
**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)**

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**РД
52.24.401-
2018**

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СУЛЬФАТОВ В ВОДАХ
Методика измерений титриметрическим методом
с нитратом свинца**

Ростов-на-Дону
2018

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Ю.А. Андреев, канд. хим. наук (руководитель разработки), Е.С. Килейнова (ответственный исполнитель), И.А. Рязанцева

3 СОГЛАСОВАН с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 23.07.2018 и Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗРА) Росгидромета 07.09.2018

4 УТВЕРЖДЕН Руководителем Росгидромета 11.09.2018

ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 26.09.2018 № 404

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ»

Свидетельство об аттестации методики измерений № 401.RA.RU.311345-2018 от 05.06.2018

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 19.09.2018 за номером РД 52.24.401-2018

7 ВЗАМЕН РД 52.24.401-2006 «Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с нитратом свинца»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2029 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Требования к показателям точности измерений	2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам	3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства	3
4.2 Реактивы и материалы	4
4.3 Дополнительное оборудование и реактивы для подготовки и регенерации катионита в H^+ -форме	5
4.4 Дополнительное оборудование и реактивы для подготовки активного угля	5
5 Метод измерений	5
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды	6
7 Требования к квалификации операторов	6
8 Требования к условиям измерений	6
9 Подготовка к выполнению измерений	6
9.1 Отбор и хранение проб	6
9.2 Приготовление растворов	7
9.3 Установление точной молярной концентрации раствора нитрата свинца	9
10 Порядок выполнения измерений	10
11 Обработка результатов измерений	12
12 Оформление результатов измерений	13
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории	13
13.1 Общие положения	13
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости	14
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб	14
13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок	16
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости	17
Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованного раствора сульфатов $AP-SO_4^{2-}$ для установления молярной концентрации раствора нитрата свинца и контроля точности результатов измерений массовой концентрации сульфатов титриметрическим методом	18
Приложение Б (обязательное) Подготовка и регенерация катионита в H^+ -форме	21
Приложение В (обязательное) Подготовка активного угля	23

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 значений массовой концентрации. В целом же оно ограничивается сравнительно малой растворимостью сульфата кальция (произведение растворимости $2,5 \cdot 10^{-5}$). 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.

Содержание сульфатов в природных водах нормируется. Предельно допустимая концентрация (ПДК) для водных объектов рыбохозяйственного значения составляет 100 мг/дм³, для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования 500 мг/дм³.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СУЛЬФАТОВ В ВОДАХ**
Методика измерений титриметрическим методом
с нитратом свинца

Дата введения – 2019–10–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации сульфатов в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 30 до 5000 мг/дм³ титриметрическим методом с нитратом свинца.

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. 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 31861–2012 Вода. Общие требования к отбору проб

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

МИ 2881–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

РД 52.24.395-2017 Жесткость воды. Методика измерений титриметрическим методом с трилоном Б

Примечания

1 Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4, А.3 и А.4 (приложение А), Б.1 (приложение Б), В.1 (приложение В).

2 При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверить действие ссылочных нормативных документов:

- национальных стандартов - в информационной системе общего пользования - на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году;

- нормативных документов Росгидромета по РД 52.18.5 и дополнений к нему - ежегодно издаваемым информационным указателям нормативных документов (ИУНД).

3 Если ссылочный нормативный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности измерений

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

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности $P=0,95$

Диапазон измерения массовой концентрации сульфатов	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости)	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости)	Показатель правильности (границы систематической погрешности)	Показатель точности (границы абсолютной погрешности)
X , мг/дм ³	σ_r , мг/дм ³	σ_R , мг/дм ³	$\pm\Delta_c$, мг/дм ³	$\pm\Delta$, мг/дм ³
От 30 до 5000 включ.	$1+0,010 \cdot X$	$2+0,036 \cdot X$	$1+0,026 \cdot X$	$4+0,074 \cdot X$

Предел обнаружения сульфатов титриметрическим методом с нитратом свинца составляет 10 мг/дм³.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
 - оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;

- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 или ГОСТ OIML R 76-1-2011, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

4.1.2 Весы неавтоматического действия (лабораторные) высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 или ГОСТ OIML R 76-1-2011, действительная цена деления (шкалы) 0,001 г или 0,01 г.

4.1.3 Государственный стандартный образец состава раствора сульфат-ионов ГСО 7480-98 (далее – ГСО) или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 %.

