

Предисловие

Программа курса «Метрология, стандартизация, сертификация» предусматривает наряду с теоретической частью (лекционный курс) проведение практических занятий, включающих выполнение расчётных заданий на основании лабораторных исследований. Лабораторные исследования предполагают решение задач по определению ошибки эксперимента, оценки вероятности использования различных методов вычисления, показателей природной и сточной воды.

Основной целью учебного пособия является ознакомление с физическими, химическими и биологическими показателями воды, обуславливающими выбор методов ее очистки, ознакомление с вероятностной оценкой измеряемой физической величины.

Стандарты и сертификаты межгосударственных и российских научно-технических документов содержат требования контроля качества и безопасности воды.

В России экологическая оценка и контроль состояния водных объектов осуществляются на основании национальных стандартов в области контроля качества воды.

1. Метрология в контроле качества воды

1.1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВЕЩЕСТВ В РАСТВОРЕ

Химический анализ воды включает качественный и количественный анализы ее примесей.

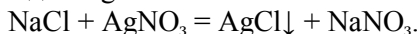
Качественный анализ позволяет определять наличие тех или иных органических и минеральных примесей в воде. В некоторых случаях этого достаточно. Например, при определении пригодности воды для изготовления киноплёнки важно знать, содержит ли вода соли железа, так как даже следы железа в воде недопустимы при производстве киноплёнки. При исследовании соответствия воды для приготовления аккумуляторной серной кислоты важно убедиться в отсутствии мышьяка, для чего достаточно воспользоваться качественной реакцией на мышьяк. Однако в большинстве случаев возникает необходимость выяснения количественного содержания находящихся в воде веществ.

ГОСТами установлены допустимые концентрации различных примесей воды. Например, допустимая концентрация железа в питьевой воде составляет 0,3 мг/л, мышьяка — 0,05 мг/л, фенолсодержащих веществ, считая и фенол, — не более 0,001 мг/л.

По данным химического количественного анализа можно судить о пригодности воды для различных целей.

Количественный анализ по принципам методики работы делится на весовой, объемный и физико-химический.

Принцип *весового анализа* состоит в том, что исследуемое вещество переводят в осадок, который отфильтровывают, высушивают (в некоторых случаях прокаливают) и взвешивают. По весу осадка судят о количестве определяемого вещества. Например, требуется определить количество хлорида натрия в рассоле. К исследуемому раствору приливают раствор нитрата серебра, с которым хлорид натрия образует осадок AgCl:



Для полноты осаждения хлорида натрия раствор нитрата серебра приливают в избытке. Осадок хлорида серебра отфильтровывают, высушивают и взвешивают.

Количество хлорида натрия в граммах X рассчитывают по формуле

$$X = \frac{M_{\text{NaCl}}A}{M_{\text{AgCl}}}$$

где M_{NaCl} — молекулярная масса хлорида натрия;
 M_{AgCl} — молекулярная масса хлорида серебра;
 A — вес осадка хлорида серебра, г.

Для количественного исследования содержащихся в воде веществ наряду с методами весового анализа применяют и методы *объемного анализа*.

В отличие от весового анализа, в объемном анализе прибавляют реактив (рабочий раствор) не в избытке, а в таком количестве, которое эквивалентно количеству определяемого вещества. Образующийся в результате реакции осадок для объемного анализа не представляет интереса. Для вычисления результатов анализа важно знать объем прилитого реактива (рабочего раствора) и его концентрацию.

В объемном анализе применяют растворы, концентрации которых точно известны. Такие растворы называются *титрованными*, или *рабочими*. Приливание одного раствора к другому при объемно-аналитическом определении называется *титрованием*.

Момент, когда будет достигнуто эквивалентное соотношение между количеством прилитого рабочего раствора и количеством определяемого вещества, называется *точкой эквивалентности*. Чтобы экспериментально установить точку эквивалентности, применяют *индикаторы* — вещества, изменяющие свою окраску в момент, когда концентрации реагирующих веществ наиболее близки к точке эквивалентности.

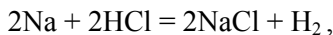
Наиболее удобно и просто выражать концентрацию в грамм-эквивалентах (г-экв) на литр раствора. Число грамм-эквивалентов вещества, содержащихся в литре раствора, называют *нормальностью раствора*.

