

РД 52.08.27-88

**Методические указания. Методика
определения основных минеральных
и биогенных компонентов
в болотных водах.**

**Турбидиметрическое определение
сульфатов в болотных водах**

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Методика определения
основных минеральных и
сложных компонентов
в болотных водах.

РД 52.08.27-88

Турбидиметрическое определение
сульфатов в болотных водах
ОБСТУ

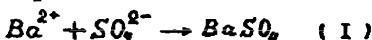
Дата введения

I. ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

Настоящие методические указания устанавливают порядок определения сульфатов турбидиметрическим методом в интервале содержания от 1 до 50 мг/л³ в болотных водах цветности от 100 до 1000 градусов шкалы цветности.

2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА АНАЛИЗА

Метод определения сульфатов основан на измерении интенсивности помутнения растворов в результате реакции взаимодействия сульфат-ионов с ионами бария



Измерение оптической плотности растворов проводят на фотоколориметре в кювете для длин волн $\lambda = 375-425$ нм. Минимальная определяемая концентрация сульфатов составляет 1 мг/л³.

Определению мешают взвешенные, окрашенные, опалесцирующие вещества, а также гидрокарбонаты, фосфаты и кремнекислота.

Ввиду низких содержания фосфатов гидрокарбонатов и кремнекислота, не превышающих 25 мг/л³ в болотных водах, их влиянием на результаты определения сульфатов можно пренебречь. Устранение влияния окрашенных веществ при цветности воды выше 100 градусов шкалы цветности, производят в соответствии с разделом 6.

*РД можно применять для других типов вод (кроме болотных) с большим содержанием гумуса.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Фотоэлектроколориметр любого типа по ГОСТ 12083-78

3.2. Весы аналитические типа ВАР-200 по ТУ 25-05-1131-75
или другого типа, равнозначные по точности.

3.3. Посуда и вспомогательные устройства

3.3.1. Колбы мерные по ГОСТ 1770-74Е вместимостью 0,025 дм³ -
10 шт.

3.3.2. Пипетки по ГОСТ 20292-74Е вместимостью 5 см³ - 1 шт.,
10 см³ - 2 шт.

3.3.3. Цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74Е 50 см³ - 1 шт.,
500 см³ - 2 шт.

3.3.4. Стаканчики для взвешивания по ГОСТ 25336-82Е - 2 шт.

3.3.5. Воронки конические по ГОСТ 25336-82Е диаметром
6 см - 10 шт., 12 см - 10 шт.

3.3.6. Шпатель по ГОСТ 9147-80Е - 1 шт.

3.3.7. Фильтры обеззоленные "красная лента" ТУ 6-09-1678-77 -
10 шт.

3.3.8. Стаканы для выпаривания по ГОСТ 25336-82Е вместимостью
10 см³ - 12 шт.

3.3.9. Установка сборная для получения обдистиллированной
воды.

3.3.10. Колбы конические по ГОСТ 25336-82 вместимостью
25 см³ - 12 шт.

3.3.11. Электропипетки по ГОСТ 14919-83Е - 3 шт.

3.4. Реактивы

3.4.1. Этиловый спирт по ГОСТ 11547-80.

3.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

3.4.3. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77 квалификации "ч.д.а."

3.4.4. Барий хлористый по ГОСТ 4108-72 квалификации "к.ч."

3.4.5. Калий сернистый по ГОСТ 4145-74 квалификации "х.ч."

4. ОТБОР ПРОБ

Пробы болотных вод отбирают в полиэтиленовые бутылки вместимостью 0,5 дм³ и 1 дм³. Объем отбираемой пробы должен составлять 1,5 дм³.

При отборе пробы бутылки предварительно ополаскивают исследуемой болотной водой.

В целях соблюдения требований герметичности сразу после отбора пробы бутылки плотно закрывают полиэтиленовой крышкой с прокладкой.

Пробы не консервируют.

Пробы хранят в темном месте при температуре $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Максимальный срок хранения проб - 1 месяц.

