

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИД-ИОНОВ В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ (ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ) И СТОЧНЫХ ВОД МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

УТВЕРЖДАЮ Директор ФГБУ "ФЦАО" О.В.Журко 10 сентября 2020 г.

ФР.1.31.2020.38238

Издание 2020 г.

Методика допущена к применению в сфере государственного регулирования

Методика измерений аттестована Центром метрологии и сертификации "СЕРТИМЕТ" Уральского отделения РАН (Аттестат аккредитации N RA.RU.310657 от 12.05.2015), рассмотрена и одобрена федеральным государственным бюджетным учреждением "Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия" (ФГБУ "ФЦАО").

Настоящее издание методики введено в действие взамен [ПНД Ф 14.1:2:4.111-97](#) (Издание 2011 г.)¹ и действует с 10 января 2021 года до выхода нового издания.

¹ Метод выполнения измерений остался неизменным.

Сведения об аттестованной методике измерений переданы в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Заместитель директора ФГБУ "ФЦАО" Е.А.Болдин

Разработчик:

ФГБУ "ФЦАО", Накорякова Ю.В.

Адрес: 117105, г.Москва, Варшавское шоссе, 39А

тел./факс: (499) 940-35-90

e-mail: metod@fcao.ru

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации хлорид-ионов в пробах питьевых, природных (поверхностных и подземных) и сточных (производственных, хозяйственно-бытовых, ливневых, очищенных) вод, а также пробах оборотной воды, применяемой на производстве для охлаждения оборудования и систем, титриметрическим (меркуриметрическим) методом с применением дифенилкарбазона в качестве индикатора в диапазоне от 5,0 до 25000 мг/дм³.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием сульфит-, тиосульфат-, сульфид-, роданид-, цианид- ионов, железа и органических веществ, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п.9.1).

Определению мешают ионы цинка, свинца, алюминия, никеля и хрома (III) при массовых концентрациях, превышающих 100 мг/дм³, железа (III) при массовых концентрациях, превышающих 10 мг/дм³, хромат-ионы при массовых концентрациях выше 2 мг/дм³, также мешают бромид- и иодид-ионы (при их присутствии метод дает суммарное содержание всех галогенидов). Кроме того, определение может быть затруднено при анализе сильноокрашенных сточных вод (цветность выше 30°).

При проведении контроля массовой концентрации хлорид-ионов в пробах вод необходимо периодически знакомиться с нормативно-правовыми документами, определяющими нормативы

вещества на текущий момент, так как могут предъявляться различные требования для разных областей. Например, в соответствии с [Постановлением Правительства РФ от 29 июля 2013 года N 644 "Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации"](#) максимальное допустимое значение нормативных показателей общих свойств сточных вод и концентраций загрязняющих веществ в сточных водах, установленные в целях предотвращения негативного воздействия на работу централизованных ливневых систем водоотведения, а также централизованных комбинированных систем водоотведения (применительно к сбросу в ливневые системы водоотведения), для хлоридов составляет 1000 мг/л; в соответствии с [ГН 2.1.5.1315-03](#) "Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования" ПДК в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования для хлоридов (по хлору) составляет 350 мг/л; согласно [Приказу Минсельхоза РФ от 13 декабря 2016 года N 552 "Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения"](#) ПДК хлорид-аниона Cl^- 300,0 мг/дм³.

2 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика обеспечивает выполнение требований к точности измерений, установленных для измерений массовых концентраций неорганических и органических веществ в поверхностных, подземных, сточных водах [Приказом Минприроды от 7 декабря 2012 года N 425 "Об утверждении перечня измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений и выполняемых при осуществлении деятельности в области охраны окружающей среды, и обязательных метрологических требований к ним, в том числе показателей точности измерений"](#), а также выполнение измерений с погрешностью (неопределенностью), не превышающей норм точности измерений показателей состава и свойств вод, установленных [ГОСТ 27384-2002](#).

Значения показателя точности измерений - расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата 2 приведены в таблице 1. Бюджет неопределенности измерений приведен в приложении А.

Таблица 1 - Диапазоны измерений массовой концентрации хлорид-ионов в пробах вод, значения показателей неопределенности измерений (суммарной стандартной и расширенной) при уровне доверия $P=0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации хлорид-ионов, мг/дм ³	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c , %	Расширенная относительная неопределенность при коэффициенте охвата $k=2$, $U_{\text{отн}}$, %
От 5,0 до 100 включ.	7,4	15
Св. 100 до 1000 включ.	6,7	14
Св. 1000 до 25000 включ.	6,4	13

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлению результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке качества проведения испытаний в лаборатории;
- оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

3 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОМУ ОБОРУДОВАНИЮ, МАТЕРИАЛАМ И РЕАКТИВАМ

При выполнении измерений применяются следующие средства измерений, стандартные образцы, вспомогательное оборудование, материалы и реактивы:

3.1 Средства измерений, стандартные образцы

Весы неавтоматического действия по [ГОСТ Р 53228-2008](#), обеспечивающие взвешивание навесок с точностью, указанной в данной методике.

Государственные стандартные образцы (ГСО) состава раствора хлорид-ионов с аттестованным значением массовой концентрации хлорид-ионов 1 г/дм³ и относительной погрешностью аттестованного значения массовой концентрации хлорид-ионов не более 1% при P=0,95, например, ГСО 7616-99 или стандартные образцы состава водного раствора хлорид-ионов с аттестованным значением массовой концентрации хлорид-ионов 10 мг/см³ и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 % при P=0,95, например, ГСО 7478-98.

Колбы мерные вместимостью 50; 100; 200; 250; 500 и 1000 см³ по [ГОСТ 1770-74](#), 2 класс точности.