4.1.4 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 1 шт., 200 см³ – 1 шт., 500 см³ – 2 шт.

4.1.5 Бюретка 2-го класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью 5 см³ – 1 шт.

4.1.6 Пипетки градуированные 2-го класса точности типа 1 и 3 исполнения 1 или 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 3 шт., 2 см³ – 1 шт., 5 см³ – 1 шт., 10 см³ – 2 шт.

4.1.7 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 2 шт., 10 см³ – 2 шт.

4.1.8 Цилиндры мерные исполнения 1 или 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.

4.1.9 Пробирки конические исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 2 шт.

4.1.10 Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 6 шт., 250 см³ – 6 шт.

4.1.11 Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром: 56 мм – 4 шт., 75 мм – 4 шт.

4.1.12 Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 2 шт., 250 см³ – 1 шт., 1000 см³ – 2 шт.

4.1.13 Стаканчики для взвешивания СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

4.1.14 Ступка № 3 или № 4 по ГОСТ 9147-80.

4.1.15 Пестик № 1 или № 2 по ГОСТ 9147-80.

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

4.1.17 Посуда стеклянная (в том числе из темного стекла) для отбора проб и хранения растворов вместимостью 0,05; 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 дм³.

4.1.18 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 дм³.

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

4.1.20 Устройство для фильтрации проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

4.1.21 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.22 Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

Примечание – 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

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

4.2.2 Свинец азотнокислый (нитрат свинца) по ГОСТ 4236-77, х.ч.

4.2.3 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

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

4.2.5 Дитизон по ТУ 6-09-07-1684-89, ч.д.а.

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

4.2.7 Спирт этиловый технический гидролизный ректифицированный по ГОСТ Р 55878-2013 любого сорта или ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч. или изопропиловый спирт по ТУ 2632-181-44493179-2014, х.ч.

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

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

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

4.2.11 Метилловый оранжевый индикатор по ТУ 6-09-5171-84, ч.д.а.

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

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

4.2.14 Эриохром черный Т по ТУ 6-09-1760-87, ч.д.а.

4.2.15 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.16 Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81 (для эксикатора), ч.

4.2.17 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» и «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-95.

4.2.18 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм по ТУ 6-55-221-1029-89 или другого типа с равноценными характеристиками.

4.2.19 Универсальная индикаторная бумага (рН от 0 до 12) по ТУ 2642-054-23050963-2008.

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

4.3 Дополнительное оборудование и реактивы для подготовки и регенерации катионита в Н⁺-форме

4.3.1 Стакан В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 600 см³.

4.3.2 Воронка фильтрующая ВФ исполнения 1 или 3 с пористой пластиной диаметром 60 или 90 мм (класс фильтра ПОР 250 или ПОР 500) по ГОСТ 25336-82 или воронка Бюхнера № 2 или № 3 по ГОСТ 9147-80.

4.3.3 Колба с тубусом (Бунзена) исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 или 2000 см³.

4.3.4 Штатив лабораторный любого типа.

4.3.5 Слянка для хранения отработанного катионита вместимостью 0,25 дм³.

4.3.6 Катионит сильнокислотный КУ-2-8ЧС по ГОСТ 20298-74 или другой, равноценный по характеристикам.

4.3.7 Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, х.ч.

4.4 Дополнительное оборудование и реактивы для подготовки активного угля

4.4.1 Цилиндры мерные исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 250 см³ – 2 шт., 500 см³ – 1 шт.

4.4.2 Колба коническая Кн исполнения 2, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 500 см³.

4.4.3 Стакан В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 600 см³.

4.4.4 Колонка хроматографическая диаметром от 1,5 до 2,0 см и длиной от 25 до 30 см.

4.4.5 Стекло часовое.

4.4.6 Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

5 Метод измерений

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 (дитизином) с образованием комплексного соединения. При этом окраска раствора изменяется из синезеленой в красно-фиолетовую.

Для уменьшения растворимости осадка сульфата свинца в реакционную смесь (анализируемую пробу) добавляют органический растворитель, смешивающийся с водой.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3 и 4-му 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 допускают лиц с высшим или средним профессиональным образованием, имеющих стаж работы в лаборатории не менее 6 мес и освоивших методику.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

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

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения сульфатов производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 31861. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 31861. Пробы помещают в стеклянную или пластиковую посуду. Пробы, содержащие взвешенные вещества, фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм или бумажный фильтр «синяя лента», отбрасывая первую порцию фильтрата.