Если 1 г-экв или 0,1 г-экв вещества растворено в 1 л раствора, то такой раствор называется соответственно *однонормальным* или *децинормальным* и обозначается 1 н. или 0,1 н.

Напомним, что *эквивалентом элемента Э* называется такое его *весовое количество, которое в данной химической реакции замещает или присоединяет 8 весовых частей кислорода или 1,008 весовых частей водорода*.

Для одновалентных элементов эквивалент равен его атомной массе, так как один атом такого элемента может присоединить или заместить один атом водорода.

Например, эквивалент натрия \mathcal{E}_{Na} , реагирующего с соляной кислотой по уравнению

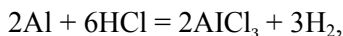


равен атомной массе натрия A_{Na} :

$$\mathcal{E}_{\text{Na}} = \frac{A_{\text{Na}}}{1},$$

так как 1 атом натрия вытесняет 1 атом водорода.

Эквивалент алюминия \mathcal{E}_{Al} , реагирующего с соляной кислотой по уравнению



равен $\frac{A_{\text{Al}}}{3}$, так как 1/3 атома алюминия вытесняет 1 атом водорода.

Таким образом, эквивалент элемента равен его атомной массе, деленной на его валентность в данном соединении:

$$\text{Эквивалент} = \frac{\text{Атомная масса}}{\text{Валентность}}.$$

Эквивалент сложных веществ вычисляют, исходя из молекулярной массы.

Так, эквивалент основания равен его молекулярной массе, деленной на валентность металла. Например, эквивалент NaOH равен его молекулярной массе.

Эквивалент кислоты равен молекулярной массе кислоты, деленной на ее валентность.

Например, эквивалент соляной кислоты \mathcal{E}_{HCl} равен ее молекулярной массе:

$$\mathcal{E}_{\text{HCl}} = \frac{M_{\text{HCl}}}{1} = M_{\text{HCl}};$$

эквивалент серной кислоты $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ равен половине её молекулярной массы:

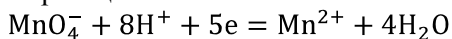
$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2}.$$

Эквивалент соли равен ее молекулярной массе, деленной на число атомов металла соли и на его валентность. Так, эквивалент сульфата алюминия $\mathcal{E}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$ равен 1/6 его молекулярной массы:

$$\mathcal{E}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{2 \cdot 3} = \frac{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{6}.$$

Эквивалент вещества в окислительно-восстановительной реакции равен его молекулярной массе, деленной на число электронов, участвующих в реакции.

Например, эквивалент перманганата калия в окислительно-восстановительной реакции



равен его молекулярной массе, деленной на 5:

$$Э_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5}.$$

Количество вещества, масса которого в граммах численно равна его эквиваленту, называется *грамм-эквивалентом* и обозначается *г-экв.*

Концентрация, выраженная числом грамм-эквивалентов растворенного вещества в одном литре раствора, называется *нормальностью*.

Существуют и другие методы выражения концентраций растворов.

- Концентрацию раствора выражают соотношением, характеризующим разведение вещества водой по весу или по объему (например, 1 : 1, 1 : 3).

Так обозначают концентрации неточных растворов, обычно применяемых для подкисления или подщелачивания. Например, при определении железа в воде для создания кислой среды прибавляют водный раствор HCl (1 : 1), при определении перманганатной окисляемости прибавляют водный раствор H₂SO₄ (1 : 3).

- Концентрацию раствора выражают в процентах.

Процентная концентрация — это число граммов вещества, растворенных в 100 г раствора.

Так выражают концентрации растворов индикаторов, которые применяют в различных методах объемного анализа (например, 0,1%-ный раствор крахмала, 0,1%-ный раствор метилового оранжевого).

- Концентрацию раствора выражают в грамм-молекулах на литр раствора.

Число грамм-молекул вещества, содержащегося в 1 л раствора, называется *молярной концентрацией*, или *молярностью раствора* (М). Так, если в 1 л раствора находится 9,8 г H₂SO₄ (0,1 г-моль), то раствор называется *децимолярным* (0,1 М). Такое выражение концентрации применяют в различных теоретических выводах и формулах и изображают квадратными скобками []. Например, выражение $[H^+] = 10^{-7}$ обозначает концентрацию в грамм-ионах на литр.