Пипетки градуированные вместимостью 1; 2; 5; 10; 25 см³ по [ГОСТ 29227-91](#), 2 класс точности.

Пипетки с одной меткой вместимостью 1; 2; 5; 10; 15; 20; 25; 50; 100 см³ по [ГОСТ 29169-91](#), 2 класс точности.

Дозаторы пипеточные варьируемого объема от 0,1 до 1 см³ и от 1 до 10 см³ с метрологическими характеристиками по [ГОСТ 28311-89](#).

Цилиндры мерные по [ГОСТ 1770-74](#) вместимостью 100 см³, 250 см³.

Бюретка вместимостью 10 см³ 2 класса точности с ценой деления 0,02 см³ или бюретка вместимостью 25 см³ 2 класса точности с ценой деления 0,05 см³ по [ГОСТ 29251-91](#).

Пробирки П-1-10-0,1 ХС по [ГОСТ 1770-74](#) (градуированные конические центрифужные) или пробирки исполнения 2 с притертой стеклянной или пластиковой пробкой вместимостью 10 см³.

Термометр стеклянный лабораторный с ценой деления 1°C и диапазоном измерений от 0°C до 100°C, например, ТЛ-2 N 2 исп.2 по [ТУ 25-2021.003-88](#).

Термогигрометр, например, ИВА-6 по ТУ 4311-011-77511225-2010.

3.2 Вспомогательное оборудование, материалы

Фильтры обеззоленные "синяя лента" по [ТУ 2642-001-13927158-2003](#) или [ТУ 6-09-1678-95](#) или фильтры мембранные 0,45 мкм (для мутных проб) Владипор МФАС-ОС-2.

Бумага индикаторная универсальная с шагом 1 ед. рН по ТУ-6-09-1181-89.

Колбы конические типа КН вместимостью 100; 250 см³ по [ГОСТ 25336-82](#).

Стаканы термостойкие вместимостью 150; 250 см³ по [ГОСТ 25336-82](#).

Воронки стеклянные для фильтрования по [ГОСТ 25336-82](#).

Холодильник бытовой любой марки, обеспечивающий хранение проб при температуре (2-6)°C.

Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров (для мутных проб), например, прибор вакуумного фильтрования ПВФ-35 или ПВФ-47 по [ТУ 3616-001-32953279-97](#).

Установка любого типа для получения воды дистиллированной по [ГОСТ 6709-72](#) либо воды

дистиллированной по [ГОСТ Р 52501-2005](#) степени чистоты 2.

Ёмкости из полимерного материала или боросиликатного стекла с притертыми или винтовыми пробками вместимостью (250-1000) см³ для отбора и хранения проб.

Сушильный шкаф электрический общелабораторного назначения, позволяющий поддерживать температуру (260±10)°С.

Электропечь сопротивления камерная лабораторная, например, СНОЛ 6/10 (максимальная температура 1050°С) по ЭТУ 10.00.00.00. ПС.

Баня песчаная, водяная или плитка электрическая с регулятором температуры по [ГОСТ 14919-83](#).

Часы (любого типа).

Шпатель.

Стеклянная палочка.

Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по [ГОСТ 25336-82](#).

Чашки фарфоровые выпарительные (3) вместимостью 100 см³ по [ГОСТ 9147-80](#).

Склянки из тёмного стекла для хранения реактивов.

Эксикатор по [ГОСТ 25336-82](#).

Колонка стеклянная с краном для угля.

Капельница исполнения 1, 2 вместимостью (25-50) см³ по [ГОСТ 25336-82](#).

Моющее средство (любой детергент).

Примечания

1 Допускается использование других средств измерений утвержденных типов, обеспечивающих измерения с установленной точностью.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3 Допускается использование другого оборудования с метрологическими и техническими характеристиками, аналогичными указанным.

3.3. Реактивы

Аммиак водный, х.ч., по [ГОСТ 3760-79](#).

Вода дистиллированная по [ГОСТ 6709-72](#) или вода дистиллированной* 2-ой степени чистоты (полученная методом двукратной перегонки) по [ГОСТ Р 52501-2005](#) (далее - вода дистиллированная).

* Текст документа соответствует оригиналу. - Примечание изготовителя базы данных.

Ртуть (II) азотнокислая 1-водная $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (нитрат ртути (II)) по [ГОСТ 4520-78](#), ч.д.а.

Натрия гидроокись (NaOH), х.ч., по [ГОСТ 4328-77](#).

Натрий хлористый (NaCl) по [ГОСТ 4233-77](#), х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,9%.

Стандарт-титр хлорида натрия NaCl (Натрий хлористый, 0,1 Н) по [ТУ 6-09-2540-87](#).

Натрий фосфорнокислый 12-водный $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ по [ГОСТ 9337-79](#).

Азотная кислота (HNO_3), х.ч., по [ГОСТ 4461-77](#).

Стандарт-титр азотной кислоты (0,1 моль/дм³) по [ТУ 2642-001-33813273-97](#).

Соляная кислота по [ГОСТ 3118-77](#).

Перекись водорода, х.ч., по [ГОСТ 10929-76](#).

Спирт этиловый ректификованный по [ГОСТ Р 55878-2013](#), высший сорт.

Дифенилкарбазон по [ТУ 6-09-5215-85](#).

Бромфеноловый синий (3,3'-5,5'-Тетрабромфенолсульфоталеин $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$) по [ТУ 6-09-1058-76](#).

Серебро азотнокислое (нитрат серебра) по [ГОСТ 1277-75](#).

Уголь активный БАУ-А по [ГОСТ 6217-74](#).

Квасцы алюмокалиевые ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), ч.д.а., по [ГОСТ 4329-77](#).

Хлорид кальция безводный по [ТУ 6-09-4711-81](#) или силикагель по [ГОСТ 3956-76](#) (для эксикатора).

