
**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
(РОСГИДРОМЕТ)**

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**РД
52.24.401-
2006**

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

Ростов-на-Дону
2006

РД 52.24.401-2006

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ «Гидрохимический институт»

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

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

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 25 сентября 2006 г.

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

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

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

Введение

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

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

Содержание сульфатов в незагрязненных речных водах и водах пресных озер зависит от их географического расположения и обычно находится в пределах от 5 до 500 мг/дм³, в дождевых водах - от 1 до 10 мг/дм³. В подземных водах содержание сульфатов нередко достигает значительно более высоких величин. В целом же оно ограничивается сравнительно малой растворимостью сульфата кальция (произведение растворимости $6,1 \cdot 10^{-5}$). Внутригодовые изменения концентрации сульфатов в поверхностных водах суши связаны, в основном, с особенностями гидрологического режима водного объекта.

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

Предельно-допустимые концентрации (ПДК) сульфатов для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 500 мг/дм³, рыбохозяйственного назначения - 100 мг/дм³.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

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

Дата введения 2006-10-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации сульфатов в пробах поверхностных вод суши, подземных и очищенных сточных вод в диапазоне от 30 до 300 мг/дм³ титриметрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией сульфатов, превышающей 300 мг/дм³, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия
ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных

и морских вод, льда и атмосферных осадков

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

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

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

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

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

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

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

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

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

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

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

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

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

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

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

4.1.4 Термометр по ГОСТ 29224-91 с ценой деления не более $1 \text{ }^\circ\text{C}$ и диапазоном измерения температур от $0 \text{ }^\circ\text{C}$ до $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

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

РД 52.24.401-2006

200 см³ - 1 шт.

500 см³ - 2 шт.

4.1.6 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью

5 см³ - 2 шт.

10 см³ - 2 шт.

4.1.7 Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29227-91 вместимостью:

1 см³ - 2 шт.

2 см³ - 2 шт.

5 см³ - 1 шт.

10 см³ - 1 шт.

4.1.8 Бюретка 2 класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью

5 см³ - 1 шт.

4.1.9 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью:

25 см³ - 1 шт.

50 см³ - 2 шт.

100 см³ - 2 шт.

250 см³ - 1 шт.

500 см³ - 1 шт.

1000 см³ - 1 шт.

4.1.10 Пробирки конические (исполнения 1) по ГОСТ 1770-74

вместимостью

10 см³ - 2 шт.

4.1.11 Колбы Кн исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью:

100 см³ - 6 шт.

250 см³ - 6 шт.

500 см³ - 1 шт.

4.1.12 Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью:

100 см³ - 2 шт.

250 см³ - 1 шт.

600 см³ - 1 шт.

1000 см³ - 2 шт.

4.1.13 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром:

56 мм - 4 шт.

75 мм - 4 шт.

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

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

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

4.1.17 Капельница исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см³.

4.1.18 Часовое стекло

4.1.19 Промывалка.

4.1.20 Слянка широкогорлая темного стекла вместимостью 50 см³ с плотно закрывающейся пробкой.

4.1.21 Слянки для хранения проб и растворов вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³ с притертыми или пластиковыми пробками.

4.1.22 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов с завинчивающимися пробками вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³.

4.1.23 Шпатели.

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

4.1.25 Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

4.1.26 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.27 Холодильник бытовой.

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

4.2 Реактивы и материалы

При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4.2.13 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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

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

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

5 Метод измерения

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

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

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

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

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

6.4 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

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

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

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

9 Отбор и хранение проб

Отбор и хранение проб производят в соответствии с ГОСТ

17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. При необходимости пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, промытый дистиллированной водой. Допустимо использование промытых дистиллированной водой бумажных фильтров "синяя лента". При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата следует отбросить. Объем отбираемой пробы не менее 100 см³.