- Концентрацию выражают в миллиграммах на литр или граммах на литр (мг/л или г/л). Так обычно выражают результаты объемно-аналитических определений.

Наиболее характерными для объемного анализа являются методы, основанные на использовании:

- кислотно-основных реакций;
- окислительно-восстановительных реакций.

В основе первой группы методов лежат реакция нейтрализации, а также реакции, в результате которых образуются осадки или комплексы.

В реакции нейтрализации (титрование щелочи кислотой, титрование соды кислотой и др.) индикаторами могут быть метиловый оранжевый, фенолфталеин, смешанный индикатор (смесь метилового оранжевого и индигокармина), изменяющие свою окраску в зависимости от рН раствора. В табл. 1.1 приведены сведения об изменениях окраски индикаторов от рН раствора.

Для повышения чувствительности индикатора его применяют в очень небольших количествах. Так, при использовании в качестве индикатора метилового оранжевого его прибавляют в количестве, достаточном для окрашивания исследуемого раствора (воды или щелочи) в светло-желтый цвет. Тогда при титровании кислотой переход желтой окраски в розовую становится легко заметным.

При реакциях осаждения и комплексообразования на конец титрования указывает образование осадка или окрашенного комплекса.

Таблица 1.1

Индикатор	Интервал рН раствора, при котором происходит изменение окраски	Окраска	
		в кислой среде	в щелочной среде
Метакрезоловый пурпурный	0,5-2,5	Красная	Желтая
Метиловый оранжевый	3,1-4,4	То же	То же
Бромкрезоловый пурпурный	5,2-6,8	Желтая	Пурпурная
Бромтимоловый синий	6,0-7,6	То же	Синяя
Крезоловый красный	7,2-8,8	»	Фиолетово-красная
Фенолфталеин	8,2-10,0	Бесцветная	Малиновая

На применении метода осаждения с образованием окрашенного осадка основано определение ионов Cl^- при помощи нитрата серебра AgNO_3 в присутствии хромата калия.

Вначале, пока в исследуемом растворе есть ионы Cl^- , образуется белый осадок хлорида серебра AgCl ; ионы CrO_4^{2-} находятся в растворе. Когда все ионы Cl^- будут связаны ионами Ag^+ , первая избыточная капля раствора нитрата серебра образует с хроматом калия осадок Ag_2CrO_4 кирпично-красного цвета.

Последовательность осаждения объясняется различной растворимостью образующихся осадков: вначале образуется менее растворимый осадок (в данном случае хлорид серебра) и только при пол-

ном отсутствии ионов Cl^- возможно образование осадка хромата серебра.

Количество нитрата серебра, израсходованное на титрование, эквивалентно содержанию ионов Cl^- в растворе.

На примере определения ионов Cl^- нитратом серебра рассмотрим общую методику расчета результатов объемно-аналитических определений. Допустим, что на титрование 100 мл исследуемого раствора NaCl пошло 5,2 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра.

Расчет начинаем следующим рассуждением. Если раствор нитрата серебра 0,1 н., то в 1 мл раствора находится 0,1 мг-экв AgNO_3 . В 5,2 мл раствора AgNO_3 , израсходованного на титрование, будет находиться 5,2·0,1 мг-экв AgNO_3 . Так как число миллиграмм-эквивалентов, израсходованное на титрование, равно числу миллиграмм-эквивалентов исследуемого вещества, то произведение 5,2·0,1 равно числу миллиграмм-эквивалентов NaCl или соответственно числу миллиграмм-эквивалентов ионов Cl^- , вступивших в реакцию. Окончательный результат анализа можно выразить в миллиграммах NaCl или миллиграммах Cl^- . Для этого число миллиграмм-эквивалентов надо умножить на весовую величину миллиграмм-эквивалента (для NaCl — 58,5, для ионов Cl^- — 35,5). Таким образом, количество ионов Cl^- в исследуемом растворе равно 5,2·0,1·35,5 мг, а в литре раствора 5,2·0,1·35,5·10 = 184,6 мг.