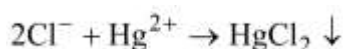
Примечания

1 Все реактивы, используемые для измерений, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Меркуриметрический метод определения массовой концентрации хлорид-ионов основан на взаимодействии хлорид-ионов с ионами ртути (II) с образованием слабодиссоциирующего соединения хлорида ртути (II).



После достижения точки эквивалентности в анализируемой пробе появившиеся избыточные Hg^{2+} ионы обнаруживают при помощи индикатора дифенилкарбазона, образующего окрашенное в сине-фиолетовый цвет комплексное соединение ртути (II) в кислой среде, при появлении которого прекращают титрование.

Резкость перехода окраски индикатора в значительной мере зависит от соблюдения правильного значения pH раствора. Точное установление pH предусмотрено в ходе определения использованием смешанного индикатора и азотной кислоты.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

5.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности, установленные в соответствующих стандартах и нормативных документах.

5.2 Сбор и утилизацию растворов и проб после выполнения измерений проводят в соответствии с нормативным документом по утилизации растворов и проб, действующим в организации.

5.3 При выполнении измерений необходимо соблюдать меры предосторожности при работе с солями ртути, которые являются ядовитыми. Остатки ртутьсодержащих растворов не допускается выливать в канализацию.

5.4 Помещение, рабочие столы и поверхности должны содержаться в чистоте. После завершения работ проводится влажная уборка рабочих поверхностей дезинфицирующими средствами, разрешенными к использованию в установленном порядке.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений могут проводить специалисты, имеющие высшее или среднее профессиональное, или дополнительное профессиональное образование в области проведения измерений, владеющие техникой титриметрического анализа и получившие удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

температура окружающего воздуха (18-25)°С;

относительная влажность не более 80%;

напряжение сети (220±22) В.

При напряжении питания сети, отличном от 220 В, оборудование может комплектоваться дополнительно трансформатором, что позволит всегда обеспечивать необходимые условия выполнения измерений.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка посуды для отбора проб, отбор проб, их хранение, приготовление растворов, установление поправочных коэффициентов используемых титрованных растворов.

8.1 Подготовка посуды для отбора проб, отбор проб и их хранение

Отбор проб природных и сточных вод производят в соответствии с требованиями [ГОСТ 31861-2012](#), [Постановлением Правительства РФ от 22.05.2020 N 728 "Об утверждении Правил осуществления контроля состава и свойств сточных вод и о внесении изменений и признании утратившими силу некоторых актов Правительства Российской Федерации"](#), [ГОСТ 17.1.5.05-85](#) или других нормативных документов, утвержденных и применяемых в установленном порядке.

Отбор проб питьевых вод производится в соответствии с требованиями [ГОСТ Р 56237-2014](#).

Посуду для отбора и хранения проб воды при необходимости обезжиривают раствором моющего средства, многократно промывают водопроводной водой, обрабатывают раствором азотной кислоты с объемной долей 1:2 (п.8.2.6), тщательно промывают водопроводной, затем 3-4 раза дистиллированной водой.

Пробы воды отбирают в бутылки из полимерного материала или стекла, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отобранной пробы должен быть не менее 300 см³.

Для доставки в лабораторию сосуды с пробами упаковывают в тару, обеспечивающую сохранность и предохраняющую от резких перепадов температуры. При отборе проб составляют сопроводительный документ по утвержденной в лаборатории форме.

Пробы не консервируют и хранят при комнатной температуре не более 1 месяца.

В день выполнения анализа пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм. При невозможности использования мембранного фильтра допускается фильтрование через бумажный

фильтр "синяя лента". Первую порцию фильтрата (20-30) см³ отбрасывают.

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Приготовление стандартного раствора натрия хлористого молярной концентрации $c(\text{NaCl})=0,05 \text{ моль/дм}^3$

Навеску хлористого натрия массой $(2,922 \pm 0,005) \text{ г}$, предварительно высушенного в течение 2 часов при $(250-270)^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу, осторожно помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, тщательно смывая остатки NaCl из бюкса (или стаканчика для взвешивания) в колбу небольшим количеством воды дистиллированной, и тщательно перемешивают, после чего доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Раствор хранят в плотно закрытой стеклянной или полимерной ёмкости не более 6 месяцев.

Допускается приготовление раствора хлористого натрия молярной концентрации 0,05 моль/дм³ из ГСО - разбавлением ГСО, отобранным пипеткой, с одной меткой, в мерной колбе.

Срок хранения раствора составляет не более 3 месяцев.

Обязательно проводят расчёт молярной концентрации для полученного из конкретного экземпляра ГСО раствора.

Допускается приготовление раствора хлористого натрия молярной концентрации 0,05 моль/дм³ из стандарт-титра в соответствии с инструкцией, прилагаемой к стандарт-титру.

Срок хранения раствора составляет не более 3 месяцев.

8.2.2 Приготовление стандартного раствора натрия хлористого молярной концентрации $c(\text{NaCl})=0,0125 \text{ моль/дм}^3$

Раствор готовят путем разбавления 50 см³ раствора натрия хлористого (п.8.2.1), отобранного пипеткой с одной меткой, дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 200 см³.

Раствор хранят в плотно закрытой стеклянной или полимерной ёмкости не более 6 месяцев.

8.2.3 Приготовление раствора нитрата ртути (II) молярной концентрации эквивалента $c(\frac{1}{2} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})=0,05 \text{ моль/дм}^3$

$(8,5700 \pm 0,0005) \text{ г}$ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ помещают в стакан, приливают 2 см³ концентрированной азотной кислоты (для растворения плохо растворимой соли ртути), небольшое количество [воды дистиллированной](#), после растворения навески раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят объем раствора в колбе до метки водой для лабораторного анализа и тщательно перемешивают.