Пробы хранят в холодильнике при температуре от 2 °С до 5 °С. Анализ проб очищенных сточных и загрязненных природных вод рекомендуется

выполнять не позднее 7 сут после отбора. Если в воде присутствуют значительные количества других соединений минеральной или органической серы, определение необходимо выполнять не позднее 1 сут после отбора проб. Объем отбираемой пробы не менее 100 см³.

9.2 Приготовление растворов

9.2.1 Раствор нитрата свинца с молярной концентрацией $c(1/2Pb(NO_3)_2)$, равной 0,02 моль/дм³

В мерной колбе вместимостью 500 см³ растворяют 1,66 г нитрата свинца в 450 см³ дистиллированной воды, доводят объем раствора до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла не более 6 мес.

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

9.2.2 Аттестованный раствор сульфатов с массовой концентрацией 250,0 мг/дм³

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

Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую коническую пробирку. Отбирают 5,0 см³ образца с помощью сухой пипетки с одной отметкой и переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³. Добавляют от 0,15 до 0,20 см³ раствора азотной кислоты, 0,1 моль/дм³, доводят объем раствора до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Величина pH полученного раствора по универсальной индикаторной бумаге должна быть около 4. Массовая концентрация сульфатов в полученном растворе составляет 250,0 мг/дм³.

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 хранят в плотно закрытой склянке не более 6 мес.

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

9.2.3 Индикатор

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

9.2.4 Раствор метилового оранжевого, 0,1%-ный

Растворяют 50 мг метилового оранжевого в 50 см³ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла до изменения цвета или помутнения.

9.2.5 Раствор азотной кислоты, 0,1 моль/дм³

Растворяют 1,4 см³ концентрированной азотной кислоты в 200 см³ дистиллированной воды. Срок хранения в плотно закрытой посуде не ограничен.

9.2.6 Раствор гидроксида натрия, 0,1 моль/дм³

Растворяют 2 г гидроксида натрия в 500 см³ дистиллированной воды. Срок хранения в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более 3 мес.

9.2.7 Аммонийно-аммиачный буферный раствор

В мерной колбе вместимостью 500 см³ растворяют в 100 см³ дистиллированной воды 7,0 г хлорида аммония и добавляют 75 см³ концентрированного раствора аммиака. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора в полиэтиленовой посуде не более 2 мес.

9.2.8 Индикатор эриохром черный Т

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

9.2.9 Подготовка катионита в Н⁺-форме

Подготовка и регенерация катионита приведены в приложении Б.

9.2.10 Раствор хлорида бария, 5 %-ный

Растворяют 6 г хлорида бария в 90 см³ дистиллированной воды, добавляют 10 см³ концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Срок хранения в плотно закрытой посуде не ограничен.

9.2.11 Суспензия гидроксида алюминия

Растворяют 63 г алюмокалиевых квасцов в 500 см³ дистиллированной воды в стакане вместимостью 1 дм³, нагревают раствор до 60 °С и при постоянном перемешивании медленно прибавляют 28 см³ аммиа-

ка 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 качественной реакции на сульфаты. Для этого к 5 см³ промывной воды приливают 0,5 см³ раствора хлорида бария, 5 %-ого. Помутнение свидетельствует о присутствии сульфатов в промывной воде.

Полученную суспензию хранят под слоем воды в защищенном от света месте не более 3 мес.

9.2.12 Активный уголь

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

9.3 Установление точной молярной концентрации раствора нитрата свинца

9.3.1 Для установления точной молярной концентрации нитрата свинца, $c(1/2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$, в коническую колбу вместимостью 100 см³ с помощью пипетки с одной отметкой помещают 10,0 см³ аттестованного раствора сульфатов с массовой концентрацией 250,0 мг/дм³, добавляют мерным цилиндром 30 см³ этилового спирта (при отсутствии спирта – ацетон или изопропиловый спирт) и индикатор в таком количестве, чтобы раствор приобрел сине-зеленый цвет.

Пробу титруют раствором нитрата свинца с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³ 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 не появится устойчивая красно-фиолетовая окраска, не переходящая в синеватую. Повторяют титрование и, при отсутствии расхождения в объемах нитрата свинца более 0,02 см³, за результат титрования принимают среднее арифметическое значение. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на 0,02 см³.

