

ГОСТ 4389—72

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ
СУЛЬФАТОВ

Издание официальное

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Методы определения содержания сульфатов

ГОСТ
4389—72

Drinking water.

Methods for determination of sulphate content

МКС 13.060.20

Дата введения **01.01.74**

Настоящий стандарт распространяется на питьевую воду и устанавливает методы определения содержания сульфатов.

1. МЕТОДЫ ОТБОРА ПРОБ

1.1. Пробы воды отбирают по ГОСТ 2874* и ГОСТ 24481**.

1.2. Объем пробы воды для определения содержания сульфатов должен быть не менее 500 см³.

1.3. Пробы, предназначенные для определения содержания сульфатов, не консервируют.

2. ВЕСОВОЙ МЕТОД (АРБИТРАЖНЫЙ)**2.1. Сущность метода**

Определение содержания сульфатов основано на осаждении в кислой среде ионов SO_4^{2-} хлористым барием в виде сернокислого бария. Точность определения ± 2 мг/дм³ SO_4^{2-} .

2.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Баня водяная.

Электролитка.

Печь муфельная (800 °С).

Щипцы тигельные.

Фотоэлектроколориметр.

Кювета $l = 20$ мм.

Эксикатор.

Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770, ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227, вместимостью: пипетки 50 и 100 см³ без делений, пипетки 5 и 10 см³ с делениями на 0,1 см³, цилиндры мерные 10 см³.

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 51232—98.

** На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 51593—2000.

Колбы мерные вместимостью 250, 500 и 1000 см³.

Стаканы химические вместимостью 250, 400 и 600 см³ по ГОСТ 25336.

Капельницы стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336.

Пробирки колориметрические с притертой пробкой и отметкой на 10 см³ по ГОСТ 25336.

Палочки стеклянные.

Стекла часовые.

Фильтры беззольные «синяя лента».

Воронки стеклянные по ГОСТ 25336.

Тигли лабораторные.

Калий серноокислый по ГОСТ 4145.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Барий хлористый по ГОСТ 4108.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Метиловый оранжевый.

Этиленгликоль по ГОСТ 10164.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962*.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации «чистые для анализа».

2.3. Подготовка к анализу

2.3.1. Приготовление основного стандартного раствора серноокислого калия 0,9071 г K_2SO_4 растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³ в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. 1 см³ раствора содержит 0,5 мг сульфат-иона (SO_4^{2-}).

2.3.2. Приготовление рабочего стандартного раствора серноокислого калия. Основной раствор разбавляют 1:10 дистиллированной водой. 1 см³ раствора содержит 0,05 мг сульфат-иона.

2.3.3. Приготовление 5 %-ного раствора хлористого бария

5 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 100 см³. Раствор фильтруют через беззольный фильтр «синяя лента».

2.3.4. Приготовление 1,7 %-ного раствора азотнокислого серебра

8,5 г $AgNO_3$ растворяют в 500 см³ дистиллированной воды и подкисляют 0,5 см³ концентрированной азотной кислоты.

2.4. Проведение анализа

2.4.1. Качественная проба

В колориметрическую пробирку диаметром 14—15 мм наливают 10 см³ исследуемой воды, добавляют 0,5 см³ соляной кислоты (1:5). Одновременно готовят стандартную шкалу. Для этого в такие же пробирки наливают 2, 4, 8 см³ рабочего раствора серноокислого калия и 1,6; 3,2; 6,4 см³ основного раствора K_2SO_4 и доводят дистиллированной водой до 10 см³, получая таким образом стандартную шкалу с содержанием: 10, 20, 40, 80, 160, 320 мг/дм³ сульфат-иона. Прибавляют в каждую пробирку по 0,5 см³ соляной кислоты (1:5), затем в исследуемую воду и образцовые растворы по 2 см³ 5 %-ного раствора хлористого бария, закрывают пробками, перемешивают и сравнивают со стандартной шкалой.

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 51652—2000 (здесь и далее).