Транспортировка проб производится в полиэтиленовых бутылках, упакованных в ящики.

5. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

5.1. Приготовление растворов, необходимых для анализа

5.1.1. 5%-й раствор хлористого бария

5 г хлористого бария растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерном цилиндре до 100 см³. Раствор фильтруют. Раствор устойчив.

5.1.2. Раствор смешанного реактива - водно-спиртовой раствор хлористого бария

100 см³ 5%-го водного раствора хлористого бария с помощью цилиндра вместимостью 500 см³ смешивают с 200 см³ этилового спирта, прибавив несколько капель соляной кислоты (1:1), доводят величину рН приблизительно до 3, фильтруют и оставляют на 1-2 суток. После выстаивания смешанным реактивом можно пользоваться в течение месяца.

5.1.3. Раствор соляной кислоты (1:1)

С помощью мерного цилиндра вместимостью 50 см³ разбавляют концентрированную соляную кислоту дистиллированной водой в 2 раза. Хранят в капельнице.

5.1.4. Водно-спиртовой раствор (1:2)

100 см³ дистиллированной воды с помощью мерного цилиндра вместимостью 500 см³ смешивают с 200 см³ этилового спирта. Перемешивают, доводят рН приблизительно до 3 с помощью раствора

соляной кислоты (1:1). Переливают в стеклянную склянку с плотной притертой пробкой. Раствор устойчив.

5.2. Способы очистки лабораторной посуды

Посуду перед использованием в анализе моют и обезжиривают хромовой смесью. Остатки использованного для мытья реактива полностью удаляют промывкой посуды водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу.

5.3. Способы пробоподготовки

В случае присутствия в пробах взвешенных веществ пробу перед определением фильтруют через фильтр "красная лента".

5.4. Способы хранения промежуточных продуктов анализа

Экстракты, полученные после выпаривания проб, хранят в стеклянных колбах вместимостью 25 см³ с притертыми пробками в течение 1-2 суток.

6. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

С целью устранения мешающего влияния цветности пробы выпаривают. В стеклянные стаканы вместимостью 100 см³ отбирают с помощью пипетки вместимостью 50 см³ исследуемые пробы (в серии не более 10 проб), добавляют 5 капель раствора соляной кислоты (1:1

и ставят выпаривать на песчаную баню при температуре 60-80°C до объема 18-22 см³. Для проведения холостого опыта отбирают 50 см³ дистиллированной воды, добавляют 5 капель соляной кислоты (1:1) и выпаривают в тех же условиях, что и пробы. После охлаждения исследуемые пробы и холостую пробу фильтруют через фильтр "красная лента" в мерные колбы вместимостью 25 см³, откинув и фильтр промывают дистиллированной водой, собирая промывные воды в ту же колбу и доводят объем дистиллированной водой до метки на колбе. Аналогичные процедуры проводят и для холостой пробы. Полученные экстракты проб можно хранить в течение 1-2 суток.

В конические колбы вместимостью 25 см³ отбирают с помощью пипетки вместимостью 5 или 10 см³ aliquотные объемы полученных экстрактов холостой пробы и исследуемых проб в зависимости от содержания сульфатов в пробах, указанные в таблице. Добавляют с помощью пипеток 2 см³ дистиллированной воды, 5 см³ смешанного реактива,

нагревают на песчаной бане до температуры 60-80°C, переносят в мерные колбы вместимостью 25 см³, доводят объем до меток на колбах дистиллированной водой и перемешивают.

Ориентировочное содержание сульфата в пробе, мг/дм ³	Аликвотный объем пробы, см ³
От 1 до 5 эквив.	10,0
Св.5 " 10 "	5,0
10 " 15 "	2,5
15 " 20 "	1,0
20 " 50 "	Предварительное разбавление вне выпаренной пробы

Параллельно для определения фоновое поглощения проб в мерные колбы вместимостью 25 см³ отбирают те же аликвотные объемы экстрактов проб, добавляют 5 см³ водно-спиртового раствора без хлористого бария, доводят объем до метки на колбах дистиллированной водой и перемешивают. Измерение оптической плотности растворов проводят через 15-20 минут после доведения объема раствора до метки на колбе и перемешивания.