9.3.2 Молярную концентрацию раствора нитрата свинца $c(1/2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$, моль/дм³, рассчитывают по формуле

$$c(1/2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = \frac{C_{\text{AP}} \cdot V}{48,03 \cdot 1000 \cdot V_1} \quad (1)$$

где C_{AP} □ массовая концентрация аттестованного раствора сульфатов, мг/дм³;

V □ объем аттестованного раствора сульфатов, см³;

48,03 □ молярная масса сульфат-иона ($1/2 \text{SO}_4^{2-}$), г/моль;

\bar{V}_1 – среднее арифметическое значение объема раствора нитрата

свинца, израсходованного на титрование раствора сульфатов, см³.

Рассчитанное значение молярной концентрации раствора нитрата свинца округляют и записывают таким образом, чтобы оно содержало четыре значащие цифры.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Выполнению измерений массовой концентрации сульфатов мешают катионы металлов, реагирующие с индикатором, в том числе кальций и магний. Для их удаления пробу следует предварительно обработать катионитом. Катионит в H^+ -форме непосредственно перед выполнением измерений отфильтровывают на воронке через неплотный бумажный фильтр. От 5 до 10 г влажного катионита (в зависимости от величины жесткости анализируемой воды) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и ополаскивают 20 см³ анализируемой воды. Затем вносят в колбу с катионитом от 50 до 70 см³ анализируемой воды и выдерживают в течение 10 мин, периодически встряхивая колбу.

Примечание – Допускается проводить промывание катионита 20 см³ анализируемой воды прямо в воронке, до перенесения его в коническую колбу для титрования.

Дают катиониту осесть, затем отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см³ воды и помещают ее в стакан вместимостью 50 см³. Добавляют одну каплю раствора метилового оранжевого. Если раствор приобретает красную окраску (рН менее 3), градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ 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.

Отбирают пипеткой с одной отметкой 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 мерным цилиндром 30 см³ этилового спирта (или ацетона или изопропилового спирта) и индикатор в таком количестве, чтобы раствор приобрел сине-зеленый цвет.

Пробу титруют раствором нитрата свинца при постоянном перемешивании до перехода окраски в красно-фиолетовую. Вблизи конечной точки титрования (титруемый раствор становится синевато-фиолетовым) раствор нитрата свинца следует прибавлять по одной капле, интенсивно встряхивая титруемую пробу, до тех пор, пока не появится устойчивая красно-фиолетовая окраска, не переходящая в синеватую.

Титрование повторяют и, если расхождение между единичными результатами параллельных титрований не превышает предела повторяемости (см. 13.2), за результат принимают их среднее арифметическое значение. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

10.2 Если массовая концентрация сульфатов в анализируемой пробе воды превышает 300 мг/дм^3 , то проводят повторное титрование воды после соответствующего разбавления пробы. Для разбавления с помощью градуированных пипеток отбирают аликвоту катионированной воды от 1 см^3 до 5 см^3 и добавляют дистиллированную воду до 10 см^3 . Аликвоту следует выбирать таким образом, чтобы в ней содержалось не менее $1,5 \text{ мг}$ сульфатов. Проверку pH и доведение его до требуемого значения с помощью раствора гидроксида натрия, $0,1 \text{ моль/дм}^3$, в этом случае следует также выполнять для аналогично разбавленной пробы.

При достаточно высоком значении жесткости анализируемой воды 10 г катионита может быть не достаточно для удаления из нее ионов кальция и магния. Для проверки стадии катионирования допускается проводить контроль полноты обработки катионитом, используя реактивы по РД 52.24.395. Для этого отбирают около 2 см^3 катионированной воды в коническую пробирку, добавляют $0,5 \text{ см}^3$ аммонийно-аммиачного буферного раствора и около 10 мг индикатора эриохрома черного Т. Если раствор приобрел голубую (синюю) окраску, то удаление ионов, мешающих определению, считают полным и катионита для данной аликвоты пробы воды достаточно. В случае приобретения раствором винно-красной окраски или появления остаточного красного оттенка, катионирование пробы воды следует проводить после ее разбавления.

Для этого пипеткой с одной отметкой отбирают аликвоту от 5 до 50 см^3 исходной пробы воды, помещают ее в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят объем раствора до метки на колбе дистиллированной водой, перемешивают и далее выполняют измерения согласно 10.1.