2.4.2. Количественное определение

В зависимости от предполагаемого содержания сульфат-иона (качественная проба) отмеривают 100—500 см³ воды с таким расчетом, чтобы концентрация SO₄²⁻ не превышала 25—30 мг в 100 см³ пробы. В случае необходимости воду разбавляют. К отмеренному объему профильтрованной исследуемой воды в стакан добавляют 2—3 капли раствора метилового оранжевого и соляную кислоту (1:1) до розовой окраски раствора. Смесь нагревают до кипения и выпаривают до 50 см³. Дают отстояться раствору, при наличии мути или хлопьев фильтруют через беззольный фильтр «синяя лента». Фильтр промывают дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой, фильтрат вместе с промывными водами выпаривают в стакане до 50 см³. В кипящий раствор при помешивании приливают 10 см³ горячего раствора хлористого бария. Раствор с осадком нагревают на горячей водяной бане. Когда раствор осветлится, проверяют полноту осаждения, прибавляя к прозрачному раствору 1—2 капли хлористого бария. Отсутствие мути указывает на полноту осаждения. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают 1—2 ч на горячей водяной или песчаной бане и оставляют до следующего дня при комнатной температуре. На следующий день раствор фильтруют через плотный беззольный фильтр «синяя лента», который рекомендуется предварительно промыть горячей дистиллированной водой.

Осадок BaSO₄ несколько раз декантируют дистиллированной водой, отфильтровывая воду через беззольный фильтр «синяя лента», затем осадок количественно переносят на тот же фильтр стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Осадок на фильтре промывают горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор-ион. К пробе фильтрата в пробирке прибавляют несколько капель раствора азотнокислого серебра.

Фильтр с осадком помещают в предварительно прокаленный и взвешенный тигель, просушивают, обугливают на электроплитке, не допуская воспламенения, а затем прокаливают в муфеле при температуре, не превышающей 800 °С, и доступе воздуха до получения осадка белого цвета. Охлаждают в эксикаторе, взвешивают и вновь прокаливают до постоянной массы.

2.5. Подсчет результатов

Содержание сульфатов (X), мг/дм³, вычисляют по формуле

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

где a — масса тигля с осадком, мг;

b — масса тигля, мг;

0,4115 — коэффициент для пересчета BaSO₄ на SO₄²⁻;

V — объем воды, взятый для определения, см³.

3. ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на определении сульфат-иона в виде BaSO₄ в солянокислой среде с помощью гликолевого реагента. Гликоль, введенный в реакционную смесь при осаждении сульфата бария, стабилизирует образующуюся суспензию

BaSO₄ и делает возможным турбидиметрическое микроопределение сульфатов. Чувствительность метода 2 мг/дм³ SO₄²⁻.

3.2. Аппаратура, материалы и реактивы — по п. 2.2.

3.3. Подготовка к анализу

3.3.1. Приготовление основного стандартного раствора сернокислого калия — по п. 2.3.1.

3.3.2. Приготовление гликолевого реагента

Гликолевый реагент — раствор хлористого бария в смеси гликоля (этиленгликоль) и этанола (этиловый спирт). Для приготовления этого раствора смешивают один объем 5 %-ного водного раствора хлористого бария с тремя объемами гликоля и тремя объемами 96 %-ного этанола. Значение рН раствора регулируют соляной кислотой (1:1) в пределах 2,5—2,8 и оставляют раствор на 1—2 сут. Раствор устойчив в течение 3—6 мес.

3.4. Проведение анализа

К 5 см³ исследуемой пробы или концентрата воды, отобранной в мерный цилиндр вместимостью 10 см³, прибавляют 1—2 капли соляной кислоты (1:1) и 5 см³ гликолевого реагента, тщательно перемешивают. После 30 мин экспозиции измеряют оптическую плотность раствора фотоэлектроколориметром в кюветках $l = 20$ мм со светофильтром при длине волны 364 нм. Исследуемая проба воды с добавлением гликолевого реагента, приготовленного без BaCl₂, является раствором сравнения. Содержание сульфатов находят по калибровочной кривой.

Для построения калибровочной кривой в ряд мерных колб вместимостью 50 см³ вносят 0,0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0 см³ основного стандартного раствора K₂SO₄ (0,5 мг SO₄²⁻ в 1 см³) и доводят объем до метки дистиллированной водой. Приготовленные растворы содержат: 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10; 12; 14; 16; 18; 20 мг/дм³ SO₄²⁻. Отмеривают по 5 см³ из каждого раствора в мерные цилиндры вместимостью 10 см³ (или в мерные колориметрические пробирки с отметкой 10 см³).

