
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СТАНДАРТ
РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р
XXXXX-XXXX

ГРУНТЫ

Методы лабораторного определения степени засоленности

Издание официальное

Первая редакция

Москва
Стандартинформ
XXXX

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Научно-исследовательским проектно-исследовательским и конструкторско-технологическим институтом оснований и подземных сооружений (НИИОСП) им. Н.М. Герсеванова – институтом Открытого акционерного общества «Научно-исследовательский центр «Строительство» (АО «НИЦ «Строительство»).

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 465 «Строительство»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от XX XXXX г. №

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе "Национальные стандарты", а официальный текст изменений и поправок - в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования - на официальном сайте федерального органа исполнительной власти в сфере стандартизации в сети Интернет (www.gost.ru)

© Стандартиформ, XXXX

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведён, тиражирован и распространён в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

- 1 Область применения
- 2 Нормативные ссылки
- 3 Термины и определения
- 4 Общие положения
- 5 Требования к квалификации оператора
- 6 Требования к условиям проведения анализа
- 7 Методы определения степени засоленности
- 8 Контроль точности результатов измерений

Приложение А (рекомендуемое) Способ очистки фильтров из фильтровальной бумаги от минеральных примесей

Приложение Б (справочное) Определение константы кондуктометрической ячейки (датчика)

Приложение В (справочное) Формулы для расчета нормативов контроля погрешности результатов количественного химического анализа.

ГРУНТЫ

Метод лабораторного определения степени засоленности

Soils. Standard Test Method for Degree of Salinity Content

Дата введения

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на определение степени засоленности глинистых, песчаных и крупнообломочных грунтов (в части их заполнителя) для целей инженерно-геологических изысканий и устанавливает методы определения массовой доли легкорастворимых и среднерастворимых солей в них для оценки степени засоленности.

Степень засоленности по ГОСТ 25100 – это содержание легкорастворимых и среднерастворимых солей в процентах от массы абсолютно сухого грунта. К легкорастворимым солям в грунте относятся хлориды натрия, калия, кальция и магния, бикарбонаты натрия, кальция и магния, карбонат натрия, сульфаты магния и натрия. К среднерастворимым солям относятся гипс и ангидрит.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 25100–2019 Грунты. Классификация

ГОСТ 12071–2014 Грунты. Отбор, упаковка, транспортирование и хранение образцов

ГОСТ 30416–2012 Грунты. Лабораторные испытания. Общие положения

ГОСТ 5180–2015 Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик

ГОСТ 1277-75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118-77 (СТ СЭВ 4276-83) Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3309-84 Часы настольные и настенные балансовые механические. Общие технические условия

ГОСТ 3760-79 (СТ СЭВ 3858-82) Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

условия

ГОСТ 3956-76 Силикагель технический. Технические условия

ГОСТ 4108-72 (СТ СЭВ 3859-82) Барий хлорид 2-водный. Технические условия

ГОСТ 4220-75 Калий двухромовокислый. Технические условия

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4568-95 Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 6709-72 (2017) Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые.

Технические условия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 17227-71 рН-метрия. Таблетки для приготовления рабочих буферных растворов

ГОСТ OIML R 76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 24363-80 ГОСТ 24363-80 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 29224-91 (ИСО 386-77) Посуда лабораторная стеклянная. Термометры жидкостные стеклянные лабораторные. Принципы устройства, конструирования и применения

ГОСТ 6613-86 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия

ГОСТ 20292-74 (СТ СЭВ 1247-78, СТ СЭВ 4020-83) Приборы мерные лабораторные стеклянные. Бюретки, пипетки. Технические условия

ГОСТ 4530-76 Кальций углекислый. Технические условия

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

Примечание - При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных документов в информационной системе общего пользования - на официальном сайте федерального органа исполнительной власти в сфере стандартизации в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю "Национальные стандарты", который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя "Национальные стандарты" за текущий год. Если заменен ссылочный документ, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого документа с учетом всех внесенных в данную версию изменений. 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 документа 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. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями ГОСТ 25100, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 аликвотная часть (аликвота): Кратная часть объема исследуемого раствора.

3.2 постоянная масса: Масса (навески, пробы), которая при последовательных взвешиваниях после сушки (прокаливания) с интервалом не менее 1 часа, различается не более, чем на 0,1%.

Примечание – Во многих случаях постоянная масса может быть достигнута после выдерживания образца, в течение заранее установленного периода его нахождения в сушильном шкафу при температуре (110 ± 5) °C или (80 ± 5) °C (в зависимости от содержания сульфата кальция в грунте). Испытательные лаборатории могут установить время, необходимое для достижения постоянной массы образцов определенных типов и объемов, в зависимости от производительности используемого сушильного шкафа.

3.3 «холостой» опыт: Проведение испытаний при отсутствии исследуемого материала с применением тех же реактивов и соблюдением всех условий анализа. На основании опыта в результат анализа вносят необходимые поправки.

4 Общие положения

4.1 Общие требования к исследованиям грунтов для целей инженерно-геологических изысканий – по ГОСТ 30416.

Методы и требование к отбору хранению и транспортировке грунтов - по ГОСТ 12071.

Классификационные показатели грунтов – по ГОСТ 25100.

Определение гигроскопической влажности – по ГОСТ 5180.

4.2 Содержание легкорастворимых солей определяется с помощью водной вытяжки из грунтов, содержание среднерастворимых солей – солянокислой вытяжки из грунтов.