Рекомендуемые объемы аликвот проб воды $V_{ал}$ при разбавлении в мерной колбе вместимостью 100 см^3 в зависимости от концентраций сульфатов составляют:

- от 300 до 600 мг/дм^3 включ., см^3 50 ;
- св. 600 до 1200 (или 1500) мг/дм^3 включ., см^3 25 (20);
- св. 1200 до 3000 мг/дм^3 включ., см^3 10 ;
- св. 3000 до 5000 мг/дм^3 включ., см^3 5 .

10.3 Если окраска анализируемой воды затрудняет установление конечной точки титрования, устранить ее можно одним из следующих способов с применением активного угля или гидроксида алюминия. Устранение окраски воды проводится до стадии обработки катионитом согласно 10.1.

При наличии хроматографической колонки (см. 4.4.4) ее заполняют подготовленным по приложению В активным углем. Анализируемую во-

ду медленно пропускают через колонку с активным углем, при этом первые от 30 до 40 см³ воды, прошедшей через колонку, следует отбросить.

В случае отсутствия хроматографической колонки (или неэффективности процедуры сорбции активным углем) проводят обработку анализируемой воды с помощью суспензии гидроксида алюминия (см. 9.2.11). Для этого 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 фильтрата объемом 25 см³ следует отбросить.

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

11 Обработка результатов измерений

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

$$X = \frac{48,03 \cdot V_1 \cdot c(1/2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) \cdot 1000}{V_{\text{пр}}}, \quad (2)$$

где 48,03 – масса моля сульфат-иона, г/моль;

V_1 – объем раствора нитрата свинца, израсходованный на титрование анализируемой пробы, см³;

$c(1/2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$ – молярная концентрация раствора нитрата свинца, моль/дм³;

1000 – коэффициент пересчета, мг/г;

$V_{\text{пр}}$ – объем аликвоты пробы воды, взятый для титрования, см³.

Если для анализа проводили разбавление пробы воды по 10.2, то массовую концентрацию сульфатов в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{48,03 \cdot V_1 \cdot c(1/2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) \cdot 1000}{V_{\text{пр}}} \cdot \frac{100}{V_{\text{ан}}}. \quad (3)$$

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

12 Оформление результатов измерений

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

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

где \bar{X} – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r_n ($2,77 \cdot \sigma_n$), мг/дм^3 ; при превышении предела повторяемости поступают согласно 13.2;

$\pm \Delta$ – границы абсолютной погрешности результатов измерения для данной массовой концентрации сульфатов, мг/дм^3 (см. таблицу 1).

Абсолютные погрешности результатов измерений представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр. Наименьшие разряды числовых значений результатов измерений принимают такими же, как и наименьшие разряды числовых значений абсолютных погрешностей результатов измерений.

12.2 Допустимо представлять результат в виде

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

где $\pm \Delta_n$ – границы абсолютной погрешности результатов анализа, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/дм^3 .

12.3 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

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

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

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

13.1.2 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры кон-

троля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части и выполняют анализ в соответствии с разделом 10.

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

$$r_k = |X_1 - X_2|, \quad (6)$$

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

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

$$r_n = 2,77 \cdot \sigma_r, \quad (7)$$

где σ_r – показатель повторяемости для массовой концентрации, равной $(X_1 + X_2)/2$, мг/дм³ (см.таблицу 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_k \leq r_n. \quad (8)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (8) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля. В случае превышения предела повторяемости, поступают в соответствии ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

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

13.3.1 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб применяют, если массовая концентрация сульфатов в рабочей пробе превышает 100 мг/дм³. В противном случае используют метод добавок, приведенный в 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/дм³, рассчитывают по формуле

$$K_K = \bar{X}'' + \left(\frac{100}{V} - 1 \right) \cdot \bar{X}' - \bar{X} - C_d, \quad (9)$$

где \bar{X}'' – результат контрольного измерения массовой концентрации сульфатов в пробе, разбавленной в $\frac{100}{V}$ раз, с известной добавкой, мг/дм³;

\bar{X}' – результат контрольного измерения массовой концентрации сульфатов в пробе, разбавленной в $\frac{100}{V}$ раз, мг/дм³;

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

C_d – концентрация добавки, мг/дм³.