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

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор нитрата свинца, 0,02 моль/дм³ количества вещества эквивалента (далее - КВЭ)

В 450 см³ дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 500 см³ растворяют 1,66 г нитрата свинца. Доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Хранят в темной плотно закрытой склянке не более 6 мес.

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

10.1.2 Аттестованный раствор сульфатов с массовой концентрацией 250 мг/дм³

Аттестованный раствор готовят из ГСО с массовой концентрацией сульфат-ионов 10,0 мг/см³.

Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают 5,0 см³ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой и переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³. Добавляют 0,15-0,20 см³ раствора азотной кислоты,

0,1 моль/дм³, доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Величина рН полученного раствора по универсальной индикаторной бумаге должна быть около 4. Массовая концентрация сульфатов в полученном растворе составляет 250 мг/см³.

Если концентрация сульфат-ионов в ГСО не равна точно 10,0 мг/см³, рассчитывают массовую концентрацию сульфатов в аттестованном растворе соответственно концентрации конкретного экземпляра ГСО.

Раствор сульфатов с массовой концентрацией 250 мг/см³ хранят в плотно закрытой посуде не более 6 мес.

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

10.1.3 Приготовление индикатора

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

10.1.4 Раствор метилового оранжевого, 0,05 %-ный

В 100 см³ дистиллированной воды растворяют 50 мг метилового оранжевого. Хранят в темной склянке до изменения цвета или помутнения.

10.1.4 Раствор азотной кислоты, 0,1 моль/дм³

В 200 см³ дистиллированной воды растворяют 1,4 см³ концентрированной азотной кислоты. Раствор устойчив.

10.1.5 Раствор соляной кислоты, 4 моль/дм³

В 330 см³ дистиллированной воды 170 см³ концентрированной соляной кислоты растворяют. Раствор устойчив.

10.1.6 Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм³

В 920 см³ дистиллированной воды растворяют 84 см³ концентрированной соляной кислоты. Раствор устойчив.

10.1.7 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм³

В 1 дм³ дистиллированной воды растворяют 40 г гидроксида натрия. При хранении в полиэтиленовой посуде раствор устойчив.

10.1.8 Раствор гидроксида натрия, 0,1 моль/дм³

В 500 см³ дистиллированной воды растворяют 2 г гидроксида на

трия. При хранении в полиэтиленовой посуде раствор устойчив.

10.1.9 Подготовка катионита в H^+ -форме

Подготовка и регенерация катионита приведены в приложении Б.

10.1.10 Раствор хлорида бария, 5 %-ный

В 90 см³ дистиллированной воды растворяют 6 г хлорида бария ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$), добавляют 10 см³ концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Раствор устойчив.

10.1.11 Суспензия гидроксида алюминия

В 500 см³ дистиллированной воды в стакане вместимостью 1 дм³ растворяют 63 г алюмокалиевых квасцов ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), нагревают раствор до 60 °С и при постоянном перемешивании медленно прибавляют 28 см³ аммиака водного. Дают смеси отстояться в течение 1 ч, а затем промывают несколько раз дистиллированной водой, декантируя жидкость над осадком. Последняя промывная вода не должна давать положительной реакции на сульфаты (проба с 5 %-ным раствором хлорида бария).

10.1.12 Активный уголь

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

10.2 Установление точной молярной концентрации раствора нитрата свинца

В коническую колбу вместимостью 100 см³ вносят пипеткой с одной отметкой 10,0 см³ аттестованного раствора сульфатов с массовой концентрацией 250 мг/дм³, добавляют 30 см³ этилового спирта (при отсутствии спирта – ацетон) и индикатор в таком количестве, чтобы раствор приобрел сине-зеленый цвет. Пробу титруют раствором нитрата свинца при постоянном перемешивании до перехода окраски в красно-фиолетовую, не исчезающую при стоянии. Вблизи конечной точки титрования (титруемый раствор становится синевато-фиолетовым) раствор нитрата свинца следует прибавлять по одной капле, интенсивно встряхивая титруемую пробу, до тех пор пока перестанет возвращаться синеватая окраска раствора. Повторяют титрование и, при отсутствии расхождения в объемах нитрата свинца более 0,05 см³, за результат титрования принимают среднее арифметиче