4.3 Водные и солянокислые вытяжки из грунтов выполняются для средней пробы грунта в абсолютно сухом состоянии.

Масса средней пробы грунта должна быть не менее 100 г.

4.4 Для проведения испытания необходимо пробу грунта в воздушно-сухом состоянии подготовить путём растирания в фарфоровой ступке фарфоровым пестиком до размера агрегатов 1,0 мм для приготовления водной вытяжки и 0,25 мм для приготовления солянокислой вытяжки.

4.5 Погрешность взвешивания проб должна быть не более 0,1 г на технических весах и 0,001 г – на аналитических весах.

4.6 За результат анализа принимают результат единичного определения.

4.7 Результат определения степени засоленности выражают в процентах с округлением до трех значащих цифр.

5 Требования к квалификации операторов

К выполнению испытаний допускаются специалисты с профильным высшим или средним специальным образованием, имеющие опыт работы в химической лаборатории.

6 Требования к условиям проведения измерений

6.1 Измерения объемов воды и растворов проводят при температуре окружающей среды от 15°C до 25°C.

6.2 Допускается готовить растворы других номинальных объемов при условии

соблюдения соотношений между объемами растворов и аликвот или массами навесок реагентов, регламентированных в настоящем стандарте.

6.3 Растворы хранят в стеклянной посуде с притертыми пробками или навинчивающимися крышками или в полиэтиленовых флаконах с навинчивающимися крышками при температуре 15-25 С, если условия хранения не оговорены отдельно.

6.4 При проведении арбитражных испытаний и в спорных случаях рекомендуется применять мерную посуду 1-го класса точности.

6.5 Анализ водной вытяжки из проб грунтов должен выполняться в день их приготовления.

6.6 К анализу водной вытяжки приступают только по окончании всей фильтрации. Допускается при медленной фильтрации определение щелочности (карбонатов и бикарбонатов) и хлоридов проводить, не дожидаясь конца фильтрации. Допускается определение в суспензии до фильтрования удельной электрической проводимости.

6.7 При подготовке и проведении измерений необходимо соблюдать условия, установленные в руководствах по эксплуатации или в паспортах средств измерений и испытательного и вспомогательного оборудования.

6.8 Применяемые средства измерений должны быть:

- внесены в реестр государственной системы обеспечения единства измерений Российской Федерации и (или) разрешены для применения на территории Российской Федерации;

- поверены или калиброваны.

6.9 Применяемое испытательное оборудование должно быть аттестовано в соответствии с ГОСТ Р 8.568.

6.10 Допускается применение других неуказанных в настоящем стандарте аналогичных по метрологическим характеристикам средств измерений и испытательного и вспомогательного оборудования отечественного и импортного производства.

6.11 Допускается количественное определение содержания водорастворимых и кислоторастворимых анионов и катионов другими неуказанными в настоящем стандарте аттестованными МВИ (пламенной атомно-абсорбционной

спектрометрией, атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой, капиллярным электрофорезом и др.) в соответствии с действующей нормативно-технической документацией, допущенной для применения на территории Российской Федерации [1, 2, 3].

7 Методы определения степени засоленности

7.1 Определение степени засоленности кондуктометрическим методом

Настоящий метод распространяется на глинистые, песчаные, крупнообломочные (в части их заполнителя) и органоминеральные грунты и устанавливает кондуктометрический метод определения общей засоленности при хлоридном типе их засоления.

Сущность метода заключается в измерении удельной электрической проводимости водной вытяжки из грунтов с помощью кондуктометра.

Метод дает относительное представление об общем количестве водорастворимых солей в водной вытяжке из грунтов.

7.1.1 Аппаратура и реактивы

Кондуктометр с диапазоном измерений от 0,01 до 20 мСм и погрешностью измерений не более 5%.

Термометр лабораторный с диапазоном измерений от 0 до 55 °С, с ценой деления 0,5 °С по ГОСТ 29224.

Весы лабораторные 2-го класса точности и 4-го класса точности.

Мерная лабораторная посуда не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 1770 (цилиндры, мензурки).

Секундомер по действующей нормативной документации или часы по ГОСТ 3309.

Шкаф сушильный с терморегулятором по ГОСТ 14919.

Стеклянная посуда по ГОСТ 25336 (стаканы, колбы конические, воронки конические, эксикаторы и др.).

Бумага фильтровальная марки Ф по ГОСТ 12026.

Калий хлористый по ГОСТ 4234.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

7.1.2. Подготовка к анализу

7.1.2.1 Приготовление водной вытяжки из грунтов

Пробу грунта, отобранную по ГОСТ 12071, высушивают, растирают и просеивают через сито 1 мм. Согласно ГОСТ 5180 определяют гигроскопическую влажность высушиванием до постоянной массы. Навеску абсолютно сухого грунта или соответствующее количество воздушно-сухого грунта с учетом гигроскопической влажности взвешивают на технических весах с точностью до 0,1 г, помещают в коническую колбу и заливают пятикратным количеством дистиллированной воды (в соотношении 1:5) с использованием мерного цилиндра не ниже 2-го класса точности. Для грунта с содержанием органического вещества более 50% или при наличии в грунте большого количества сульфатов количество дистиллированной воды увеличивают до соотношения 1:10. Массу навески выбирают исходя из количества определяемых показателей. Колбу закрывают резиновой пробкой и перемешивают в течение 3-5 мин., после чего суспензию фильтруют через сухой складчатый бумажный фильтр (обычно двойной) в колбу-приемник. Для грунта с содержанием органического вещества более 50% или при наличии в грунте большого количества сульфата кальция (гипса или ангидрита) суспензию оставляют стоять в течение 24 ч, а потом фильтруют. Фильтр помещают в воронку так, чтобы он лежал на 0,5-1 см ниже края воронки. Перед тем, как вылить суспензию на фильтр, содержимое колбы взбалтывают, чтобы взмутить навеску и перенести на фильтр по возможности весь грунт. Мутные фильтраты возвращают на фильтр до тех пор, пока они не станут прозрачными. По окончании фильтрования фильтраты перемешивают и используют для анализа.