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

$$K = \sqrt{\Delta_{лх}^2 + \left(\frac{100}{V} - 1 \right)^2 \Delta_{лх}^2 + \Delta_{лх}^2}, \quad (10)$$

где $\Delta_{лх}$ ($\Delta_{лх}'$, $\Delta_{лх}$) – значения абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие концентрации сульфатов в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), мг/дм³.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения абсолютной погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лх}' = 0,84 \cdot \Delta_{лх}'$, $\Delta_{лх}' = 0,84 \cdot \Delta_{лх}'$ и $\Delta_{лх} = 0,84 \cdot \Delta_{лх}$, где $\Delta_{лх}'$ ($\Delta_{лх}'$, $\Delta_{лх}$) – значения абсолютной погрешности результатов измерений, соответствующие концентрации сульфатов в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), мг/дм³.

13.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_K| \leq K, \quad (11)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.4.1 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_{K_1} с нормативом контроля K_1 .

13.4.2 Результат контрольной процедуры K_{K_1} , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K_{K_1} = X'' - X - C_d, \quad (12)$$

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

X – результат измерения массовой концентрации сульфатов в рабочей пробе, мг/дм³;

C_d – концентрация добавки, мг/дм³.

Норматив контроля погрешности K_1 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K_1 = \sqrt{\Delta_{лх''}^2 + \Delta_{лх}^2}, \quad (13)$$

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

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения абсолютной погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лх''} = 0,84 \cdot \Delta_{лх''}$ и $\Delta_{лх} = 0,84 \cdot \Delta_{лх}$, где $\Delta_{лх''}$, $\Delta_{лх}$ – приписанные методике значения абсолютной погрешности, соответствующие концентрации сульфатов в пробе с добавкой и рабочей пробе, соответственно, мг/дм³.

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_{K_1}| \leq K_1, \quad (14)$$

процедуру признают удовлетворительной.

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

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости R , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$R = 2,77 \cdot \sigma_R, \quad (15)$$

где σ_R – показатель воспроизводимости, мг/дм³ (см. таблицу 1).

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

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

Приложение А
(рекомендуемое)

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

А.1 Назначение и область применения

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

А.2 Метрологические характеристики

А.2.1 Аттестованное значение массовой концентрации сульфатов в аттестованном растворе $AP-SO_4^{2-}$ составляет 250,0 мг/дм³.

А.2.2 Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации сульфатов в аттестованном растворе $AP-SO_4^{2-}$ составляют $\pm 2,8$ мг/дм³ ($P=0,95$).

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства

А.3.1 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 или ГОСТ OIML R 76-1-2011, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

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

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

А.3.4 Цилиндр мерный исполнения 1 или 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 СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

А.3.7 Воронка лабораторная, тип В по ГОСТ 25336-86 диаметром 56 мм.

А.3.8 Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

А.3.9 Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч.

А.3.10 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

А.4 Исходные компоненты аттестованного раствора

А.4.1 Калий серноокислый (сульфат калия) по ГОСТ 4145-74, х.ч., массовая доля основного вещества не менее 99,0 %.

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

А.4.3 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

А.5 Процедура приготовления аттестованного раствора AP-SO₄²⁻

На весах специального класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,227 г сульфата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе до комнатной температуры. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в 400 см³ дистиллированной воды, добавляют от 0,7 до 0,9 см³ раствора соляной кислоты, 0,1 моль/дм³, и перемешивают. По универсальной индикаторной бумаге рН полученного раствора должен быть около 4. Доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой и вновь перемешивают. Переносят раствор в склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию сульфатов 250,0 мг/дм³.

Для приготовления раствора азотной кислоты, 0,1 моль/дм³, растворяют 1,4 см³ концентрированной азотной кислоты в 200 см³ дистиллированной воды.

При отборе навески сульфата калия, отличной от значения 0,227 г, концентрации и погрешности аттестованного раствора AP-SO₄²⁻ рассчитывают по А.6.

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

Аттестованное значение массовой концентрации сульфатов C_{AP} , мг/дм³, рассчитывают по формуле

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

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, см³;

1000 – коэффициент пересчета, мг/г.

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации сульфатов в растворе AP-SO₄²⁻ Δ_{AP} , мг/дм³, проводится по формуле

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

где $\Delta\mu$ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества в реактиве (K_2SO_4), приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δm – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

ΔV – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см³.

Погрешность установления массовой концентрации сульфатов в растворе $AP-SO_4^{2-}$ равна

$$\Delta_{AP} = 250,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,0}{99}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{0,227}\right)^2 + \left(\frac{0,5}{500}\right)^2} = 2,8 \text{ мг/дм}^3.$$

А.7 Требования безопасности

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

А.8 Требования к квалификации исполнителей

Аттестованный раствор может готовить специалист с высшим или средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 мес.