Установление точной концентрации приготовленного раствора проводят в соответствии с п.8.3 не ранее чем через 48 часов с момента приготовления.

Раствор хранят в ёмкости из тёмного стекла не более 3-х месяцев.

8.2.4 Приготовление раствора нитрата ртути (II) молярной концентрации эквивалента $c(\frac{1}{2} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})=0,0125 \text{ моль/дм}^3$

Раствор готовят путем разбавления 250 см³ раствора нитрата ртути (II) (п.8.2.3) дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1000 см³.

Устанавливают точную концентрацию приготовленного раствора в соответствии с п.8.3.

Раствор хранят в ёмкости из тёмного стекла не более 3-х месяцев.

Точную концентрацию приготовленных растворов нитрата ртути (II) определяют титрованием стандартного раствора хлорида натрия не реже 1 раза в месяц.

8.2.5 Приготовление раствора азотной кислоты молярной концентрации $c(\text{HNO}_3) = 0,2 \text{ моль/дм}^3$

12,6 см³ концентрированной азотной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, предварительно заполненную на $\frac{1}{4}$ дистиллированной водой. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в стеклянной ёмкости не более 6 месяцев.

8.2.6 Приготовление раствора азотной кислоты с объёмной долей 1:2

Раствор получают смешиванием 50 см³ концентрированной азотной кислоты со 100 см³ дистиллированной воды. Отмеренный объем кислоты приливают к дистиллированной воде в стакане вместимостью 250 см³ и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в стеклянной ёмкости не более 6 месяцев.

8.2.7 Приготовление раствора смешанного индикатора

0,5 г дифенилкарбазона и 0,05 г бромфенолового синего помещают в стакан вместимостью 150 см³, растворяют при нагревании на плитке в приблизительно 70 см³ 96%-ного этилового спирта, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора в колбе до метки 96%-ным этиловым спиртом и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в склянке из тёмного стекла в течение 1 месяца при температуре (2-6)°C.

8.2.8 Приготовление раствора гидроксида натрия с массовой долей 0,4%

1,0 г гидроксида натрия взвешивают в стаканчике для взвешивания или в стакане вместимостью 150 см³, добавляют цилиндром 100 см³ дистиллированной воды. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в полиэтиленовой ёмкости не более 6 месяцев.

8.2.9 Приготовление раствора натрия фосфорнокислого 12-водного с массовой долей 5%

5 г натрия фосфорнокислого ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) помещают в коническую колбу и растворяют в 95 см³ дистиллированной воды.

Раствор хранят в стеклянной ёмкости не более 3-х месяцев.

8.2.10 Приготовление раствора азотнокислого серебра с массовой долей 10%

(10±0,05) г азотнокислого серебра взвешивают в стаканчике для взвешивания или в стакане вместимостью 150 см³, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой, добавляют 2 капли концентрированной азотной кислоты и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в ёмкости из тёмного стекла не более 6 месяцев.

8.2.11 Раствор соляной кислоты молярной концентрации $c(\text{HCl})=4$ моль/дм³

170 см³ концентрированной соляной кислоты (HCl) приливают к 330 см³ дистиллированной воды и перемешивают.

Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой склянке в течение 6 месяцев.

8.2.12 Приготовление раствора гидроксида натрия молярной концентрации $c(\text{NaOH})=1$ моль/дм³

10 г гидроксида натрия взвешивают в стаканчике для взвешивания или в стакане вместимостью 150 см³, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доводят объём раствора в колбе до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Раствор хранят в полиэтиленовой ёмкости не более 6 месяцев.

8.2.13 Подготовка активного угля, не содержащего хлоридов

Активный уголь помещают в термостойкую коническую колбу вместимостью 250 см³, заполняя ее на треть, добавляют 100-150 см³ раствора соляной кислоты 4 моль/дм³ (п.8.2.11) и кипятят около 2-х часов. В случае окрашивания раствора раствор кислоты сливают, добавляют новую порцию кислоты и снова кипятят. Операцию повторяют до прекращения окрашивания. Далее уголь отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге, добавляют (100-150) см³ раствора гидроксида натрия 1 моль/дм³ (п.8.2.14) и выдерживают (8-10) ч. В случае появления окраски операцию повторяют. Очищенный уголь отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. Последняя промывная вода не должна давать положительной реакции на хлориды (проба с 10% раствором нитрата серебра (п.8.2.10)).

Хранят в склянке с дистиллированной водой до 6 месяцев.

8.2.14 Приготовление суспензии гидроксида алюминия

25 г алюмокалиевых квасцов $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ помещают в стакан вместимостью 250 см³, растворяют в 200 см³ дистиллированной воды и нагревают до 60°C на электроплитке или песчаной бане и постепенно в раствор прибавляют 10 см³ концентрированного раствора аммиака при постоянном перемешивании. Дают смеси постоять около 1 часа. Затем промывают осадок гидроксида алюминия многократной декантацией дистиллированной водой до удаления хлоридов. Последняя промывная вода не должна давать положительной реакции на хлориды (проба с 10% раствором нитрата серебра (п.8.2.10)).

Срок хранения суспензии не более 3 месяцев.

Примечание - Допускается приготовление меньших или больших объемов растворов.

8.3 Установление точной молярной концентрации эквивалента раствора нитрата ртути (II)

При приготовлении раствора нитрата ртути (II) необходимо учитывать гигроскопичность нитрата ртути (II), поэтому приготовление раствора нитрата ртути (II) растворением точной навески обязательно требует установления точной концентрации, например, по раствору стандартного хлористого натрия методом прямого титрования в присутствии индикатора.