В каждый цилиндр с образцовым раствором прибавляют 1—2 капли HCl (1:1) и 5 см³ гликолевого реагента, тщательно перемешивают, через 30 мин измеряют оптическую плотность, затем строят калибровочный график. Оптимальные интервалы концентраций для турбидиметрического определения сульфат-иона находятся в пределах 2—25 мг/дм³. При концентрации SO₄²⁻ меньше 2 мг/дм³ необходимо предварительное концентрирование пробы воды упариванием.

4. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

4.1. Сущность метода

Метод основан на осаждении ионов SO₄²⁻ хлористым барием. Осадок сернокислого бария растворяют в титрованном растворе трилона Б, избыток которого определяют титрованием раствором хлористого магния. Количество трилона Б, израсходованное на растворение сернокислого бария, эквивалентно количеству сульфат-ионов во взятом объеме воды. Точность метода ±2,0 мг/дм³ SO₄²⁻.

Оптимальные интервалы концентраций для комплексонометрического определения сульфат-ионов находятся в пределах 5—25 мг.

4.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Баня водяная.

Электроплитка.

Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770, ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227, вместимостью: пипетки 10, 25 и 100 см³, колбы мерные 50, 100, 250, 500, 1000 см³.

Бюретки вместимостью 25 см³ с краном.

Воронки стеклянные по ГОСТ 25336.

Фильтры беззольные бумажные «синяя лента».

Барий хлористый по ГОСТ 4108.

Магний хлористый по ГОСТ 4209.

Трилон Б по ГОСТ 10652.

Магний серноокислый фиксагал по ГОСТ 4523.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Аммиак по ГОСТ 3760.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

Цинк металлический.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Хромоген черный ЕТ-00.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962.

4.3. Подготовка к анализу

Все реактивы готовят на дважды перегнанной дистиллированной воде в стеклянном приборе (вода не должна содержать меди).

4.3.1. Приготовление 0,05 н. раствора хлористого бария

6,108 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде и разбавляют раствор до 1 дм³ в мерной колбе.

4.3.2. Приготовление 0,05 н. раствора хлористого магния

5,085 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 дм³. Поправочный коэффициент (*K*) к нормальности раствора устанавливают по точному раствору трилона Б.

4.3.3. Приготовление 0,05 н. раствора трилона Б

Растворяют 9,30 г трилона Б в дистиллированной воде и доводят объем до 1 дм³. Титр раствора трилона Б устанавливают по раствору цинка или фиксагалу серноокислого магния.

4.3.4. Приготовление 0,1 н. раствора хлористого цинка

Точную навеску 3,269 г чистого гранулированного цинка растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³ в 30 см³ разбавленной соляной кислоты (1:1). После растворения раствор охлаждают и разбавляют дистиллированной водой до метки. При этом получают 0,1 н. раствор хлористого цинка. В случае неточной навески цинка (меньшей или большей) взятую навеску делят на точную (3,269) и устанавливают поправочный коэффициент.

4.3.5. Приготовление аммиачного буферного раствора

Смешивают 100 см³ 20 %-ного раствора хлористого аммония с 100 см³ 25 %-ного раствора аммиака, смесь доводят до 1 дм³ дистиллированной водой. Раствор следует хранить в плотно закрытой склянке во избежание потерь аммиака.

4.3.6. Приготовление 9 н. раствора водного аммиака

67,0 см³ 25 %-ного раствора аммиака разбавляют дистиллированной водой до 100 см³.

4.3.7. Приготовление 0,01 н. раствора сернокислого магния

Готовят из фиксаля растворами содержащего ампулы, прилагаемой к набору реактивов для определения жесткости, в дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе до 1 дм³.

4.3.8. Приготовление хромогена черного ЕТ-00

0,5 г индикатора растворяют в 20 см³ аммиачного буферного раствора, доводят до 100 см³ этиловым спиртом. Можно пользоваться сухим индикатором. Для этого 0,25 г индикатора смешивают с 50 г предварительно тщательно растертого в ступке химически чистого хлористого натрия.

4.3.9. Установка поправочного коэффициента к нормальности трилона Б

В коническую колбу вносят 10 см³ 0,1 н. раствора цинка или 50 см³ 0,01 н. раствора сернокислого магния и разбавляют дистиллированной водой до 100 см³, добавляют 5 см³ буферного раствора и 5—7 капель раствора индикатора (или ~ 0,1 г смеси сухого индикатора). Титруют при сильном взбалтывании трилоном Б до изменения окраски. В эквивалентной точке окраска должна быть синей с зеленым оттенком.