В общем случае формула для расчета имеет следующий вид:

$$X_{\text{мг/л}} = \frac{v_1 N \text{Э}}{v_2} \cdot 1000,$$

где X — количество анализируемого вещества, мг/л;

Э — миллиграмм-эквивалент анализируемого вещества;

v_1 — объем титрованного раствора, израсходованный на титрование исследуемой пробы, мл;

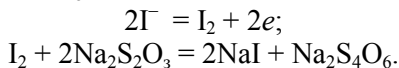
N — нормальность титрованного раствора (число миллиграмм-эквивалентов вещества в 1 мл раствора);

v_2 — объем анализируемого раствора, взятый для титрования, мл.

Методы объемного анализа, основанные на окислительно-восстановительных реакциях, разнообразны.

Остановимся на двух методах — иодометрии и перманганатометрии.

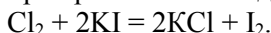
Иодометрический метод основан на окислении иодид-ионов I^- в свободный иод I_2 и на титровании последнего раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



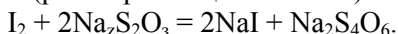
Иодометрический метод анализа применяют для определения остаточного (свободного) хлора в воде.

Для этого к исследуемой воде прибавляют раствор иодида калия.

Являясь сильным окислителем, хлор окисляет иодид калия, выделяя из него иод (раствор окрашивается иодом в желтый цвет):



Выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия, который восстанавливает иод до иодида, а сам окисляется до тетрагидротетратионата натрия (раствор обесцвечивается):

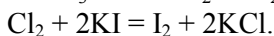
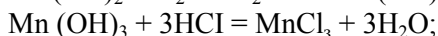
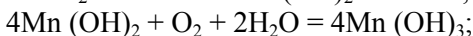
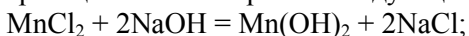


Для точного определения конечной точки титрования как индикатор применяют крахмал, который в присутствии иода окрашивается в интенсивно-синий цвет. Исчезновение синей окраски указывает на конец титрования.

Существует ряд объемно-аналитических определений, которые сводятся к иодометрическому титрованию, например определение растворенного в воде кислорода.

При этом определении к исследуемой воде прибавляют хлорид марганца и щелочь. Образующийся гидроксид марганца (II) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ окисляется растворенным в воде кислородом до гидроксида марганца (III) $\text{Mn}(\text{OH})_3$. Гидроксид марганца (III) затем растворяют в соляной кислоте. Образующийся при этом хлорид марганца (III) MnCl_3 легко разлагается на хлорид марганца (II) MnCl_2 и Cl_2 .

Протекающие реакции можно выразить следующими уравнениями:

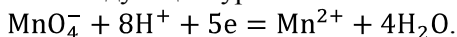


Хлор, выделяющийся в количествах, эквивалентных кислороду, оттитровывают иодометрически.

Для большого количества определений в объемном анализе используют перманганатометрический метод.

Перманганатометрический метод основан на использовании окислительно-восстановительных реакций, в которых участвует перманганат калия, являющийся очень сильным окислителем в кислой среде.

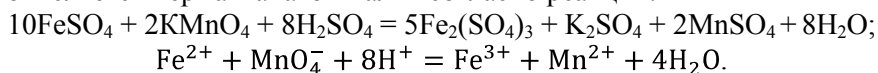
Сущность происходящих окислительно-восстановительных реакций можно выразить следующим уравнением:



При применении перманганатометрического метода нет необходимости вводить в раствор какие-либо индикаторы, так как ионы перманганата окрашены и служат индикатором.

Перманганатометрический метод находит широкое применение для технологических процессов очистки воды и для её химического анализа (определения железа (II) в хлоржелезном коагулянте, ионов Ca^{2+} , окисляемости).