А.9 Требования к маркировке

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

А.10 Условия хранения

Аттестованный раствор $AP-SO_4^{2-}$ хранят в склянке с притертой стеклянной или пластиковой пробкой при комнатной температуре не более 6 мес.

Приложение Б
(обязательное)

Подготовка и регенерация катионита в H^+ -форме

Б.1 Дополнительное оборудование и реактивы

Б.1.1 Стакан В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 600 см³.

Б.1.2 Воронка фильтрующая ВФ исполнения 1 или 3 с пористой пластиной диаметром 60 или 90 мм (класс фильтра ПОР 250 или ПОР 500) по ГОСТ 25336-82 или воронка Бюхнера № 2 или № 3 по ГОСТ 9147-80.

Б.1.3 Колба с тубусом (Бунзена) исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 или 2000 см³.

Б.1.4 Штатив лабораторный любого типа.

Б.1.5 Слянка для хранения отработанного катионита вместимостью 0,25 дм³.

Б.1.6 Катионит сильнокислотный КУ-2-8ЧС по ГОСТ 20298-74 или другой, равноценный по характеристикам.

Б.1.7 Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, х.ч.

Б.1.8 Универсальная индикаторная бумага (рН от 0 до 12) по ТУ 2642-054-23050963-2008.

Б.2 Приготовление растворов

Б.2.1 Насыщенный раствор хлорида натрия

Растворяют 70 г хлорида натрия в 200 см³ дистиллированной воды. Раствор хранению не подлежит.

Б.2.2 Раствор хлорида натрия, 0,010 моль/дм³

Взвешивают 0,0585 г хлорида натрия на весах специального класса точности и растворяют его в мерной колбе вместимостью 100 см³. Раствор хранению не подлежит.

Б.2.3 Раствор соляной кислоты, 4 моль/дм³

Растворяют 170 см³ концентрированной соляной кислоты в 330 см³ дистиллированной воды. Срок хранения раствора в плотно закрытой посуде не ограничен.

Б.2.4 Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм³

Растворяют 84 см³ концентрированной соляной кислоты в 920 см³ дистиллированной воды. Срок хранения раствора в плотно закрытой посуде не ограничен.

Б.2.5 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм³

Растворяют 40 г гидроксида натрия в 960 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят не более 6 мес в плотно закрытой пластиковой посуде.

Б.3 Подготовка и регенерация катионита в Н⁺-форме

Замачивают 60 г сухого катионита на 2 сут в насыщенном растворе хлорида натрия в дистиллированной воде. Через 2 сут сливают раствор хлорида натрия, промывают катионит три раза дистиллированной водой и на сутки заливают его раствором соляной кислоты, 4 моль/дм³. Окрасившийся раствор сливают и снова повторяют обработку катионита раствором соляной кислоты, 4 моль/дм³, до тех пор, пока он перестанет окрашиваться в желтый цвет.

Промывают катионит три раза дистиллированной водой, помещают его в фильтрующую воронку с пористой пластиной (или 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 см³. Промывание катионита дистиллированной водой осуществляют под небольшим разрежением.

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

Отработанный катионит собирают в отдельную склянку и периодически регенерируют. Для этого переносят катионит в стакан, сливают лишнюю воду и обрабатывают катионит раствором соляной кислоты, 4 моль/дм³, (объем его должен примерно в 5 раз превышать объем катионита), при этом перемешивают катионит стеклянной палочкой несколько раз в течение 10 мин. Раствор соляной кислоты сливают и катионит отмывают декантацией дистиллированной водой до pH 6.

Катионит (как сухой, так и влажный) со временем стареет и теряет ионообменные свойства. Для проверки пригодности катионита готовят раствор хлорида натрия с молярной концентрацией 0,010 моль/дм³. Две порции влажного катионита в Н⁺-форме массой около 10 г помещают в две конические колбы вместимостью 250 см³, одну ополаскивают 20 см³ дистиллированной воды, другую таким же объемом раствора хлорида натрия, 0,010 моль/дм³, затем в каждую колбу помещают по 70 см³ дистиллированной воды и раствора хлорида натрия соответственно и выдерживают в течение 15 мин, периодически встряхивая колбы. После этого измеряют pH катионированной воды в обеих колбах с помощью pH-метра или по универсальной индикаторной бумаге. За счет замещения ионов натрия в растворе на ионы водорода при выдерживании раствора хлорида натрия с катионитом, значение pH раствора понижается по сравнению с катионированной дистиллированной водой. Если качество катионита удовлетворительное, разница в значениях кислотности должна составлять от 2,5 до 3,0 единиц pH.

