результат $X_{доб}$.

Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия (для $P = 0{,}90$).

Таблица 6

Перечень Государственных стандартных образцов (ГСО)

Определяемый показатель	Номер ГСО
Стандартный образец состава раствора железа (III)	6069-91
Стандартный образец состава раствора кальция	7044-93
Стандартный образец состава раствора натрия	7030-93
Стандартный образец состава раствора калия	7032-93
Стандартный образец состава раствора сульфатов	7279-96
Стандартный образец общей жесткости	7680-99
Стандартный образец состава раствора хлоридов	7280-96
Стандартный образец состава раствора аммиака и ионов аммония	7015-93
Стандартный образец состава раствора нитритов	7021-93
Стандартный образец состава раствора нитратов	6094-91
Стандартный образец состава раствора сероводорода	7389-97
Стандартный образец состава раствора сульфидов	7861-2000

$$\frac{X_{доб} - X_{изм} - Д}{Д} 100 \le \sqrt{\delta_{изм}^2 + \delta_{доб}^2},$$

где $\delta_{изм}$ и $\delta_{доб}$ – границы относительной погрешности результата измерений $X_{изм}$ и $X_{доб}$ (%), соответственно.

5.6. В протоколах (отчетах) результаты измерений массовой концентрации компонента представляют в виде:

X мг/дм^3; $\pm d$ % ($P = 0{,}95$) или ($X \pm \Delta$) мг/дм^3; ($P = 0{,}95$);

результаты измерений молярной концентрации компонента в виде:

X ммоль/дм^3; $\pm d$ % ($P = 0{,}95$) или ($X \pm \Delta$) ммоль/дм^3; ($P = 0{,}95$);

где Δ – граница абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P = 0{,}95$, вычисленная по формуле

$$\Delta = (X \cdot \delta)/100;$$

δ и Δ выражают двумя значащими цифрами, если первая равна или менее 3, и одной – если первая цифра более 3. Численное значение результата измерения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и Δ.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

Принятые термины и определения

ПРОБА ВОДЫ – часть водной массы, представляющая ее состав и свойства на момент отбора. ГОСТ 27384-87.

НОРМЫ КАЧЕСТВА ВОДЫ – установленные значения качества воды для конкретных видов водопользования. ГОСТ 27065-86.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОДЫ – совокупность находящихся в воде веществ в различных химических и физических состояниях. ГОСТ 27065-86.

МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ВОДЫ – суммарная концентрация анионов, катионов и недиссоциированных растворенных в воде неорганических веществ, выражающаяся в г/дм^3. ГОСТ 27065-86.

ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ – свойство воды, обусловленное присутствием в ней ионов кальция и магния. ГОСТ 27065-86.

АГРЕССИВНОСТЬ ВОДЫ – способность воды и растворенных в ней веществ разрушать путем химического воздействия различные материалы. ГОСТ 27065-86.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЯ (МВИ) – совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с известной погрешностью. ГОСТ Р 8.563-96.

НОРМА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ – значение верхней и нижней границ наибольшего допускаемого интервала, в котором с принятой вероятностью должна находиться погрешность измерений, выполняемых по МВИ (в ряде НТД применяется понятие «норма точности», эквивалентное понятию «норма погрешности измерений»). ГОСТ 27384-87.

МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА МВИ – анализ и оценка выбора методов и средств измерений, операций и правил проведения измерений и обработки их результатов с целью установления соответствия МВИ предъявляемым метрологическим требованиям. ГОСТ Р 8.563-96.

ПРИПИСАННАЯ ХАРАКТЕРИРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ – характеристика погрешности любого результата совокупности измерений, полученного при соблюдении требований и правил данной методики. ГОСТ Р 8.563-96.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(обязательное)

Образец оформления пробы воды

Наименование объекта, где производился отбор проб

1. Проба №.....
2. Место отбора пробы (водопункт, скважина и т.д.).....
3. Условия отбора при помощи.....
4. Глубина отбора пробы.....
5. Температура воды, воздуха, °С.....
6. Консервация .....
7. Фамилия и должность лица, отбиравшего пробу (разборчиво) .....
8. Дата отбора пробы (число, месяц, год) .....

Примечание. Каждая емкость снабжается этикеткой с обязательной отметкой наименования определяемого компонента и количества консерванта.