Для снижения вероятности внесения посторонних примесей фильтры из фильтровальной бумаги рекомендуется подготовить обработкой 1% раствором HCl (Приложение А).

7.1.2.2 Приготовление раствора хлористого калия молярной концентрации $C(KCl)=0,01$ моль/дм³.

Навеску 0,746 г хлористого калия, прокаленного до постоянной массы при температуре 500 °С, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем раствора до метки.

7.1.2.3 Определение константы кондуктометрической ячейки (датчика)

Константу кондуктометрической ячейки (датчика) определяют в соответствии с инструкцией по эксплуатации кондуктометра или по Приложению Б.

7.1.3 Проведение анализа

В фильтрат водной вытяжки, приготовленный по п. 7.1.2.1 или суспензию (т.е. до проведения фильтрования) погружают датчик кондуктометра и измеряют электрическую проводимость. После каждого измерения датчик тщательно промывают водой и промокают фильтровальной бумагой. Если прибор не имеет температурного компенсатора, измеряют температуру вытяжек, находящихся в тех же условиях.

7.1.4 Результаты определений записывают в журнал.

7.1.5 Обработка результатов.

Удельную электрическую проводимость анализируемой вытяжки (X) в мСм/см вычисляют по формуле

$$X = a \cdot C \cdot K,$$

где a - измеренная электрическая проводимость вытяжки, мСм;

C - константа кондуктометрической ячейки (датчика), см⁻¹;

K - коэффициент температурной поправки.

Для увеличения степени достоверности получаемого результата рекомендуется суспензию выдерживать в закрытой колбе (емкости) в течение 24 ч., а только затем проводить измерение.

7.2. Определение степени засоленности по величине сухого остатка гравиметрическим методом

Настоящий метод распространяется на глинистые, песчаные и крупнообломочные грунты (в части их заполнителя) с низким содержанием органического вещества и известным типом засоления и устанавливает гравиметрический метод определения степени засоленности по величине сухого остатка.

Метод не распространяется на органоминеральные грунты.

Метод не позволяет определить тип засоления, только общую величину степени засоленности.

Сущность метода заключается в измерении сухого остатка водной вытяжки из грунтов с помощью выпаривания.

Метод дает относительное представление об общем количестве водорастворимых солей в водной вытяжке из грунтов, поскольку в раствор переходят и минеральные и органические соединения.

Метод не применим при получении темноокрашенных и мутных вытяжек.

7.2.1 Аппаратура и реактивы

Шкаф сушильный с терморегулятором по ГОСТ 14919.

Баня водяная.

Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770.

Пипетки мерные 2-го класса по ГОСТ 20292.

Чашка фарфоровая выпарительная 50-100 см³ по ГОСТ 9147.

Эксикаторы по ГОСТ 25336.

Натрий углекислый безводный.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

7.2.2. Подготовка к анализу

7.2.2.1 Приготовление точного раствора натрия углекислого

Натрий углекислый Na_2CO_3 , х.ч., точный раствор, готовят следующим образом: навеску 10 г безводной соды (высушенной при 200 °С до постоянной массы и отвешенной на аналитических весах) растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³.

1 см³ раствора содержит 10 мг соды.

7.2.2.2 Приготовление водной вытяжки

Для анализа используют фильтраты водных вытяжек, приготовленных по п.

7.1.2.1

7.2.3 Проведение анализа

7.2.3.1 Определение сухого остатка без добавления соды

Фильтрат, в количестве 5-50 см³ выпаривают в предварительно высушенной до постоянной массы фарфоровой чашке. Выпариваемый фильтрат должен занимать не больше ½ объема чашка. При работе с вытяжкой из незасоленных грунтов объем пробы увеличивают до 100 см³ и больше. Если взятую пробу нельзя выпарить за один прием, выпаривание проводят по частям. Выпаривание ведут на водяной бане с дистиллированной водой. Затем чашку с сухим остатком вытирают снаружи сухим полотенцем, помещают в термостат или сушильный шкаф при температуре (110±5) °С и сушат до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Результаты определений записывают в журнал.

Обработка результатов:

Сухой остаток (S), %, вычисляют по формуле

$$S = \frac{a \cdot v \cdot 100}{V} ,$$

$$V_{пр} \cdot \rho$$

где:

a – вес сухого остатка, г

v – объём всей вытяжки, см³

$V_{пр}$ – объём вытяжки, взятой на анализ, см³

ρ – навеска абсолютно сухого грунта, г

Данный метод определения сухого остатка дает несколько завышенные результаты вследствие гидролиза и гигроскопичности хлоридов магния и кальция и трудной отдачи кристаллизационной воды сульфатами кальция и магния. Эти недостатки устраняют прибавлением к выпариваемой воде химически чистого карбоната натрия. При этом хлориды, сульфаты кальция и магния переходят в безводные карбонаты, а из натриевых солей лишь сульфат натрия обладает кристаллизационной водой, но ее полностью удаляют высушиванием сухого остатка при 150-180 °С.