7. ПОДГОТОВКА СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ К РАБОТЕ

7.1. Приготовление образца для градуировки

Для установления градуировочной характеристики используют раствор сульфата калия.

7.1.1. Приготовление раствора сульфата калия с концентрацией сульфата 1000 мг/дм³

0,1814 г сульфата калия взвесить на аналитических весах, количественно перенести в мерную колбу вместимостью 100 см³, довести до метки дистиллированной водой и перемешать. Хранить в стеклянной колбе с плотно притертой пробкой в течение месяца.

7.1.2. Приготовление раствора сульфата калия с концентрацией сульфата 100 мг/дм³

С помощью пипетки поместить 10 см³ раствора сульфата калия с концентрацией 1000 мг/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³.

довести до метки дистиллированной водой и перемешать. Раствор устойчив в течение недели.

7.1.3. Приготовление образца для градуировки с концентрацией сульфата 25 мг/дм^3

С помощью пипетки поместить 25 см^3 раствора сульфата калия с концентрацией 100 мг/дм^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , довести до метки дистиллированной водой и перемешать. Погрешность приготовления образца для градуировки не превышает $0,26 \text{ мг/дм}^3$. Раствор с концентрацией сульфата 25 мг/дм^3 хранению не подлежит.

7.2. Установление градуировочной характеристики

В мерные колбы вместимостью 25 см^3 отбирают последовательно $0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; \text{ см}^3$ образца для градуировки. Объемы от 1 до 5 см^3 отбирают пипеткой вместимостью 5 см^3 , Объем 6 см^3 - пипеткой вместимостью 10 см^3 . Добавляют в колбы с помощью пипетки вместимостью 5 см^3 смешанный реактив, доводят объем до метки дистиллированной водой, перемешивают. Содержание сульфатов в образцовых растворах составит соответственно: $0; 1,00 \pm 0,05; 2,00 \pm 0,05; 3,00 \pm 0,06; 4,00 \pm 0,07; 5,00 \pm 0,08; 6,00 \pm 0,09 \text{ мг/дм}^3$. Градуировочная характеристика строится графически в координатах: содержание сульфата в образцовых растворах - оптическая плотность. Линейная зависимость между оптической плотностью растворов и концентрацией сульфатов сохраняется в пределах от 0 до 6 мг/дм^3 .

7.3. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при смене реактивов, но не реже одного раза в месяц. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не менее, чем на 3 образцах. Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении условия:

$$|x - c| \leq 2\sigma (\Delta), \quad (2)$$

где x — результат контрольного измерения, соответствующий значению выходного сигнала;

$b(\Delta)$ — значение показателя воспроизводимости измерений, соответствующее содержанию C измеряемого компонента в образце для градуировки.

Если условие стабильности не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца. Если условие стабильности не выполняется и при повторном измерении, следует установить новую градуировочную характеристику.

8. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение оптической плотности растворов проводят на фотоколориметре любой модели. Оптимальный режим работы: светофильтр В 3 в диапазоне длин волн $\lambda = 375 - 415$ нм, кивета — 20 мм. В кивете сравнения — дистиллированная вода.

Для получения поправки на загрязненность реактивов и воздуха вначале проводят измерение оптической плотности холостой пробы (D_0). Для определения фонового поглощения пробы измеряют оптическую плотность пробы (D_{np}^0), приготовленной без добавления хлористого бария и прошедшей все стадии анализа (раздел 6). Затем измеряют оптическую плотность пробы (D_{np}) с добавлением хлористого бария и прошедшей все стадии анализа, как описано в разделе 6.