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

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

где M - молярная концентрация раствора нитрата свинца, моль/дм³ КВЭ;

C - массовая концентрация аттестованного раствора сульфатов, мг/дм³;

V - объем аттестованного раствора сульфатов, см³;

Э - масса моля КВЭ сульфат-иона, г/моль ($\text{Э} = 48,03$);

V_1 - объем раствора нитрата свинца, израсходованного на титрование раствора сульфатов, см³.

11 Выполнение измерений

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

натрия, 0,1 моль/дм³, до перехода окраски в желтовато-оранжевую (рН около 4). Отмечают количество добавленного раствора гидроксида натрия. Вновь отбирают пипеткой 10,0 см³ катионированной воды, помещают ее в коническую колбу вместимостью 100 см³ и добавляют столько же раствора гидроксида натрия, сколько добавляли к предыдущей аликвоте. Приливают 30 см³ этилового спирта (или ацетона) и индикатор в таком количестве, чтобы раствор приобрел синезеленый цвет.

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

Если массовая концентрация сульфатов в анализируемой пробе воды превышает 300 мг/дм³, для титрования берут аликвоту катионированной пробы от 1 см³ до 5 см³ и разбавляют её дистиллированной водой до 10 см³. Аликвоту следует выбирать таким образом, чтобы в ней содержалось не менее 1,5 мг сульфатов.

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

а) анализируемую воду медленно пропускают через колонку с активным углем, при этом первые 30-40 см³ воды, прошедшей через колонку, следует отбросить;

б) в коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 100 см³ анализируемой воды, приливают 3 см³ суспензии гидроксида алюминия и встряхивают до обесцвечивания жидкости. Дают пробе отстояться несколько минут и фильтруют через бумажный фильтр "белая

лента", промытый дистиллированной водой. Первую порцию (20-25 см³) фильтрата следует отбросить.

Устранение окраски проводится до катионирования.

Выполнению измерений массовой концентрации сульфатов не мешает присутствие фосфатов до 5 мг/дм³.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Массовую концентрацию сульфатов в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, рассчитывают по формуле

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

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

V_1 - объем раствора нитрата свинца, израсходованного на титрование анализируемой пробы, см³;

M - молярная концентрация раствора нитрата свинца, моль/дм³ КВЭ;

V_2 - объем аликвоты пробы воды, взятый для титрования, см³.

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

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

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

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

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

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

12.3 Допустимо представлять результат в виде:

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

где $\pm\Delta_{\text{л}}$ - границы характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений.

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_{\text{л}} = 0,84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

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

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

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

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения из

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

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

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

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

13.2.2 Результат контрольной процедуры r_k , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$r_k = |X_1 - X_2|, \quad (5)$$

где X_1 , X_2 – результаты параллельных измерений массовой концентрации сульфатов в пробе воды, мг/дм³.

13.2.3 Предел повторяемости r_n , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$r_n = 2,77 \cdot \sigma_r, \quad (6)$$

где σ_r – показатель повторяемости, мг/дм³ (таблица 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_k \leq r_n. \quad (7)$$

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

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений

с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы

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

13.3.2 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

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

$$K_k = \bar{X}'' + (\eta - 1) \cdot \bar{X}' - \bar{X} - C_0, \quad (8)$$

где \bar{X}'' - результат контрольного измерения массовой концентрации сульфатов в

пробе, разбавленной в η раз, с известной добавкой, мг/дм^3 ;

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

в пробе, разбавленной в η раз, мг/дм^3 ;

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

в рабочей пробе, мг/дм³;
 C_0 - концентрация добавки, мг/дм³.