7.2.3.2 Определение сухого остатка с добавлением соды (при большом содержании в грунте хлоридов и сульфатов).

В фарфоровую чашку, высушенную до постоянной массы при 150 °С, вносят точный 1% раствор углекислого натрия с таким расчетом, чтобы масса прибавленной соды примерно в два раза превышала массу предполагаемого сухого остатка и приливают взятый для определения сухого остатка объем фильтрата водной вытяжки. Раствор хорошо перемешивают стеклянной палочкой. Палочку обмывают дистиллированной водой, собирая воду в чашку с осадком. Чашку с выпаренным с содой сухим остатком помещают в холодный термостат и затем поднимают температуру до 150 °С. Выпаренный с содой сухой остаток высушивают до постоянной массы при 150 °С.

Разность в массе между чашкой с сухим остатком и первоначальной массой чашки и соды (1 см³ раствора соды содержит 10 мг Na_2CO_3) дает значение сухого остатка во взятом объеме фильтрата водной вытяжки.

7.3 Определение степени засоленности по величине прокаленного остатка гравиметрическим методом

Настоящий метод распространяется на глинистые, песчаные, крупнообломочные (в части их заполнителя) и органоминеральные грунты с известным типом засоления и устанавливает гравиметрический метод определения степени засоленности по величине прокаленного остатка.

Метод не позволяет определить тип засоления, только общую величину степени засоленности.

Сущность метода заключается в измерении прокаленного остатка водной вытяжки из грунтов с помощью выпаривания и прокаливания.

Метод дает относительное представление об общем количестве водорастворимых солей в водной вытяжке из грунтов, поскольку в процессе прокаливания сухого остатка происходит значительное изменение выделяющихся из раствора солей.

Метод применим для анализа темноокрашенных и мутных вытяжек.

7.3.1 Аппаратура и реактивы

То же, что и в п. 7.2.1 с добавлением

Муфельная лабораторная электропечь или печь аналогичного типа с температурой нагрева до (1000 ± 25) °С.

Беззольный фильтр «белая лента» диаметром 7 см.

7.3.2 Проведение анализа

Высушенный до постоянной массы и взвешенный сухой остаток, определенный по п. 7.2.3.1, прокаливают в той же чашке в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 10-15 мин с момента достижения указанной температуры. Если за это время остаток не побелеет, чашку охлаждают и смачивают ее содержимое несколькими каплями дистиллированной воды. Подсушивают остаток на водяной бане и снова ставят в муфельную печь еще на 10-15 минут, отсчитываемых с момента достижения печью температуры 600 °С. Если и в этот раз остаток не побелеет, то его растворяют в воде, частицы угля отфильтровывают через беззольный фильтр «белая лента» диаметром 7 см, выпаривают фильтрат в этой же чашке на водяной бане досуха, озоляют в ней фильтр с углем и повторяют прокаливание.

В случае темноокрашенной вытяжки рекомендуется брать как можно меньший объем этой вытяжки.

После полного сгорания органических веществ чашку с остатком охлаждают в эксикаторе, взвешивают и по достижении постоянной массы, вычисляют процентное содержание легкорастворимых минеральных солей.

7.3.3 Обработка результатов

Сухой остаток (S), %, вычисляют по формуле тем же способом, как и в п. 7.2.3.1.

7.4 Определение степени засоленности по сумме концентраций легкорастворимых солей

Настоящий метод распространяется на глинистые, песчаные, крупнообломочные (в части их заполнителя) и органоминеральные грунты и устанавливает метод определения степени засоленности вычислением суммы процентного содержания главных ионов (общей минерализации).

Метод позволяет определить общую величину степени засоленности и тип засоления.

Сущность метода заключается в измерении процентного содержания главных ионов и суммирования полученных значений.

Метод дает наиболее полное представление о содержании легкорастворимых солей в водной вытяжке из грунтов.

Общую минерализацию вытяжки можно представить как сумму содержания ионов $\Sigma(\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+)$.

Если содержание прочих ионов (Fe^{2+} , NO_3^- и др.) превышает 0,1 мг на 100 г грунта, эти ионы также суммируют. Содержание Fe^{3+} и SiO_3^{2-} в большинстве вытяжек незначительно и при подсчете суммы ионов не принимается во внимание.

Рекомендуется вначале провести экспресс-определение степени засоленности, используя методы, изложенные в п. 7.1 (в случае хлоридного типа засоления) или пп. 7.2 и 7.3 (в случае любого типа засоления), и определение концентраций легкорастворимых солей проводить в слабозасоленных грунтах и выше.

Результат определения содержания иона выражают в мг-экв на 100 г абсолютно сухого грунта с округлением до двух значащих цифр, в процентах с округлением до трех значащих цифр и в эквивалент-процентах, которые вычисляют по формуле:

$$N = \frac{c \cdot 100}{\Sigma c} \%,$$

где:

c – содержание иона в мг-экв на 100 г абсолютно сухого грунта

Σc – сумма анионов и катионов в мг-экв на 100 г абсолютно сухого грунта.

7.4.1 Определение pH водной вытяжки (суспензии) потенциометрическим методом

7.4.1.1 Аппаратура и реактивы

pH-метр или иономер с погрешностью измерений не более 0,05 pH.

Электрод стеклянный для определения активности ионов водорода.

Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда по ГОСТ 17792 или аналогичный.

Или электрод комбинированный.

Калий хлористый по ГОСТ 4568.