Оптическую плотность пробы с учетом фонового поглощения и холостой пробы рассчитывают по формуле:

$$D'_{np} = D_{np} - D_0 - D_{np}^0, \quad (3)$$

где: D_{np} — оптическая плотность пробы с добавлением хлористого бария;

D_0 — оптическая плотность холостой пробы;

D_{np}^0 — фоновая оптическая плотность пробы без добавления хлористого бария.

Расчет содержания сульфатов в пробе проводят по величине $D'_{пр}$ нанесением на градуировочный график, построенный в соответствии с разделом 7.

Если величина $D'_{пр}$ находится на границе градуировочного графика, определение повторяют из меньшего аликвотного объема экстракта пробы.

9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

9.1. Расчет содержания сульфата в исследуемой пробе проводят по формуле:

$$C_p = \frac{C \cdot 25}{V_{пр} \cdot 2}, \quad (4.)$$

где C_p - концентрация сульфатов в пробе, мг/дм³;
 C - концентрация сульфатов в пробе, найденная по градуировочному графику, мг/дм³;
 $V_{пр}$ - аликвотный объем выпаренной пробы, см³;
 2 - степень концентрирования пробы в процессе выпаривания;
 25 - объем мерной колбы, используемый при разбавлении, см³.

Расчет концентраций сульфатов в пробе производится с учетом округления получаемых результатов до $1 \cdot 10^{-1}$ мг/дм³.

Расчеты выполняются ручным способом.

9.2. Характеристика суммарной погрешности измерений

5 ±	0,8	мг/дм ³	P - 0,95
10 ±	1,4	мг/дм ³	P - 0,95
50 ±	3,0	мг/дм ³	P - 0,95

10. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ АНАЛИТИКА

К выполнению измерений допускаются лица с высшим или средним специальным образованием, либо лица специального образования, но со стажем работы в лаборатории не менее 1 года, освоившие проведение фотометрических измерений.

II. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

II.1. По степени воздействия на организм сульфат калия не представляет опасности. Соляная кислота, хлористый барий по ГОСТ 12.1.007-76 относятся к вредным веществам 2 класса опасности. Этиловый спирт по ГОСТ 12.1.007-76 относится к вредным веществам 4 класса опасности. Содержание этих веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать значений, установленных ГОСТ 12.1.005-76. Работы следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

II.2. Оператор, которому поручено проведение анализа, должен быть инструктирован о мерах предосторожности при работе с конкретными вредными веществами.

12. НОРМЫ ЗАТРАТЫ РАБОЧЕГО ВРЕМЕНИ НА АНАЛИЗ

Для проведения отбора и анализа серни из десяти проб требуется:

на отбор проб	3,2 чел./ч;
на приготовление реактивов и растворов	1,0 чел./ч;
на подготовку посуды	0,3 чел./ч;
на проведение выпаривания и фильтрования проб	3,0 чел./ч;
на проведение анализа	0,8 чел./ч;
на выполнение измерений	0,5 чел./ч;
на вычисление результатов	0,5 чел./ч;
на установление градуировочной характеристики	1,5 чел./ч;
на контроль стабильности градуировочной характеристики	0,5 чел./ч.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГИДРОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ГИДРОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ГОСКОМГИДРОМСТА

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 27

о метрологической аттестации

турбидиметрической методики выполнения измерений
содержания сульфатов в болотных водах

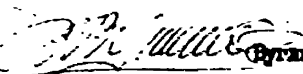
На основании результатов метрологической аттестации, проведенной _____ в ГГИ, данная МВИ допускается к применению в лабораториях Госкомгидромета для сильноокисленных болотных вод.

Результаты метрологической аттестации МВИ.

Значения показателей воспроизводимости и правильности МВИ

Интервалы измераемых содержаний сульфатов, мг/лм ³	Показатель воспроиз- водимости σ (δ)	Показатель правильности (A_c)
1 - 5	0,36	0,40
5 - 10	0,66	0,50
10 - 50	1,4	1,5

Зам. директора ГГИ



Бутыгинский В.С.

Зам. директора ГГИ,
главный метролог



Кувшинов В.А.