13.3.4 Норматив контроля K , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{n1}^2 + (n-1)^2 \Delta_{n1}^2 + \Delta_{n1}^2} \quad (9)$$

где Δ_{nX} (Δ_{1X} , Δ_{1X}) – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации сульфатов в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), мг/дм³;

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{11} = 0,84 \cdot \Delta_1$ и $\Delta_{11} = 0,84 \cdot \Delta_1$.

13.2.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_k| \leq K, \quad (10)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.4.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K

13.4.2 Результат контрольной процедуры K_k , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K_k = \bar{X}' - \bar{X} - C, \quad (11)$$

где \bar{X}' – результат контрольного измерения массовой концентрации сульфатов в пробе с известной добавкой, мг/дм³;

\bar{X} – результат измерения массовой концентрации сульфатов в рабочей пробе, мг/дм³;

C – величина добавки, мг/дм³.

13.4.3 Норматив контроля погрешности K , мг/дм³, рассчитывают по формуле

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

где $\Delta_{лх'}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации сульфатов в пробе с добавкой, мг/дм³;

$\Delta_{лх}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации сульфатов в рабочей пробе, мг/дм³.

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

13.4.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K, \quad (13)$$

процедуру признают удовлетворительной.

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

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

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

$$R = 2,77 \cdot \sigma_R. \quad (14)$$

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

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

Приложение А
(рекомендуемое)

Методика
приготовления аттестованного раствора
сульфатов AP1-SO₄²⁻

для установления молярной концентрации раствора нитрата свинца и контроля точности результатов измерений массовой концентрации сульфатов в водах титриметрическим методом

А.1 Назначение и область применения

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

А.2 Метрологические характеристики

А.2.1 Аттестованное значение массовой концентрации сульфатов в аттестованном растворе AP1-SO₄²⁻ составляет 250 мг/дм³.

А.2.2 Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации сульфатов в аттестованном растворе AP2-SO₄²⁻ с вероятностью 0,95 равны ± 2,5 мг/дм³.

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

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

А.3.2 Колба мерная 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 500 см³.

А.3.3 Пипетка градуированная 2 класса точности исполнения 1 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 2 см³.

А.3.4 Цилиндр мерный исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 см³.

А.3.5 стакан В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 см³.

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

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

А.3.8 Шпатель.

А.3.9 Промывалка.

А.3.10 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82 с безводным хлоридом кальция.

А.3.11 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

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

А.4 Исходные компоненты аттестованного раствора

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

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

А.4.3 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

А.5 Процедура приготовления аттестованного раствора сульфат-ионов

Для приготовления аттестованного раствора сульфатов взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,227 г K_2SO_4 , предварительно высушенного в сушильном шкафу при 105 °С в течение 1ч и охлажденного в эксикаторе до комнатной температуры. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют примерно в 400 см³ дистиллированной воде, добавляют 0,7-0,9 см³ раствора азотной кислоты, 0,1 моль/дм³, и перемешивают. По универсальной индикаторной бумаге рН полученного раствора должен быть около 4. Доводят объём раствора в колбе до метки дистиллированной водой и вновь перемешивают. Переносят раствор в склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой

пробкой.

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

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

А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP1-SO₄²⁻

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

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

где m – масса навески сульфата калия, г;

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

V – вместимость мерной колбы, см^3 .

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-SO₄²⁻ Δ , мг/дм^3 , выполняют по формуле

$$\Delta = C \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_v}{V}\right)^2}, \quad (\text{A.2})$$

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

Δ_{μ} – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного

вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

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

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

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

m - масса навески сульфата калия, г;

Δ_v - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от

номинального значения, см³;

V - вместимость мерной колбы, см³.