7.4.1.2 Приготовление водной вытяжки

Для анализа используют фильтраты водных вытяжек, приготовленных по п.

7.1.2.1 или суспензии до фильтрования

7.4.1.3 Проведение анализа

Анализ проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации pH-метра.

7.4.2.4 Результаты определений записывают в журнал.

Значение pH снимают с точностью до 0,1 ед. pH.

Обязательным является регистрация в журнале и протоколе, какого объекта измерялся pH: фильтрата водной вытяжки или суспензии, поскольку результаты будут отличаться (обычно pH суспензии выше pH водной вытяжки).

Допускаемое абсолютное отклонение при доверительной вероятности $P = 0,95$ результатов двух повторных анализов от их среднего арифметического при выборочном контроле составляет 0,1 ед. pH.

7.4.2 Определение ионов карбоната и бикарбоната в водной вытяжке методом титрования

Сущность метода заключается в титровании раствором соляной кислоты в фильтрате водной вытяжке ионов карбоната до pH 8,3, бикарбоната - до pH 4,4. Конечную точку титрования устанавливают с помощью pH-метра или по изменению окраски индикаторов - фенолфталеина (pH 8,3) и метилового оранжевого (pH 4,4).

Для анализа темноокрашенных вытяжек титрование с использованием индикаторов не применяют.

7.4.2.1 Аппаратура и реактивы

pH-метр или иономер с погрешностью измерений не более 0,05 pH.

Электрод стеклянный для определения активности ионов водорода.

Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда по ГОСТ 17792 или аналогичный.

Блок автоматического титрования или аналогичный прибор.

Магнитная мешалка.

Вместо вышеперечисленных пунктов – станция для потенциометрического титрования с погрешностью измерений не более 0,05 pH.

Бюретки вместимостью 10-25 см³ 2-го класса точности по ГОСТ 20292.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1% или пипетки 2-го класса точности по ГОСТ 20292.

Стаканы химические вместимостью 100 см³ по ГОСТ 25336.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности по ГОСТ 17770.

Кислота соляная, стандарт-титр c (HCL) = 0,1 моль/дм³ (0,1 Н).

Фенолфталеин, индикатор по ГОСТ 5850, раствор с массовой долей 2% в этиловом спирте.

Метиловый оранжевый, индикатор по ГОСТ 10816 раствор с массовой долей 0,1%.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

7.4.2.2 Подготовка к анализу

7.4.2.2.1 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации c (HCL) = 0,1 моль/дм³ (0,1 Н).

Готовят из стандарт-титра.

7.4.2.2.2 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации c (HCL) = 0,02 моль/дм³ (0,02 Н)

Отбирают пипеткой 100 см³ раствора, приготовленного по п. 7.4.2.2.1, в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 мес.

7.4.2.2.3 Приготовление водной вытяжки

Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по п. 7.1.2.1.

7.4.2.3 Проведение анализа

Отбирают дозатором или пипеткой 20-100 см³ водной вытяжки в химический стакан и помещают стакан на магнитную мешалку. Заполняют бюретку раствором соляной кислоты концентрации 0,02 моль/дм³. В пробу вытяжки погружают электродную пару и кончик дозирующей трубки бюретки. На блоке автоматического титрования задают значение pH конечной точки титрования,

равное 8,3. Включают магнитную мешалку, рН-метр и блок автоматического титрования. Когда показания рН-метра установятся, открывают кран бюретки, титруют пробу до рН 8,3 и регистрируют расход кислоты. Если рН вытяжки ниже 8,3, то отмечают, что карбонатов нет, и определяют только бикарбонаты. Задают на блоке автоматического титрования значение рН конечной точки титрования, равное 4,4, и продолжают титрование. По окончании титрования регистрируют расход кислоты по бюретке.

При отсутствии блока автоматического титрования пробы титруют вручную. Значение рН контролируют с помощью рН-метра или визуально по индикаторам. При использовании индикаторов сначала к пробе прибавляют 1-2 капли 2%-ного раствора фенолфталеина и, если раствор приобретает малиновую окраску, титруют до ее исчезновения (рН 8,3). Затем прибавляют 1-3 капли 0,1%-ного раствора метилового оранжевого и титруют раствор до перехода окраски от желтой к оранжевой (рН 4,4). Если вытяжка не дает окрашивания с фенолфталеином, это указывает на отсутствие карбонатов. В этом случае титруют только бикарбонаты, прибавив метиловый оранжевый.

7.4.2.4 Результаты определений записывают в журнал

7.4.2.5 Обработка результатов

Содержание иона карбоната CO_3^{2-} (свободная щелочность), мг-экв на 100 г абсолютно сухого грунта, вычисляют по формуле:

$$CO_3^{2-} = \frac{a \cdot n \cdot v \cdot 100}{V_{пр} \cdot p},$$

где:

2 – коэффициент, учитывающий, что при рН 8,3, карбонат ион оттитрован наполовину

a – объём раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование пробы до рН 8,3, см³

n – нормальность раствора соляной кислоты

v – объём всей водной вытяжки, см³

$V_{пр}$ – объём вытяжки, взятой на титрование, см³

p – навеска абсолютно сухой породы, г

Содержание иона карбоната CO_3^{2-} (общая щелочность), %, вычисляют по формуле:

$$CO_3^{2-} = CO_3^{2-} \cdot 0,030$$

Содержание иона бикарбоната HCO_3^- (общая щелочность), мг-экв на 100 г абсолютно сухого грунта, вычисляют по формуле:

$$\text{HCO}_3^- = \frac{(a_1 - a) \cdot n \cdot v \cdot 100}{V_{\text{пр}} \cdot \rho}$$