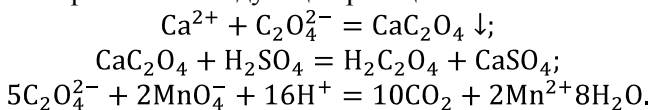
Определение солей железа (II) проводят следующим образом. К подкисленному исследуемому раствору приливают раствор перманганата калия до появления бледно-розовой окраски. Железо (II) окисляется перманганатом калия согласно реакции:



Появление розового окрашивания (т. е. первой невосстановленной капли раствора перманганата) указывает на то, что все ионы Fe^{2+} , имеющиеся в растворе, уже окислены. Образующиеся ионы Fe^{3+} окрашивают раствор в желтый цвет, что несколько затрудняет определение конца титрования, для более точного определения которого перед началом титрования прибавляют небольшое количество фосфорной кислоты, образующей с ионами Fe^{3+} бесцветное комплексное соединение.

Определение ионов Ca^{2+} перманганатометрическим методом заключается в осаждении ионов Ca^{2+} в виде оксалата кальция, растворении полученного осадка в серной кислоте и титровании выделившейся щавелевой кислоты раствором перманганата калия.

При этом протекают следующие реакции:



Количество перманганата, израсходованного на титрование, эквивалентно количеству щавелевой кислоты, которое эквивалентно количеству кальция в исследуемой воде.

Кроме рассмотренных методов иодометрии и перманганатометрии, основанных на окислительно-восстановительных реакциях, широкое применение получили дихроматный, броматометрический и другие методы.

Для определения незначительных количеств веществ, близких к микроскопическим, методы весового и объемного анализа непригодны. В этих случаях применяют более чувствительные *физико-химические методы* количественного анализа, из которых существенное значение при анализе воды имеет колориметрический метод.

Колориметрический метод анализа основан на том, что исследуемый компонент переводят в окрашенное соединение, а затем измеряют интенсивность полученной окраски, сравнивая ее с окраской стандартных растворов известной концентрации.

Колориметрический метод исследования применим в тех случаях, когда существует строгая пропорциональность между окраской и концентрацией раствора и когда окрашенное вещество образует истинный раствор, устойчивый в течение довольно продолжительного времени.

Для сравнения окрасок применяют главным образом три метода:

- цветовой шкалы;
- уравнивания окраски;
- фотоколориметрический.

В методе цветовой шкалы окраску исследуемого раствора сравнивают с окраской стандартных растворов, приготовленных тем же способом.

Исследуемый раствор и стандартные растворы наливают в пробирки одинакового размера с плоским дном. Концентрация исследуемого раствора равна концентрации того стандартного раствора, с которым совпадает его окраска.

Этим методом определяют содержание азота аммиака в воде при помощи реактива Несслера, дающего с аммиаком желтую окраску.

Прежде всего готовят шкалу стандартных растворов, содержащих различные количества азота аммиака, по следующей схеме:

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Содержание азота аммиака, мг/л	0,01	0,025	0,05	0,075	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1

Окраска растворов в приведенной шкале изменяется от светло-желтой до бурой. Допустим, что окраска исследуемого раствора темнее окраски раствора пятой пробирки, но светлее шестой. Можно принять, что количество азота аммиака в исследуемом растворе 0,15 мг/л. Этой точности для многих исследований бывает вполне достаточно.

Для более точного определения количества азота аммиака готовят дополнительно более подробную шкалу стандартных растворов в промежутке между пятой и шестой пробирками с содержанием азота аммиака 0,12; 0,14; 0,16; 0,18 мг/л, с которой сравнивают окраску исследуемого раствора.

В некоторых случаях стандартные растворы для шкалы готовят в запаянных ампулах и пользуются такой шкалой длительное время. Постоянную шкалу стандартов можно приготовить из растворов различных солей, имитирующих различную окраску.

При колориметрическом определении рН с помощью одноцветных нитрофенольных индикаторов (метод можно использовать для анализа в полевых условиях) пользуются постоянной стандартной шкалой, приготовленной из разной концентрации растворов соды, окрашенных этими индикаторами в желтый цвет различной интенсивности.

Для определения рН к исследуемому раствору приливают определенное количество нитрофенольного индикатора и полученную желтую окраску сравнивают с окраской эталонов.

Разновидностью метода цветовой шкалы является колориметрическое титрование. Методом колориметрического титрования определяют содержание железа (III) в воде. Определение проводят в фарфоровых чашках. Реактивом на ион служит роданид калия, с которым железо (III) образует интенсивно-красную окраску.