Для этого в коническую колбу для титрования вместимостью (200-250) см³ наливают цилиндром 90 см³ дистиллированной воды, вносят пипеткой с одной меткой вместимостью 10 см³ раствора хлористого натрия, приготовленного по п.8.2.1 (п.8.2.2), перемешивают, добавляют 4-5

капель смешанного индикатора (п.8.2.7), вводят по каплям раствор азотной кислоты 0,2 моль/дм³ (п.8.2.5) до перехода окраски от синей к желтой, дополнительно приливают 1 см³ раствора азотной кислоты 0,2 моль/дм³ (для установления pH ≈ 2,5 ед. pH) и титруют раствором нитрата ртути (II), приготовленного по п.8.2.3 (п.8.2.4), до изменения желтой окраски на исчезающую сине-фиолетовую.

За результат титрования принимается среднее арифметическое трех результатов титрования при расхождении в объемах раствора нитрата ртути (II) не более 0,05 см³.

Расчет молярной концентрации эквивалента раствора нитрата ртути (II) находят по формуле:

$$C_{\frac{1}{2}Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O} = \frac{C_{NaCl} \cdot V_{NaCl}}{V_{Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O}} \quad (1)$$

где $C_{\frac{1}{2}Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O}$ - молярная концентрация эквивалента раствора нитрата ртути (II), моль/дм³;

C_{NaCl} - молярная концентрация раствора хлористого натрия, моль/дм³;

V_{NaCl} - объем раствора хлористого натрия, см³;

$V_{Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O}$ - объем раствора нитрата ртути, пошедший на титрование раствора хлористого натрия, см³.

Точную концентрацию раствора записывают до 4 значащих цифр и определяют не реже 1 раза в месяц.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Устранение мешающих влияний

9.1.1 При наличии мути и окраски в профильтрованной воде, мешающих анализу, пробу пропускают через колонку с активированным углем (отбрасывая первые 20-25 см³) или добавляют 0,5 г активированного угля на 100 см³ пробы и энергично встряхивают до обесцвечивания. После обесцвечивания пробы её фильтруют через плотный обеззоленный бумажный фильтр "синяя лента" и затем проводят предварительный анализ согласно п.9.2, и окончательный анализ согласно п.9.3.

При наличии интенсивной окраски к 200 см³ профильтрованной анализируемой воды приливают 6 см³ суспензии гидроксида алюминия (п.8.2.14) и встряхивают до обесцвечивания жидкости. После отстаивания и фильтрования отбирают для анализа прозрачный бесцветный слой и затем проводят анализ согласно п.9.2, п.9.3.

9.1.2 Для устранения мешающего влияния в сточных водах сульфит-, тиосульфат-, сульфид-, роданид- и цианид-ионов при их содержании свыше 2 мг/дм³ к 100 см³ профильтрованной анализируемой пробы добавляют (3-5) см³ перекиси водорода, перемешивают, далее раствором гидроксида натрия (п.8.2.8) доводят до значения pH=(9-10) ед. pH (по универсальной индикаторной бумаге) и кипятят пробу в выпарительной чашке на бане или плитке в вытяжном шкафу в течение 10 мин (до выпаривания примерно 1/3 объема). Пробу охлаждают и фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 см³. Объем раствора в колбе доводят до метки и затем проводят анализ согласно п.9.2, п.9.3.

9.1.3 Определение хлорид-ионов в окрашенных сильно загрязненных органическими веществами сточных водах¹, проводят после предварительного выпаривания 100 см³ профильтрованной пробы воды, помещенной в фарфоровую чашку, в щелочной среде (pH=(9-10) ед.

pH)) досуха. Остаток после выпаривания слегка прокаливают в течение (5-10) мин при температуре 300°C. После охлаждения прокаленный остаток растворяют в горячей дистиллированной воде, приливая её порциями, раствор фильтруют через фильтр "синяя лента", переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, и затем проводят анализ согласно п.9.2, п.9.3.

¹ Сильно-загрязненные органическими веществами сточные воды - с содержанием органических веществ свыше 5000 мг/л.

9.1.4 Ионы железа (III), меди, цинка, марганца мешают определению хлорид-ионов в массовых концентрациях, превышающих 10 мг/дм³, их связывают добавлением к 100 см³ профильтрованной пробы анализируемой воды нескольких капель 5%-ного раствора натрия фосфорнокислого (п.8.2.9) и образовавшийся осадок фосфата отфильтровывают, или разбавляют профильтрованную пробу, чтобы содержание ионов металлов стало ниже 10 мг/дм³, и используют для анализа, согласно п.9.2 и п.9.3, разбавленную пробу. Разбавление затем учитывают при расчете массовой концентрации хлорид-ионов в анализируемой пробе по формуле (2).

9.2 Предварительное измерение

Для правильного выбора аликвотной части анализируемой пробы и концентрации титрующего раствора перед началом анализа рекомендуется провести оценивание массовой концентрации хлорид-ионов по качественной реакции.

Аликвотную часть профильтрованной анализируемой пробы (или пробы, обработанной по п.9.1) объемом 5 см³ помещают в пробирку вместимостью 10 см³, подкисляют 1-2 каплями раствора азотной кислоты 0,2 моль/дм³ (п.8.2.5), прибавляют 3 капли раствора азотнокислого серебра 10% (п.8.2.10) и взбалтывают. По количеству осадка устанавливают аликвотную часть пробы, необходимую для проведения анализа согласно таблице 2.