где:

a – объём раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование пробы до pH 8,3, см³

a_1 – объём раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование пробы от pH 8,3 (или ниже, если отсутствует карбонат-ион) до pH 4,4, см³

n – нормальность раствора соляной кислоты

v – объём всей водной вытяжки, см³

$V_{\text{пр}}$ – объём вытяжки, взятой на титрование, см³

ρ – навеска абсолютно сухой породы, г

Содержание иона бикарбоната HCO_3^- (общая щелочность), %, вычисляют по формуле:

$$\text{HCO}_3^- = \text{HCO}_3^- \cdot 0,061 \quad .$$

7.4.3 Определение иона хлорида в водной вытяжке аргентометрическим методом по Морю

Сущность метода заключается в титровании иона хлорида в водной вытяжке раствором азотнокислого серебра, образующим с ионом хлорида труднорастворимое соединение. Для установления конечной точки титрования в раствор добавляют хромат калия, образующий с избытком серебра осадок, вызывающий переход окраски раствора от желтой к красно-бурой.

7.4.3.1 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные 2-го класса точности и 4-го класса точности.

Бюретка вместимостью 10 см³ 2-го класса точности по ГОСТ 20292.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1% или пипетки 2-го класса точности по ГОСТ 20292.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности по ГОСТ 1770.

Колбы конические по ГОСТ 25336.

Калий хромовокислый по ГОСТ 4459, х.ч. или ч.д.а., раствор с массовой долей 10%.

Калий хлористый по ГОСТ 4234, х.ч. или стандарт-титр, $c(\text{KCl})=0,1$ моль/дм³ (0,1 Н).

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, х.ч. или ч.д.а. или стандарт-титр с , $c(\text{AgNO}_3)=0,1$ моль/дм³ (0,1 Н).

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

7.4.3.2 Подготовка к анализу

7.4.3.2.1 Приготовление раствора хлорида концентрации 0,1 моль/дм³

Навеску 7,456 г хлористого калия, прокаленного до постоянной массы при температуре 500 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем раствора до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года. В случае помутнения, образования хлопьев, осадка, раствор заменяют свежеприготовленным.

Для приготовления раствора допускается использовать стандарт-титр хлористого калия или хлористого натрия, а также ГСО состава хлорид-иона с концентрацией 1 или 10 мг/см³.

7.4.3.2.2 Приготовление раствора хлорида концентрации 0,01 Н

10 см³ раствора, приготовленного по п. 7.4.3.2.1, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Раствор готовят в день применения.

7.4.3.2.3 Приготовление раствора азотнокислого серебра концентрации 0,02 Н

Навеску 3,4 г азотнокислого серебра, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до метки. Точную концентрацию раствора проверяют титрованием. Для этого отбирают 10 см³ раствора хлорида концентрации 0,01 Н в коническую колбу, приливают 1 см³ раствора хромовокислого калия с массовой долей 10% и титруют раствором азотнокислого серебра до перехода окраски от желтой к красно-бурой. Титрование проводят три раза и для расчета точной концентрации используют среднее арифметическое

результатов трех титрований. Точную концентрацию раствора азотнокислого серебра (X), Н, вычисляют по формуле

$$X = \frac{0,01 \cdot V}{V_1},$$

где 0,01 - концентрация раствора хлорида, взятого для титрования, Н;

V - объем раствора хлорида, взятый для титрования, см³;

V_1 - объем раствора азотнокислого серебра, пошедший на титрование, см³.

Раствор хранят в склянке оранжевого стекла с притертой пробкой. Концентрацию раствора проверяют титрованием не реже одного раза в неделю.

Для приготовления раствора допускается использовать стандарт-титр серебра азотнокислого с концентрацией 0,1 Н.

7.4.3.2.4 Приготовление водной вытяжки

Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по п. 7.1.2.1.

7.4.3.2.5 Проведение анализа

Пробу водной вытяжки объемом от 1 до 20 см³ отбирают дозатором или пипеткой в коническую колбу, приливают дистиллированную воду до объема 20-30 см³, 1 см³ раствора хромовокислого калия с массовой долей 10% и титруют раствором азотно-кислого серебра при энергичном взбалтывании до перехода окраски от желтой к исчезающей красно-бурой.

В случае получения темноокрашенной вытяжки из грунта определение проводят в остатке после прокаливания. Определенное количество водной вытяжки (в зависимости от содержания определяемых ионов) помещают в фарфоровую чашку, выпаривают на водяной бане досуха и прокаливают сухой остаток, как описано в п. 7.3. Затем прокаленный остаток растворяют в дистиллированной воде, отфильтровывают частицы угля (если они остались), тщательно промывают фильтр водой и определяют содержания иона хлорида титрованием серебром азотнокислым, как указано выше.

7.4.3.2.6 Результаты определений записывают в журнал

7.4.3.2.7 Обработка результатов

Содержание иона хлорида Cl , мг-экв на 100 г абсолютно сухого грунта, вычисляют по формуле:

$$Cl = \frac{a \cdot n \cdot v \cdot 100}{V_{пр} \cdot \rho}, \text{ мг-экв/100 г,}$$

где:

a – количество азотнокислого серебра, израсходованного на титрование, см³

n – нормальность раствора азотнокислого серебра

v – объём всей вытяжки, см³

$v_{пр}$ – объём вытяжки, взятой на титрование, см³

p – навеска абсолютно сухой породы, г.