В одну чашку наливают 25 мл исследуемой воды и определенное количество раствора роданида калия, во вторую — 25 мл дистиллированной воды, такое же количество раствора роданида калия и осторожно по каплям приливают стандартный раствор соли железа (III) (чаще всего с концентрацией ионов Fe^{3+} 0,01 мг/мл) до получения окраски, по интенсивности равной окраске исследуемого раствора.

При окончательном сравнении окраски в исследуемый раствор приливают небольшое количество дистиллированной воды с таким расчетом, чтобы сравниваемые объемы были равными.

При некоторых колориметрических определениях применение метода цветовой шкалы оказывается затруднительным. Тогда пользуются методом уравнивания окраски. Окраску исследуемого раствора сравнивают с окраской стандартного раствора в специальных колориметрических цилиндрах с краниками, расположенными на высоте 2 см от плоских шлифованных доньев.

Высоту столба стандартного раствора подбирают таким образом, чтобы окраски обоих столбов жидкостей при рассмотрении их сверху были равны. В этом случае произведение концентрации раствора на высоту его столба есть величина постоянная.

Отсюда общая формула для расчета концентрации исследуемого раствора следующая:

$$C_x = \frac{Ch}{h_x},$$

где h_x — высота столба исследуемого раствора;

C, h — концентрация и высота столба стандартного раствора.

Цилиндры для колориметрирования используют и при определении цветности воды. *Цветность воды* обуславливается наличием в ней различных органических окрашенных веществ.

Стандартный раствор готовят растворением определенного количества дихромата калия и сульфата кобальта. Для определения цветности в один цилиндр наливают 100 мл исследуемой воды, во второй — стандартный раствор цветности. Чаще всего применяют стандартный раствор, имеющий 100 град. цветности, т. е. раствор, в литре которого растворено 17,5 мг $K_2Cr_2O_7$ и 400 мг $CaSO_4 \cdot 7H_2O$.

При применении стандартного раствора, имеющего 100 град. цветности, цветность исследуемой воды будет равна высоте столба стандартного раствора.

Для колориметрических определений применяют приборы — колориметры и фотоколориметры. Фотоколориметрические методы широко применяют для определения азота аммиака, нитритов, нитратов, для определения железа, марганца и т. д. Эти определения принципиально не отличаются от описанных выше.

1.2. НОРМЫ ПОГРЕШНОСТИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СОСТАВА И СВОЙСТВ ВОД НА УРОВНЕ НОРМАТИВОВ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Нормы погрешности измерений (на уровне норматива качества воды) обобщенных показателей состава питьевой воды, органических и неорганических веществ, а также веществ, поступающих в воду и образующихся в процессе ее обработки, приведены в табл. 1.2. Нормы погрешности измерений (на уровне нормативов качества воды) концентраций химических веществ, которые могут присутствовать в питьевой воде (за исключением указанных в табл. 1.2.), приведены в табл. 1.3.

Нормы погрешности измерений (на уровне нормативов качества воды) водородного показателя, жесткости и цветности питьевых, природных и сточных вод, а также неорганических и органических веществ и других обобщенных показателей природных и сточных вод приведены в табл. 1.4.

Нормы погрешности измерений (на уровне нормативов качества воды) показателей состава и свойств природных и сточных вод (за исключением представленных в табл. 1.3) приведены в табл. 1.5.