Таблица 2 - Рекомендуемые объёмы аликвот проб воды для измерений массовой концентрации хлорид-ионов

Характеристика осадка	Ориентировочная концентрация хлорид-ионов, мг/дм ³	Рекомендуемый объём аликвоты пробы воды, см ³
Практически без изменений	5-25	100
Слабая муть	25-100	50-100
Сильная муть	100-250	25-50
Плавающие хлопья	250-500	10-25
Оседающие хлопья	500-1000	5-10
Белый объёмистый осадок	свыше 1000	1-5

9.3 Основное измерение

Отмеряют достаточный для измерений объем профильтрованной или обработанной при необходимости по п.9.1 анализируемой воды в соответствии с таблицей 2, доводят в мерной колбе вместимостью 100 см³, если необходимо, до 100 см³ дистиллированной водой, переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 0,3 см³ раствора смешанного индикатора (п.8.2.7). Если анализируемый раствор окрашивается в желтый цвет (для сильноокислых проб), то добавляют по каплям раствор гидроксида натрия 0,4% (п.8.2.8) до перехода желтой окраски в синюю. Далее приливают по каплям раствор азотной кислоты 0,2 моль/дм³ (п.8.2.5) до появления желтого

окрашивания раствора, дополнительно приливают 1 см³ раствора азотной кислоты 0,2 моль/дм³ (п.8.2.5) (анализируемый раствор должен иметь рН=2,5 ед. рН) и титруют раствором нитрата ртути (II), приготовленным по п.8.2.3 (п.8.2.4), до фиолетового окрашивания.

Если после добавления раствора смешанного индикатора анализируемая проба окрашивается в синий цвет, то, исключив добавление раствора гидроксида натрия, добавляют по каплям раствор азотной кислоты 0,2 моль/дм³ (п.8.2.5) до появления желтого окрашивания и далее поступают так, как указано выше.

При массовой концентрации хлорид-ионов 50 мг/дм³ и менее для титрования используют раствор нитрата ртути (II) с молярной концентрацией 0,0125 моль/дм³, более 50 мг/дм³ - 0,05 моль/дм³.

Повторяют титрование и, если расхождение объемов титранта между параллельными титрованиями не превышает 0,1 см³ при объеме нитрата ртути (II) до 10 см³ и 0,2 см³ при объеме нитрата ртути (II) более 10 см³, за результат принимают среднее значение объема раствора нитрата ртути (II).

Если расхождение объемов титранта между параллельными титрованиями больше этих значений, рассчитывают массовую концентрацию хлорид-ионов (п.10.1) для каждого параллельного титрования и оценивают приемлемость результатов измерений (п.10.2), сравнивая расхождение с пределом повторяемости r (таблица 3). В случае неприемлемости результатов измерений устанавливают и устраняют причины недопустимого расхождения.

Холостое измерение проводят со 100 см³ дистиллированной воды, проводя её через весь ход анализа.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Массовую концентрацию хлорид-ионов в анализируемой пробе, X (мг/дм³), рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_n - V_0) \times C \times 35,45 \times 1000 \times cv}{V}, \quad (2)$$

где V_n - объем раствора нитрата ртути (II), пошедший на титрование анализируемой пробы, см³;

V_0 - объем раствора нитрата ртути (II), пошедший на титрование холостой пробы, см³;

C - молярная концентрация эквивалента раствора нитрата ртути (II), моль/дм³;

35,45 - молярная масса эквивалента хлорид-иона, г/моль;

V - объем пробы, взятый для анализа, см³;

1000 - коэффициент перевода г в мг;

cv - коэффициент, равный 1,03, при использовании суспензии гидроксида алюминия для устранения цветности (в иных случаях 1).

10.2 За результат измерений X_{cp} принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2 :

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (3)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot X_{cp}, \quad (4)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Значения предела повторяемости при вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации хлорид-ионов, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r , %
От 5,0 до 100 включ.	10
Св. 100 до 1000 включ.	8
Св. 1000 до 25000 включ.	7

При невыполнении условия (4) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 [ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002](#).

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Аккредитованная лаборатория оформляет результаты анализа (измерений) в протоколе испытаний с учетом требований [ГОСТ ISO/IEC 17025-2019](#).

11.2 Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$$(X_{cp} \pm 0,01 \cdot U_{отн} \cdot X_{cp}) \text{ мг/дм}^3, \text{ при } P=0,95,$$

где X_{cp} - результат измерений массовой концентрации хлорид-ионов, установленный по п.10.2, мг/дм³;

$U_{отн}$ - значение показателя точности измерений (расширенной относительной неопределенности измерений с коэффициентом охвата 2 при уровне доверия $P=0,95$), %.

Значение $U_{отн}$ приведено в таблице 1.

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$$(X_{cp} \pm 0,01 \cdot U_{л} \cdot X_{cp}) \text{ мг/дм}^3, \text{ при } P=0,95,$$

где $U_{л}$ - значение показателя точности измерений (расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата 2 при уровне доверия $P=0,95$), %, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений, при условии:

$$U_{л} < U_{отн}.$$

Примечание - При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата измерений;
- способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности и правильности.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений и алгоритмы контрольных процедур, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов анализа возлагают на лицо, ответственное за систему менеджмента качества в лаборатории.

Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с п.5.3.3 [ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002](#).

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

Образцами для контроля могут являться образцы, приготовленные разбавлением ГСО состава раствора хлорид-ионов (п.3.1) в мерных колбах.

Подготовленный образец анализируют в точном соответствии с настоящей методикой.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = |C_{cp} - C|, \quad (5)$$

где C_{cp} - результат измерений массовой концентрации хлорид-ионов в образце для контроля - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, мг/дм³;

C - аттестованное значение массовой концентрации хлорид-ионов в образце для контроля, мг/дм³.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = 2 \cdot 0,01 \cdot u_{I(ТОЕ)} \cdot C, \quad (6)$$

где $u_{I(ТОЕ)}$ - стандартное отклонение промежуточной прецизионности, соответствующее массовой концентрации хлорид-ионов в образце для контроля, %, приведенное в приложении А (таблица А.1).