Содержание иона хлорида Cl^- , %, вычисляют по формуле:

$$Cl^- = Cl^-(\text{мг-экв} / 100 \text{ г}) \cdot 0,0355 \quad \%$$

7.4.4 Определение иона сульфата гравиметрическим методом

Сущность метода заключается в осаждении иона сульфата раствором хлористого бария и взвешивании прокаленного остатка. Для предотвращения осаждения карбоната, фосфата бария и других соединений анализируемую пробу подкисляют соляной кислотой.

7.4.4.1 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные 2-го класса точности.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1% или пипетки 2-го класса точности по ГОСТ 20292.

Печь муфельная, обеспечивающую температуру нагрева 700-750 °С.

Баня водяная.

Электроплитка или песчаная баня.

Воронки стеклянные по ГОСТ 25336.

Эксикатор с прокаленным хлористым кальцием или силикагелем;

Стаканы химические вместимостью 100 см³ по ГОСТ 25336.

Чашки фарфоровые.

Тигли фарфоровые.

Стеклянные часы.

Палочки стеклянные.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности по ГОСТ 1770.

Барий хлористый 2-водный по ГОСТ 4108, х.ч. или ч.д.а., раствор с массовой долей 10%.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч. или ч.д.а., разбавленная дистиллированной водой в отношении 1:3 и 1:100.

Кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч. или ч.д.а., раствор с массовой долей 10%.

Метиловый оранжевый, индикатор, ч.д.а., раствор, приготовленный по ГОСТ 4919.1.

Фильтры обеззоленные "синяя лента" диаметром 7 см.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

7.4.4.2 Подготовка к анализу

Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по п. 7.1.2.1.

7.4.4.3 Проведение анализа

Отбирают дозатором или пипеткой 5-50 см³ анализируемой вытяжки в химический стакан (величина объема пробы вытяжки выбирается исходя из предполагаемой массы получаемого осадка сульфата бария, и того, что масса образующегося осадка должна составлять от 20 до 200 мг). К пробе прибавляют дистиллированную воду до общего объема раствора 50 см³, 3 капли раствора метилового оранжевого и подкисляют соляной кислотой, разбавленной 1:3 до кислой реакции, добавив избыток кислоты в 3-4 капли. Если при этом раствор мутнеет, его фильтруют через обеззоленный фильтр в чистый химический стакан. Фильтр промывают соляной кислотой, разбавленной 1:100, тремя порциями по 3-5 см³.

При анализе темноокрашенных вытяжек пробу помещают в фарфоровую чашку, выпаривают на водяной бане досуха, получившийся остаток прокаливают в муфельной печи в течение 2 ч при температуре 600 °С. После охлаждения чашки прокаленный остаток смачивают 1 см³ разбавленной 1:3 соляной кислотой и выпаривают кислоту досуха на водяной бане. Остаток растворяют при нагревании в разбавленной 1:100 соляной кислоте и фильтруют раствор в чистый химический стакан через обеззоленный фильтр. Чашку и фильтр промывают разбавленной 1:100 соляной кислотой, доводя объем фильтрата до 50 см³.

Стакан с разбавленной и подкисленной пробой вытяжки нагревают до кипения. К горячему раствору прибавляют по каплям 10 см³ раствора хлористого бария с массовой долей 5%, тщательно перемешивая раствор палочкой после прибавления каждой капли. Стакан накрывают часовым стеклом и продолжают кипятить в течение 5 минут, затем стакан с осадком оставляют в теплом месте на 4 часа.

Затем делают пробу на полноту осаждения сульфата бария. Для этого в прозрачный отстоявшийся раствор по стенке стакана приливают несколько капель раствора хлористого бария с массовой долей 5%. Если около стенки образуется

муть, в раствор добавляют еще 5 см³ раствора хлористого бария, нагревают до кипения и дают осадку отстояться.

Затем раствор фильтруют через обеззоленный фильтр "синяя лента", предварительно дважды обработанный горячей дистиллированной водой для уменьшения пористости фильтра. Осадок промывают горячей дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой, до прекращения реакции на барий (раствор серной кислоты с массовой долей 10%).

Фильтр с осадком подсушивают на воронке, помещают во взвешенный с погрешностью не более 0,001 г фарфоровый тигель и ставят в холодную муфельную печь. Осадок прокаливают в течение 60 мин при температуре 700-750 °С (при температуре выше 800 °С осадок разлагается). Затем тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают с погрешностью не более 0,001 г. Таким же образом проводят холостой опыт, взяв вместо пробы вытяжки 50 см³ дистиллированной воды.

7.4.4.4 Результаты определений записывают в журнал

7.4.4.5 Обработка результатов

Содержание иона сульфата SO_4^{2-} , %, вычисляют по формуле:

$$SO_4^{2-} = \frac{a \cdot 0,4115 \cdot v \cdot 100}{v_{пр} \cdot \rho} \%,$$

где:

a – вес прокалённого осадка, с учетом холостого опыта, г

0,4115 – коэффициент пересчёта $BaSO_4$ на SO_4^{2-}

v – объём всей вытяжки, см³

$v_{пр}$ – объём вытяжки, взятой для анализа, см³

ρ – навеска абсолютно сухой породы, г

Содержание иона сульфата SO_4^{2-} , мг-экв на 100 г абсолютно сухого грунта, вычисляют по формуле:

$$SO_4^{2-} = SO_4^{2-}(\%)/0,048 \text{ мг-экв на 100 г абсолютно сухого грунта.}$$

7.4.5 Определение общей жесткости, ионов кальция и магния комплекснометрическим титрованием

Сущность метода заключается в способности трилона Б (двунатриевая соль этилен-диаминтетрауксусной кислоты $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$) давать прочные комплексные соединения с ионами кальция и магния.