Значение погрешности приготовления аттестованного раствора равно:

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

А.7 Требования безопасности

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

А.8 Требования к квалификации операторов

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

А.9 Требования к маркировке

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

А.10 Условия хранения

РД 52.24.401-2006

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

Приложение Б (обязательное)

Подготовка и регенерация катионита в H^+ -форме

Замачивают 80-100 г свежего, не использовавшегося ранее катионита на 1-2 сут в насыщенном растворе хлорида натрия (70 г хлорида натрия растворяют в 200 см^3 дистиллированной воды). Затем сливают раствор хлорида натрия, промывают катионит 2-3 раза дистиллированной водой декантацией и на сутки заливают его раствором соляной кислоты 4 моль/дм³. Окрасившийся раствор соляной кислоты сливают, и снова повторяют обработку катионита этим же раствором соляной кислоты до тех пор, пока он перестанет окрашиваться в желтый цвет.

Промывают катионит 2-3 раза дистиллированной водой, помещают его в фильтрующую воронку с пористой пластиной (или в воронку Бюхнера), соединенную с колбой Бунзена, и последовательно промывают раствором гидроксида натрия 1 моль/дм³, дистиллированной водой, раствором соляной кислоты 1 моль/дм³, и снова водой. Объем жидкости при каждой обработке должен составлять около 100 см^3 . Промывание катионита дистиллированной водой осуществляют под небольшим разрежением.

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

Отработанный катионит собирают в отдельную склянку и периодически регенерируют. Для этого переносят катионит в стакан, сливают лишнюю воду и обрабатывают катионит раствором соляной кислоты 4 моль/дм³ (объем его должен примерно в 5 раз превышать объем смолы), встряхивая склянку 8-10 раз в течение 8-10 мин. Раствор соляной кислоты сливают и катионит отмывают декантацией дистиллированной водой до рН 6.

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

вят раствор хлорида натрия с молярной концентрацией 0,010 моль/дм³, для чего взвешивают 0,0585 г хлорида натрия и растворяют его в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 см³. Две порции влажного катионита в Н⁺-форме массой около 10 г помещают в две конические колбы вместимостью 250 см³, одну ополаскивают 20-30 см³ дистиллированной воды, другую таким же объемом раствора хлорида натрия 0,010 моль/дм³, затем в каждую колбу помещают соответственно 60-70 см³ дистиллированной воды и раствора хлорида натрия и выдерживают в течение 15 мин, периодически встряхивая колбы. После этого измеряют рН катионированной воды в обеих колбах с помощью рН-метра или универсальной индикаторной бумаги. За счет замещения ионов натрия в растворе на ионы водорода при выдерживании раствора хлорида натрия с катионитом, рН раствора понижается по сравнению с катионированной дистиллированной водой. Если качество катионита удовлетворительное, разница в величине рН должна составлять около 3 единиц.

Приложение В (обязательное)

Подготовка активного угля

Порцию активного угля, достаточную для заполнения колонки, помещают в термостойкую коническую колбу вместимостью 500 см³, добавляют 100-150 см³ раствора соляной кислоты 4 моль/дм³ и кипятят 2-3 ч, накрыв колбу часовым стеклом. Если раствор кислоты окрашивается, повторяют операцию до тех пор, пока он не останется бесцветным. Уголь отмывают дистиллированной водой до значения рН, соответствующего рН дистиллированной воды по универсальной индикаторной бумаге, добавляют 100-150 см³ раствора гидроксида натрия 1 моль/дм³ и выдерживают 8-10 ч. Если появляется окраска, операцию повторяют.

Очищенный уголь отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге. Хранят в склянке с дистиллированной водой.

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

**Федеральная служба по гидрометеорологии
и мониторингу окружающей среды**

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»**

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

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 53.24-2006

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфатов в водах титриметрическим методом с нитратом свинца,

разработанная ГУ «Гидрохимический институт» (ГУ ГХИ)

и регламентированная РД 52 24 401-2006

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 с изменениями 2002 г.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований

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

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

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

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

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

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают

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

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

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

Дата выдачи свидетельства 28 февраля 2006 г.

Главный метролог ГУ ГХИ



А.А. Назарова