Форма регистрации результатов анализа

№ п.п.	Место отбора пробы	Дата отбора пробы	Глубина отбора пробы	Условия отбора	t воды, °С	pH	OH^-	HCO_3^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	Cl^-	S^{2-}	SO_3^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	NO_2^-
							ммоль/дм^3			мг/дм^3					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16

NO_3^-	H_2S, HS^-, S^{2-} (по сульфиду суммарно)	NH_3, NH_4^+ (суммарно по N)	Σан	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Fe (общее)	Σкат.	CO_2 (своб.)	CO_2 (агрессивная.)	Сухой остаток
мг/дм^3												
17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(справочное)

Таблица В.1

(СНиП 2.03.11-85, табл.5)

Показатель агрессивности	Показатель агрессивности жидкой среды[1] для сооружений, расположенных в грунтах с K_f свыше 0,1 м/сут в открытом водоеме и для напорных сооружений при марке бетона по водонепроницаемости			Степень агрессивного воздействия жидкой неорганической среды на бетон
	W4	W6	W8	
Бикаронатная щелочность, мг-экв/л (град)*	Св. 0 до 1,05 (3)	–	–	Слабоагрессивная
Водородный показатель, pH**	Св. 5,0 до 6,5	Св. 4,0 до 5,0	Св. 3,5 до 4,0	–
	Св. 4,0 до 5,0	Св. 3,5 до 4,0	Св. 3,0 до 3,5	Среднеагрессивная
	Св. 0,0 до 4,0	Св. 0,0 до 3,5	Св. 0,0 до 3,0	Сильноагрессивная
Содержание агрессивной углекислоты, мг/л	Св. 10 до 40	Св. 40***	–	Слабоагрессивная
	Св. 40***		–	Среднеагрессивная
Содержание магнезиальных солей, мг/л, в пересчете на ион Mg^{2+}	Св. 1000 до 2000	Св. 2000 до 3000	Св. 3000 до 4000	Слабоагрессивная
	Св. 2000 до 3000	Св. 3000 до 4000	Св. 4000 до 5000	Среднеагрессивная
	Св. 3000	Св. 4000	Св. 5000	Сильноагрессивная

Продолжение табл. В.1

Показатель агрессивности	Показатель агрессивности жидкой среды[1] для сооружений, расположенных в грунтах с K_f свыше 0,1 м/сут в открытом водоеме и для напорных сооружений при марке бетона по водонепроницаемости			Степень агрессивного воздействия жидкой неорганической среды на бетон
	W4	W6	W8	
Содержание аммонийных солей, мг/л, в пересчете на ион NH_4^+	Св. 100 до 500	Св. 500 до 800	Св. 800 до 1000	Слабоагрессивная
	Св. 500 до 800	Св. 800 до 1000	Св. 1000 до 1500	Среднеагрессивная
	Св. 800	Св. 1000	Св. 1500	Сильноагрессивная
Содержание едких щелочей, мг/л, в пересчете на ионы Na^+ и K^+	Св.50000 до 60000	Св. 60000 до 80000	Св. 80000 до 100000	Слабоагрессивная
	Св. 60000 до 80000	Св. 80000 до 10000	Св. 100000 до 150000	Среднеагрессивная
	Св. 80000	Св. 10000	Св. 150000	Сильноагрессивная
Суммарное содержание хлоридов, сульфатов[2], нитратов и других солей, мг/л, при наличии испаряющих поверхностей	Св.10000 до 20000	Св. 20000 до 50000	Св. 50000 до 60000	Слабоагрессивная
	Св. 20000 до 50000	Св. 50000 до 60000	Св. 60000 до 70000	Среднеагрессивная
	Св. 50000	Св. 60000	Св. 70000	Сильноагрессивная

[1] При оценке степени агрессивного воздействия среды в условиях эксплуатации сооружений, расположенных в слабофильтрующих грунтах с K_f менее 0,1 м/сут, значение показателей данной таблицы должны быть умножены на 1,3.

[2] Содержание сульфатов в зависимости от вида и минералогического состава цемента не должно превышать пределов, указанных в табл. 4 и 6 СНиП.

* При любом значении бикарбонатной щелочности среда неагрессивна по отношению к бетону с маркой по водонепроницаемости W6 и более, а также W4 при коэффициенте фильтрации грунта K_f менее 0,1 м/сут.

** Оценка агрессивного воздействия среды по водородному показателю pH не распространяется на растворы органических кислот высоких концентраций и углекислоту.

*** При превышении значений показателей агрессивности, указанных в табл. 5 СНиП, степень агрессивного воздействия среды по данному показателю не возрастает.