Приложение В (обязательное)

Подготовка активного угля

В.1 Дополнительное оборудование и реактивы

В.1.1 Цилиндры мерные исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 250 см³ – 2 шт., 500 см³ – 1 шт.

В.1.2 Колба коническая Кн исполнения 2, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 500 см³.

В.1.3 Стакан В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 600 см³.

В.1.4 Колонка хроматографическая диаметром от 1,5 до 2,0 см и длиной от 25 до 30 см.

В.1.5 Стекло часовое.

В.1.6 Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

В.2 Приготовление растворов

В.2.1 Раствор соляной кислоты, 4 моль/дм³

Растворяют 170 см³ концентрированной соляной кислоты в 330 см³ дистиллированной воды. Срок хранения раствора в плотно закрытой посуде не ограничен.

В.2.2 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм³

Растворяют 20 г гидроксида натрия в 480 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят не более 6 мес в плотно закрытой пластиковой посуде.

В.2.3 Раствор гидроксида натрия, 0,4 %-ный

Растворяют 2 г гидроксида натрия в 500 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят не более 3 мес в плотно закрытой пластиковой посуде.

В.3 Подготовка активного угля

Активный уголь помещают в термостойкую коническую колбу вместимостью 500 см³ (слой угля должен быть не более 1/3 высоты колбы), добавляют 150 см³ раствора соляной кислоты, 4 моль/дм³, и кипятят не менее 2 ч, накрыв колбу часовым стеклом. Если раствор кислоты окрашивается, то его сливают и повторяют процедуру до тех пор, пока он не останется бесцветным. Уголь отмывают дистиллированной водой до значения рН, соответствующего рН дистиллированной воды, по универсальной индикаторной бумаге. Воду сливают, добавляют 150 см³ раствора гидроксида натрия, 1 моль/дм³, и выдерживают не менее 10 ч. Если появляется окраска, раствор гидроксида натрия сливают и процедуру повторяют до тех пор, пока он не останется бесцветным.

Очищенный уголь отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге. Хранят в склянке под слоем дистиллированной воды не более 6 мес.

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

Ключевые слова: сульфаты, природная вода, нитрат свинца, массовая концентрация, методика измерений, титриметрический метод

Лист регистрации изменений

Номер изме- нения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	изменен- ной	заменен- ной	новой	аннули- рованной			внесения изм.	введения изм.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

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

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 297-51-63
E-mail: info@gidrohimi.com

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений № 401.RA.RU.311345-2018

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

разработанная федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»), пр-т Стачки, д. 198, г. Ростов-на-Дону

и регламентированная РД 52.24.401-2018 «Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика измерений титриметрическим методом с нитратом свинца» на 29 с.,

аттестована в соответствии с Приказом Минпромторга от 15.12.2015 г. № 4091.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует метрологическим требованиям, приведенным в Федеральном законе от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».

Показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности приведены в приложении на 1 л., являющемся неотъемлемой частью настоящего свидетельства.

Директор

М.М. Трофимчук

Главный метролог

А.А. Назарова

Дата выдачи свидетельства 05.06.2018

Приложение

к свидетельству № 401.RA.RU.311345-2018

об аттестации методики измерений массовой концентрации сульфатов
в водах титриметрическим методом с нитратом свинца

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности $P=0,95$

Диапазон измерения массовой концентрации сульфатов	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости)	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости)	Показатель правильности (границы систематической погрешности)	Показатель точности (границы абсолютной погрешности)
X , мг/дм ³	σ_r , мг/дм ³	σ_R , мг/дм ³	$\pm\Delta_c$, мг/дм ³	$\pm\Delta$, мг/дм ³
От 30 до 5000 включ.	$1+0,010 X$	$2+0,036 X$	$1+0,026 X$	$4+0,074 X$

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

Диапазон измерения массовой концентрации сульфатов	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений)	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в лаборатории)
X , мг/дм ³	r , мг/дм ³	R , мг/дм ³
От 30 до 5000 включ.	$3+0,03 X$	$6+0,10 X$

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 повторяемости, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.401-2018.

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

Заведующий лабораторией
методов и технических
средств анализа вод,
канд. хим. наук



Ю.А. Андреев