Таблица 1.2

Наименование показателя	Норматив качества воды, не более	Нормы погрешности $\pm\delta_n$, %
Обобщённые показатели		
Общая минерализация (сухой остаток), мг/дм ³	1000	10
Окисляемость перманганатная, мг/дм ³	5,0	30
Нефтепродукты (суммарные), мг/дм ³	0,1	50
Анионоактивные поверхностно- активные вещества (ПАВ), мг/дм ³	0,5	30
Фенольный индекс, мг/дм ³	0,25	20
Неорганические вещества		
Алюминий, мг/дм ³	0,5	30
Барий, мг/дм ³	0,1	30
Бериллий, мг/дм ³	0,0002	50
Бромиды, мг/дм ³	0,2	40
Бор (суммарно), мг/дм ³	0,5	50
Железо (суммарно), мг/дм ³	0,3	25
Кадмий (суммарно), мг/дм ³	0,001	30
Марганец (суммарно), мг/дм ³	0,1	25
Медь (суммарно), мг/дм ³	1,0	25
Молибден (суммарно), мг/дм ³	0,25	25
Мышьяк (суммарно), мг/дм ³	0,05	30
Никель (суммарно), мг/дм ³	0,1	25
Нитраты, мг/дм ³	45	15
Нитриты, мг/дм ³	3,0	25
Перхлораты, мг/дм ³	5,0	40
Ртуть (суммарно), мг/дм ³	0,0005	50
Свинец (суммарно), мг/дм ³	0,03	30
Селен (суммарно), мг/дм ³	0,01	25
Стронций, мг/дм ³	7,0	25
Сульфаты, мг/дм ³	500	10
Фториды, мг/дм ³	1,2-1,5	15
Хлораты, мг/дм ³	20	40
Хлориды, мг/дм ³	350	15
Хлориты, мг/дм ³	0,2	40
Хром (шестивалентный), мг/дм ³	0,05	30
Цианиды, мг/дм ³	0,035	50
Цинк, мг/дм ³	5,0	20

Органические вещества		
γ-ГХЦГ (линдан), мг/дм ³	0,002	50
ДДТ (сумма изомеров), мг/дм ³	0,002	40
2,4-Д, мг/дм ³	0,03	40
Четырёххлористый углерод, мг/дм ³	0,006	40
Бензол, мг/дм ³	0,01	50
Бенз(а)пирен, мг/дм ³	0,000005	70
Вещества, поступающие в воду и образующиеся в воде в процессе обработки		
Хлор остаточный свободный, мг/дм ³	0,3-0,5	30
Хлор остаточный связанный, мг/дм ³	0,8-1,2	25
Хлороформ, мг/дм ³	0,2	30
Озон остаточный, мг/дм ³	0,3	30
Формальдегид, мг/дм ³	0,05	25
Полиакриламид, мг/дм ³	2,0	20
Кремнекислота (по кремнию), мг/дм ³	10	20
Полифосфаты (по фосфат-иону), мг/дм ³	3,5	30
Органолептические показатели		
Мутность (единица мутности по формазону), ЕМФ	2,6	20
То же по каолину, мг/дм ³		
Показатель радиационной безопасности		
Общая α-радиоактивность, Бк/дм ³	0,1	50
Общая β-радиоактивность, Бк/дм ³	1,0	50

Таблица 1.3

Норматив качества воды, мг/дм ³	Нормы погрешности, ±δ _н , %
До 0,000005	80
От 0,000005 до 0,00001 включ.	70
Св. 0,00001 » 0,0001 »	60
» 0,0001 » 0,001 »	50
» 0,001 » 0,01 »	40
» 0,01 » 0,1 »	30
» 0,1 » 1 »	25
» 1 » 10 »	20
» 10	15

Таблица 1.4

Наименование показателя	Норматив качества воды	Нормы погрешности $\pm\delta_n$, %
Питьевая, природная и сточная вода		
Водородный показатель, ед. рН*	От 1 до 10 включ.	0,2
Общая жёсткость, моль/дм ³ **	Св. 2	15
Цветность, град.	От 1 до 10 включ.	50
	От 10 до 50 включ.	20
	Свыше 50	10
Природная и сточная вода		
Азот (суммарно), фосфор (суммарно), нефтепродукты (суммарно), жиры, смолы, масла, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), мг/дм ³	От 0,01 до 0,1 включ. Св. 0,1 » 1,0 »	60 50
Биохимическое потребление кислорода (БПК), перманганатная и бихроматная окисляемость (химическая потребность кислорода, ХПК), мгО ₂ /дм ³	» 1,0 » 100 »	40
	» 100	30

*Данные приведены в абсолютной форме.

** В Российской Федерации — °Ж (градус жесткости) по ГОСТ Р 52029—2003.

Таблица 1.5

Норматив качества воды, мг/дм ³	Нормы погрешности $\pm\delta_n$, %
До 0,00001	80
От 0,00001 до 0,0001 включ.	70
Св. 0,0001 » 0,001 »	60
» 0,001 » 0,01 »	50
» 0,01 » 0,1 »	40
» 0,1 » 1 »	35
» 1 » 10 »	30
» 10 » 100 »	25
» 100 » 500 »	20
» 500 » 1000 »	15

Нормы погрешности измерений показателя состава и свойств вод, за исключением водородного показателя, общей жесткости и цветности, приведенных в табл. 1.4, для больших и меньших значений нормативов качества вод (НКВ) приведены в табл. 1.6.