Таблица В.2

(СНиП 2.03.11-85, табл.6)

Цемент	Показатель агрессивности жидкой среды с содержанием сульфатов в пересчете на ионы SO_4, мг/л, для сооружений, расположенных в грунтах с K_f менее 0,1 м/сут, в открытом водоеме и для напорных сооружений при содержании ионов HCO_3^-, мг-экв/л			Степень агрессивного воздействия жидкой неорганической среды на бетон марки по водонепроницаемости W4**
	св. 0,0 до 3,0	св. 3,0 до 6,0	св. 6,0	
Портландцемент по ГОСТ 101.78-76	Св. 250 до 500	Св. 500 до 1000	Св. 1000 до 1200	Слабоагрессивная
	Св 500 до 1000	Св. 1000 до 1200	Св. 1200 до 1500	Среднеагрессивная
	Св. 1000	Св. 1200	Св. 1500	Сильноагрессивная
Портландцемент по ГОСТ 10178-85 с содержанием минералов клинкера C_3S – 65%, C_3A – 7%, C_3A+C_4AF –22% и шлакопортландцемента	Св.1500 до 3000	Св. 3000 до 4000	Св. 4000 до 5000	Слабоагрессивная
	Св. 3000 до 4000	Св. 4000 до 5000	Св. 5000 до 6000	Среднеагрессивная
	Св. 4000	Св. 5000	Св. 6000	Сильноагрессивная
Сульфатостойкие цементы по ГОСТ 222.66-76	Св. 3000 до 6000	Св. 6000 до 8000	Св. 8000 до 12000	Слабоагрессивная
	Св. 6000 до 8000	Св. 8000 до 12000	Св. 12000 до 15000	Среднеагрессивная
	Св. 8000	Св. 12000	Св. 15000	Сильноагрессивная

* При оценке степени агрессивности среды в условиях эксплуатации сооружений, расположенных в слабофильтрующих грунтах с K_f менее 0,1 м/сут, значение показателей данной таблицы должны быть умножены на 1,3.

** При оценке агрессивности среды для бетона марки по водонепроницаемости W6 значение показателей данной таблицы должны быть умножены на 1,3, для бетона марки по водонепроницаемости W8 – на 1,7.

Таблица В.3

(СНиП 2.03.11-85, табл.7)

Содержание хлоридов в пересчете на Cl^-, мг/л	Степень агрессивного воздействия жидкой неорганической среды на арматуру железобетонных конструкций	
	при постоянном погружении	при периодическом смачивании
До 500	Неагрессивная	Слабоагрессивная
Св. 500 до 5000	–	Среднеагрессивная
Св. 5000	Слабоагрессивная	Сильноагрессивная

Примечания

1. Понятие периодического смачивания охватывает зоны переменного горизонта жидкой среды и капиллярного подсоса.

2. При одновременном содержании в жидкой среде сульфатов и хлоридов количество сульфатов пересчитывается на содержание хлоридов умножением на 0,25 и суммируется с содержанием хлоридов.

3. Коррозионная стойкость конструкций, подвергающихся действию морской воды средней и сильной степени агрессивности, должна обеспечиваться первичной защитой.

4. Степень агрессивного воздействия сред, указанных в табл. 5 и 6 (СНиП 2.03.11-85) следует снижать на одну ступень для бетона массивных малоармированных конструкций (толщина свыше 0,5 м и процент армирования до 0,5).

5. Степень агрессивного воздействия сред, указанных в табл. 5, 6 и 7 (СНиП 2.03.11-85) приведена для сооружений при величине напора жидкости до 0,1 МПа (1 атм).

Таблица В.4

(СНиП 2.06.08-87, табл.18)

Гидрокарбонатная щелочность воды W, мг-экв/л	Допускаемая ширина раскрытия трещин Δ_{cr} мм, в сооружениях 1 класса по условию коррозионной стойкости	Максимальное значение В/Ц бетона при напоре H, м		
		10	50	200
До 0,25 вкл.	Не допускается	0,50	0,48	0,45
0,4	0,05	0,55	0,50	0,45
0,4	0,10	0,48	0,45	0,42
0,8	0,05	0,63	0,48	0,52
0,8	0,10	0,59	0,55	0,50
0,8	0,15	0,56	0,52	0,48
0,8	0,20	0,54	0,50	0,46
0,8	0,25	0,52	0,49	0,45
0,8	0,35	0,50	0,47	0,44
0,8	0,50	0,48	0,45	0,43
1,6	0,05	0,70	0,69	0,64
1,6	0,10	0,70	0,68	0,62
1,6	0,15	0,68	0,64	0.60
1,6	0,20	0,66	0,62	0,58
1,6	0,25	0,64	0,60	0,57
1,6	0,35	0,62	0,58	0,55
1,6	0,50	0,60	0,56	0,53
2,4	0,05	0.70	0,70	0,70
2,4	0,10	0,70	0,70	0,69
2,4	0,15	0,70	0,70	0,66
2,4	0,25	0,70	0,66	0,62
2,4	0,35	0,68	0,64	0,60
2,4	0,50	0,66	0,62	0,59
3,2 и больше	Не ограничивается	Не ограничивается	Не ограничивается	Не ограничивается