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_K \leq K \quad (7)$$

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.3 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

Образцами для контроля служат рабочие пробы (питьевых, природных, сточных, оборотных вод) и рабочие пробы с известной величиной добавки хлорид-ионов.

Подготовленные образцы для контроля анализируют в точном соответствии с настоящей методикой.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_K с нормативом контроля K_δ .

Результат контрольной процедуры K_K рассчитывают по формуле

$$K_K = |X'_{cp} - X_{cp} - C_\delta|, \quad (8)$$

где X'_{cp} - результат измерений массовой концентрации хлорид-ионов в рабочей пробе с известной добавкой - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4), мг/дм³;

X_{cp} - результат измерений массовой концентрации хлорид-ионов в рабочей пробе - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4), мг/дм³;

C_δ - массовая концентрация хлорид-ионов добавки, мг/дм³.

Норматив контроля K_δ рассчитывают по формуле:

$$K_\delta = \sqrt{U_{\lambda, X}^2 + U_{\lambda, X'}^2}, \quad (9)$$

где $U_{\lambda, X}$ и $U_{\lambda, X'}$ - показатели точности результатов измерений (расширенные неопределенности с коэффициентом охвата 2), установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации хлорид-ионов в рабочей пробе и в рабочей пробе с добавкой соответственно, мг/дм³.

$U_{\lambda, X}$ и $U_{\lambda, X'}$ рассчитываются по формулам:

$$U_{\lambda, X} = 2 \cdot 0,01 \cdot u_{I(ТОЕ)} \cdot X_{cp}, \quad (10)$$

$$U_{\lambda, X'} = 2 \cdot 0,01 \cdot u_{I(ТОЕ)} \cdot X'_{cp}, \quad (11)$$

где $u_{I(ТОЕ)}$ ($u_{I(ТОЕ)}$) - стандартное отклонение промежуточной прецизионности, соответствующее массовой концентрации хлорид-ионов в рабочей пробе, и в рабочей пробе с добавкой соответственно %, приведенное в приложении А (таблица А.1).

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_K \leq K_0 \quad (12)$$

При невыполнении условия (12) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (12) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В ДВУХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение.

Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Значения предела воспроизводимости при вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , %
От 5,0 до 100 включ.	15
Св. 100 до 1000 включ.	13
Св. 1000 до 25000 включ.	11

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 [ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002](#).

14 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

[ГОСТ ISO/IEC 17025-2019](#). Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.

[ГОСТ 17.1.5.05-85](#). Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.

[ГОСТ 1277-75](#). Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия.

[ГОСТ 1770-74](#). Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

[ГОСТ 3118-77](#). Реактивы. Кислота соляная. Технические условия.

[ГОСТ 3760-79](#). Реактивы. Аммиак водный. Технические условия.

[ГОСТ 3956-76](#). Силикагель технический. Технические условия.

[ГОСТ 4233-77](#). Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия.

[ГОСТ 4328-77](#). Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.

[ГОСТ 4329-77](#). Реактивы. Квасцы алюмокалиевые. Технические условия.

[ГОСТ 4461-77](#). Реактивы. Кислота азотная. Технические условия.

[ГОСТ 4520-78](#). Реактивы. Ртуть (II) азотнокислая 1-водная. Технические условия.

- [ГОСТ 6217-74](#). Уголь активный древесный дробленый. Технические условия.
- [ГОСТ 6709-72](#). Вода дистиллированная. Технические условия.
- [ГОСТ 9147-80](#). Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.
- [ГОСТ 9337-79](#). Реактивы. Натрий фосфорно-кислый 12-водный. Технические условия.
- [ГОСТ 10929-76](#). Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия.
- [ГОСТ 12026-76](#). Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия.
- [ГОСТ 14919-83](#). Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия.
- [ГОСТ 25336-82](#). Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы. Основные параметры и размеры.
- [ГОСТ 27384-2002](#). Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.
- [ГОСТ 28311-89](#). Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний.
- [ГОСТ 29169-91](#). Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.
- [ГОСТ 29251-91](#). Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования.
- [ГОСТ 29227-91](#). Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.
- [ГОСТ 31861-2012](#). Вода. Общие требования к отбору проб.
- [ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002](#). Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений.
- [ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002](#). Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.
- [ГОСТ Р 52501-2005](#). Вода для лабораторного анализа. Технические условия.
- [ГОСТ Р 53228-2008](#). Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.
- [ГОСТ Р 55878-2013](#). Спирт этиловый технический гидролизный ректифицированный. Технические условия.
- [ГОСТ Р 56237-2014](#). Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах.
- [ТУ 6-09-1058-76](#). Реактивы. Бромфеноловый синий, индикатор, СПЧ (3',3'', 5',5'' - Тетрабромфенолсульф. фоталеин) чистый для анализа. Технические условия.
- [ТУ 6-09-1181-89](#). Бумага индикаторная универсальная для определения pH 1-10 и 7-14. Технические условия.
- [ТУ 6-09-1678-95](#). Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты).
- [ТУ 6-09-2540-87](#). Стандарт-титры (Фиксаналы; Нормадозы).
- [ТУ 6-09-4711-81](#). Реактивы. Кальций хлористый (обезвоженный), чистый. Технические условия.
- [ТУ 6-09-5215-85](#). Дифенилкарбазон чистый для анализа.

[ТУ 25-2021.003-88](#) . Термометры стеклянные лабораторные. Технические условия.

[ТУ 2642-001-13927158-2003](#) . Фильтры обеззоленные "Синяя лента", "Белая лента", "Красная лента".

[ТУ 2642-001-33813273-97](#) . Стандарт-титры (фиксаналы, нормадозы).

[ТУ 3616-001-32953279-97](#) . Приборы вакуумного фильтрования ПВФ-35 и ПВФ-47.

ТУ 4311-011-77511225-2010. Термогигрометры ИВА-6. Технические условия.