Значения показателя, доли НКВ	Нормы погрешности измерений*
От 0,01 до 0,05 включ.	$2 \delta_n$
Св. 0,05 » 0,1 »	$1,5 \delta_n$
» 0,1 » 0,5 »	$1,2 \delta_n$
» 0,5 » 5 »	δ_n
» 5	$0,7 \delta_n$

*Значения δ_n приведены в табл. 1.2 — 1.5 для соответствующих типов вод.

1.3. ОТБОР ПРОБ

Программа отбора проб должна быть составлена в соответствии с целью последующего определения химического состава и физических свойств воды и предусматривать:

- перечень определяемых компонентов;
- требования к месту отбора проб;
- периодичность и частоту отбора проб, а также, при необходимости, статистическую обработку данных по отбору проб с целью выявления оптимальных величин периодичности и частоты отбора проб.

Место, периодичность и частоту отбора проб устанавливают в соответствии требованиями ГОСТ 2761—84, ГОСТ 17.1.3.07—82*, ГОСТ 17.1.3.08—82 и 17.1.5.02—80.

В программе отбора проб время и частоту отбора проб определяют после проведения тщательной предварительной работы, в ходе которой полученные данные статистически обрабатываются. Если в точке отбора проб качество воды нестабильно и подвержено случайным или систематическим изменениям, полученные значения статистических параметров, таких как среднеарифметическое значение, среднеквадратичное отклонение и максимумы, являются лишь оценками реальных параметров, от которых они, как правило, отличаются.

В случае, когда изменения носят чисто случайный характер, расхождения между этими оценками и реальными значениями могут быть вычислены статистическими методами, причём эти расхождения, как правило, уменьшаются с увеличением числа отобранных проб. После установления частоты отбора проб полученные данные должны периодически пересматриваться с целью внесения необходимых изменений.

При расчете ошибки, возникающей при отборе проб, необходимо учитывать:

- *Доверительный интервал.* На практике доверительный интервал L для среднеарифметического значения n результатов определяют при данном доверительном уровне интервала, в котором располагается истинное (реальное) среднеарифметическое значение.

- *Доверительный уровень.* Доверительный уровень есть вероятность, при которой реальное среднеарифметическое значение входит в вычисленный доверительный интервал L . Доверительный интервал на доверительном уровне 95%-ного среднего значения x некоторой концентрации, определенный из пробы, для которой получено n результатов, означает, что в 95 случаях из 100 интервал содержит реальное значение x .

В том случае, если отобрано большее число проб, частота случаев, при которых интервал будет включать x , приблизится к 95%.

Для некоторого числа результатов n оценка реального среднеарифметического значения x и среднеквадратичного отклонения σ составит среднеарифметические \bar{x} и s .

s определяется по следующей формуле:

$$s = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} = \frac{1}{n - 1} \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2,$$

где x_i представляет собой отдельные значения.

Если n увеличивается, то s мало отличается от истинного значения σ , и доверительный интервал $x = \pm K/n$, где K , в соответствии с принятым доверительным уравнением, следующий:

Доверительный уровень, %	99	98	95	90	80	68	50
K	2,58	2,33	1,96	1,64	1,28	1,00	0,67

Для оценки среднеарифметического значения x при нормальном распределении с данным доверительным интервалом L на выбранном доверительном уровне необходимое число проб составляет $(2K\sigma/L)^2$. Это верно только в том случае, если известно значение σ . Большее число проб необходимо, если известна только одна оценка s , несмотря на то что разница по сравнению с числом проб, полученным при использовании значения K , невелика, если s базируется на относительно большом числе проб.

Случайные изменения, как правило, распределяются по закону нормального распределения или по закону логарифмического нор-

Конец ознакомительного фрагмента.

Приобрести книгу можно

в интернет-магазине

«Электронный универс»

e-Univers.ru