Таблица В.5

(СНиП 2.06.08-87, табл.19)

Условия воздействия среды на конструкцию	Градиент напора *I*	Допускаемая ширина раскрытия трещины Δ_{cr}, мм, в сооружениях 1 класса по условию сохранности арматуры при суммарной концентрации ионов в водной среде, мг/л			
		Менее 50	100	200	400 – 1000
Постоянное водонасыщение	До 5	0,50	0,40	0,35	0,30
	50	0,45	0,35	0,30	0,25
	300	0,40	0,30	0,25	0,20
Периодическое насыщение водой при числе циклов в год					
менее 100	до 5	0,30	0,25	0,20	0,15
	50	0,30	0,20	0,15	0,10
	300	0,30	0,20	0,10	0,05
200 – 1000	до 5	0,25	0,20	0,15	0,10
	50	0,20	0,15	0,10	0,05
	300	0,20	0,10	0,10	0,05
капиллярный подсос, брызги	–	0,20	0,15	0,10	0,05

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Натурные** наблюдения и исследования на бетонных и железобетонных плотинах. Пособие к СНиП II-54-77 "Плотины бетонные и железобетонные": П 16-84/ВНИИГ. Л. 1985.

2. **ГОСТ 17.1.5.05-85.** Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.

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

4. **Рекомендации** по химическому исследованию природной воды и грунтов при инженерно-геологических изысканиях для гидроэнергетического строительства: П 861-87 / Гидропроект. М. 1990.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Общие положения 3

1.1. Назначение и область применения 3
1.2. Нормативные ссылки 3
1.3. Терминология 4
1.4. Химические процессы при развитии химической коррозии в бетонных и железобетонных сооружениях под воздействием природных вод 4
1.5. Основные требования, предъявляемые нормативными документами к контролю состава природных вод для прогнозирования развития коррозионных процессов.. 10
1.6. Основные требования к выбору мест отбора проб и периодичности контроля 11

2. Перечень контролируемых параметров состава вод 14

2.1. Перечень гидрохимических показателей, подлежащих контролю в водах, контактировавших с бетоном гидротехнических сооружений, для выявления процессов коррозии 14
2.2. Перечень параметров, косвенно влияющих на изменение состава природных вод и фильтратов, подлежащих определению 15

3. Принципы организации наблюдений за процессами коррозии бетонных и железобетонных гидротехнических сооружений 16

3.1. Типовые схемы проведения наблюдений 16
3.2. Критерии оценки характера и интенсивности коррозионных процессов по данным химического контроля вод 19

4. Методики количественного химического анализа вод. 21

4.1. Назначение и область применения 21
4.2. Общие указания 22
4.3. Определение сухого остатка 24
4.4. Измерение pH 26
4.5. Определение общей жесткости 28
4.6. Определение кальция 32
4.7. Определение магния 35
4.8. Определение натрия 36
4.9. Определение калия 38
4.10. Определение сульфатов 41

4.11. Определение хлоридов 45
4.12. Определение общей щелочности, карбонат- и гидрокарбонат-ионов 50
4.13. Определение свободной двуокиси углерода 52
4.14. Определение агрессивной двуокиси углерода..... 55
4.15. Определение содержания общего железа 57
4.16. Определение аммиака и ионов аммония..... 60
4.17. Определение нитритов 64
4.18. Опреление нитратов 67
4.19. Метод определения содержания сероводорода, гидросульфид- и сульфид-ионов 71
4.20. Метод определения содержания сульфидов, сульфитов и тиосульфатов при их совместном присутствии 76

5. Метрологическое обеспечение методик количественного химического анализа..... 80
Приложение А..... 85
Приложение Б..... 86
Приложение В..... 88
Список литературы..... 93

Редактор *Т.С. Артюхина*
Корректор *Т.М. Бовичева*
Компьютерная верстка *Н.Н. Седова*

Подписано в печать 08.09.03.
Формат 60x90 1/16. Бумага типографская № 1. Печать офсетная.
Печ.л. 6,0. Тираж 300. Заказ 130.

Издательство и типография ОАО «ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева».
195220, Санкт-Петербург, Гжатская ул., 21.

gost.e-ecolog.ru