4.4. Проведение анализа

100 см³ испытуемой воды (при необходимости концентрируют или разбавляют) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³. В этой же колбе, если необходимо, выпариванием (не доводят до кипения) подкисленного раствора концентрируют SO_4^{2-} , подливая по мере выпаривания новую порцию испытуемой воды. Раствор подкисляют тремя каплями концентрированной соляной кислоты (до кислой реакции), прибавляют 25,0 см³ 0,05 н. раствора хлористого бария, нагревают до кипения, кипятят 10 мин от начала кипения и оставляют на водяной бане около 1 ч.

Через 1 ч раствор фильтруют обычным способом через небольшой беззольный фильтр «синяя лента», предварительно промытый горячей дистиллированной водой. Фильтрование проводят, по возможности не перенося осадок сернокислого бария на фильтр. Колбу с осадком промывают 5—6 раз умеренно горячей водой (40—50 °С), не счищая приставшего к стенкам колбы осадка, пропускают промывные воды через тот же фильтр. Фильтр с частью попавшего на него осадка BaSO_4 промывают 2—3 раза водой до отрицательной реакции на Cl^- . Когда вода стечет, осадок помещают в ту же колбу, в которой проводилось осаждение. Приливают 5 см³ 9 н. раствора аммиака, фильтр осторожно разворачивают стеклянной палочкой и расправляют по дну колбы. Затем прибавляют 6 см³ 0,05 н. раствора трилона Б на каждые 5 мг предполагаемого содержания сульфат-ионов во взятом для определения объеме испытуемой воды.

Содержание сульфат-ионов может быть приближенно определено предварительной качественной реакцией (см. разд. 2).

Содержимое колбы осторожно нагревают на песчаной бане до кипения и кипятят до растворения осадка (3—5 мин), держа колбу в наклонном положении, периодически перемешивая жидкость.

Раствор охлаждают, приливают 50 см³ дистиллированной воды, 5 см³ аммиачного буферного раствора и добавляют сухую смесь индикатора ~ 0,1 г (или прибавляют пять капель спиртового раствора индикатора). Избыток трилона Б титруют раствором хлористого магния до перехода синей окраски в лиловую. 1 см³ 0,05 н. раствора трилона Б соответствует 2,4 мг SO_4^{2-} .

4.5. Подсчет результатов

Содержание сульфатов (X), мг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(nK - mK_1) \cdot 2,4 \cdot 1000}{V},$$

где n — количество прибавленного раствора трилона Б, см³;

K — поправочный коэффициент к нормальности раствора трилона Б;

m — количество раствора хлористого магния, израсходованное на титрование, см³;

K_1 — поправочный коэффициент к нормальности раствора хлористого магния;

V — объем исследуемой воды, взятый для определения, см³.

При содержании в воде сульфатов SO₄²⁻ больше 250 мг/дм³ пробу воды необходимо разбавить.

При содержании сульфатов меньше 50 мг/дм³ необходимо брать для определения больший объем испытуемой воды и концентрировать его, как указано в п. 4.4.

Допустимые расхождения между повторными определениями сульфатов: 3—5 мг/дм³, если их содержание не превышает 25 мг/дм³; 5—10 мг/дм³, если их содержание не превышает 25—300 мг/дм³; при более высоких концентрациях — 3 % отн.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 28.11.72 № 2145

2. ВЗАМЕН ГОСТ 4389—48

3. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 1277—75	2.2	ГОСТ 4461—77	2.2
ГОСТ 1770—74	2.2, 4.2	ГОСТ 4523—77	4.2
ГОСТ 2874—82	1.1	ГОСТ 5962—67	2.2, 4.2
ГОСТ 3118—77	2.2, 4.2	ГОСТ 6709—72	2.2
ГОСТ 3760—79	4.2	ГОСТ 10164—75	2.2
ГОСТ 3773—72	4.2	ГОСТ 10652—73	4.2
ГОСТ 4108—72	2.2, 4.2	ГОСТ 24481—80	1.1
ГОСТ 4145—74	2.2	ГОСТ 25336—82	2.2, 4.2
ГОСТ 4209—77	4.2	ГОСТ 29169—91	2.2, 4.2
ГОСТ 4233—77	4.2	ГОСТ 29227—91	2.2, 4.2

4. Ограничение срока действия снято Постановлением Госстандарта СССР от 25.12.91 № 2120

5. ПЕРЕИЗДАНИЕ. Октябрь 2003 г.