Примечание - При использовании методики необходимо проверить действие ссылочных стандартов. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого документа с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения.

ПРИЛОЖЕНИЕ А (обязательное)

Таблица А.1 - Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		(От 5,0 до 100 включ.) мг/дм ³	(Св. 100 до 1000 включ.) мг/дм ³	(Св. 1000 до 25000 включ.) мг/дм ³
Подготовка проб к анализу, u_1 , %	В	1,1	1,1	1,1
Приготовление раствора титранта, u_2 , %	В	1,3	1,3	1,3
Стандартное отклонение результатов измерений объема титранта, израсходованного на титрование, u_3 , %	А	4,7	4,7	4,7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости ² , $u_r(\sigma_r)$, %	А	3,5	3	2,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, $u_{I(ТОЕ)}(\sigma_{I(ТОЕ)})$, %	А	4,5	4	3,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_R(\sigma_R)$, %	А	5,5	4,5	4
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c , %		7,4	6,7	6,4
Расширенная относительная неопределенность, $U_{отн}$ при $k=2$, %		15	14	13
Примечания				
1 Оценка неопределенности типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.				

2 Оценка неопределенности типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

² Согласно [ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002](#) учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

Центр метрологии и сертификации "СЕРТИМЕТ"
(Центр "СЕРТИМЕТ" АХУ УрО РАН)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

**ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ
N 88-18207-037-RA.RU.310657-2020**

Методика измерений массовой концентрации хлорид-ионов в пробах питьевых, природных (поверхностных и подземных) и сточных вод меркуриметрическим методом,

разработанная ФГБУ "ФЦАО" (117105, г.Москва, Варшавское шоссе, д.39А),

предназначенная для применения в лабораториях, осуществляющих анализ, контроль, мониторинг питьевых, природных поверхностных, природных подземных и сточных вод

и регламентированная в документе [ПНД Ф 14.1:2:3:4.111-97](#) (издание 2020 г.) "Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации хлорид-ионов в пробах питьевых, природных (поверхностных и подземных) и сточных вод меркуриметрическим методом", утвержденная в 2020 г., на 23 л.

Методика измерений аттестована в соответствии с [приказом Минпромторга России от 15.12.2015 N 4091](#) и [ГОСТ Р 8.563](#).

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований и метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает показателями точности, приведенными в приложении.

Приложение: показатели точности методики измерений на 2 листах.

Дата выдачи свидетельства

11 сентября 2020 г.

Начальник АХУ УрО РАН

Р.В.Зиновьев

Руководитель Центра "СЕРТИМЕТ" АХУ УрО РАН

Л.А.Игнатенкова

Россия, 620990, г.Екатеринбург, ул.Первомайская, 91

Тел./факс (343) 267-87-26



Лист 1 из 2

ПРИЛОЖЕНИЕ

к [свидетельству N 88-16207-037-RA.RU.310657-2020](#)
об аттестации методики (метода) измерений
массовой концентрации хлорид-ионов в пробах
питьевых, природных (поверхностных и подземных) и сточных вод
меркуриметрическим методом
на 2 листах
(обязательное)

Показатели точности измерений приведены в таблице 1.

Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации хлорид-ионов приведен в таблице 2.

Таблица 1 - Диапазоны измерений массовой концентрации хлорид-ионов в пробах вод, значения показателей неопределенности измерений (суммарной стандартной и расширенной) при уровне доверия $P=0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации хлорид-ионов, мг/дм ³	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c , %	Расширенная относительная неопределенность при коэффициенте охвата $k=2$, $U_{отн}$, %
От 5,0 до 100 включ.	7,4	15
Св. 100 до 1000 включ.	6,7	14
Св. 1000 до 25000 включ.	6,4	13

Руководитель Центра "СЕРТИМЕТ" АХУ УрО РАН

Л.А.Игнатенкова



Лист 2 из 2

ПРИЛОЖЕНИЕ

к [свидетельству N 88-16207-037-RA.RU.310657-2020](#)
об аттестации методики (метода) измерений
массовой концентрации хлорид-ионов в пробах
питьевых, природных (поверхностных и подземных) и сточных вод
меркуриметрическим методом
на 2 листах
(обязательное)

Таблица 2 - Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		От 5,0 до 100 включ., мг/дм ³	Св. 100 до 1000 включ., мг/дм ³	Св. 1000 до 25000 включ., мг/дм ³
Подготовка проб к анализу, u_1 , %	В	1,1	1,1	1,1
Приготовление раствора титранта, u_2 , %	В	1,3	1,3	1,3
Стандартное отклонение результатов измерений объема титранта, израсходованного на титрование, u_3 , %	А	4,7	4,7	4,7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости ¹ , $u_r(\sigma_r)$, %	А	3,5	3	2,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, $u_{I(ТОЕ)}(\sigma_{I(ТОЕ)})$, %	А	4,5	4	3,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_R(\sigma_R)$, %	А	5,5	4,5	4
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c , %		7,4	6,7	6,4
Расширенная относительная неопределенность, $U_{отн}$ при $k=2$, %		15	14	13
<p>Примечания</p> <p>1 Оценка неопределенности типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.</p> <p>2 Оценка неопределенности типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.</p>				

Руководитель Центра "СЕРТИМЕТ" АХУ УрО РАН

Л.А.Игнатенкова



¹ Согласно [ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002](#) учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

Электронный текст документа
подготовлен АО "Кодекс" и сверен по:
рассылка

[ПНД Ф 14.1:2:3:4.111-97 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации хлорид-ионов в пробах питьевых, природных \(поверхностных и подземных\) и сточных вод меркуриметрическим методом \(Издание 2020 года\) \(Источник: ИСС "ТЕХЭКСПЕРТ"\)](#)