Определению общей жесткости мешает присутствие в водной вытяжке ионов меди, марганца, железа и алюминия. В присутствии меди окраска индикатора не меняется, так как ионы меди образуют с ним соединения, которые не разрушаются трилоном Б. В присутствии ионов марганца в щелочной среде выделяется $MnO(OH)_2$, который адсорбирует индикатор, и окраска раствора становится серой. Для устранения вредного влияния ионов меди, небольших количеств железа и алюминия, их следует перенести в труднорастворимую форму. В отмеренную для титрования пробу воды прибавляют 1 см^3 раствора сульфида натрия ($Na_2S \cdot 9H_2O$). Для устранения вредного влияния ионов марганца в отмеренную для титрования пробу воды прибавляют 5 капель 1% раствора солянокислого гидроксилamina.

7.4.5.1 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные 2-го класса точности.

Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1% или пипетки 2-го класса точности по ГОСТ 20292.

Бюретка 2-го класса точности по ГОСТ 20292.

Посуда мерная лабораторная 2-го класса точности по ГОСТ 1770.

Колбы конические по ГОСТ 25336.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч. или ч.д.а.

Магний сернокислый х.ч. или ч.д.а

Кальций углекислый х.ч.

Аммоний хлористый х.ч.

Аммиак водный 25%-ный х.ч. или ч.д.а

Натрий хлористый х.ч. или ч.д.а

Эриохром черный Т.

Флуорексон.

Соляная кислота х.ч.

трилон Б х.ч. или ч.д.а. или стандарт-титр с $c=0,1\text{ Н}$;

Натрий сернистый х.ч. или ч.д.а.

Гидроксилamin солянокислый х.ч. или ч.д.а.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

7.4.5.2 Подготовка к проведению анализа

7.4.5.2.1 Приготовление стандартного раствора солей кальция и магния

Раствор готовят из смеси 0,1 Н раствора солей кальция и магния в соотношении 3:1. Навеску 3,0090 г безводного сернокислого магния (получаемого

высушиванием при температуре 240 °С семиводного гидрата) растворяют в мерной колбе с дистиллированной водой и объем доводят до 500 см³. В другую мерную колбу вместимостью 1000 см³ вносят навеску 5,0050 г химически чистого углекислого кальция, приливают 10 см³ дистиллированной воды и по каплям вводят соляную кислоту (1:1), избегая ее избытка, до полного растворения карбоната. Затем добавляют дистиллированную воду до метки.

Для приготовления 0,05 Н стандартного раствора отмеряют в мерную колбу вместимостью 200 см³ 75 см³ 0,1 н. раствора хлористого кальция и 25 см³ 0,1 Н раствора сернокислого магния, после чего доливают дистиллированной водой до метки.

7.4.5.2.2 Приготовление 0,05 Н раствора трилона Б.

Готовится из стандарт-титра или из навески трилона Б. Для приготовления из трилона Б берут навеску 9,31 г, растворяют в мерной колбе дистиллированной водой и доводят объем до 1000 см³.

7.4.5.2.3 Установление нормальности раствора трилона Б.

В коническую колбу вместимостью 250 мл отмеряют пипеткой 20 см³ 0,05 Н стандартного раствора Ca^{2+} и Mg^{2+} , добавляют мензуркой 30 см³ дистиллированной воды и 5 см³ буферного раствора. Жидкость перемешивают и к ней добавляют 0,1 г смеси индикатора, после чего титруют раствором трилона Б по каплям при сильном взбалтывании. Нормальность раствора (Н) трилона Б вычисляют по формуле

$$N = \frac{N_1 \cdot V_1}{V},$$

где N_1 - нормальность стандартного раствора;

V_1 - объем стандартного раствора, взятый на определение, см³;

V - объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см³.

7.4.5.2.4 Приготовление буферного раствора

Навеску 50 г химически чистого хлористого аммония растворяют в дистиллированной воде, добавляют 250 см³ 20% раствора аммиака и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1000 см³.

7.4.5.2.5 Приготовление смеси индикатора

0,5 г индикатора растирают с 50 г химически чистого хлорида натрия или калия.

7.4.5.2.6 Приготовление водного раствора натрия сернистого.

Навеску 5 г сернокислого натрия девятиводного или 3,7 г сернокислого натрия пятиводного растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в склянке с резиновой пробкой.

7.4.5.2.7 Приготовление 1% водного раствора гидроксилamina солянокислого.

Навеску 1 г солянокислого гидроксилamina растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 100 см³.

7.4.5.2.8 Приготовление водной вытяжки

Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по п. 7.1.2.1.

7.4.5.3 Проведение анализа

В две конические колбы вместимостью 250 см³ отмеряют пипеткой, по 20-25 см³ исследуемой водной вытяжки, объем доводят до 100 см³ дистиллированной водой. В первую колбу к взятому на анализ объему воды прибавляют 5 см³ буферного раствора и около 0,1 г смеси индикатора эриохрома черного Т, применяемого для анализа, 5 капель 1 % раствора солянокислого гидроксилamina и 1 см³ раствора сульфида натрия, во вторую – 2 см³ 20% раствора щелочи и 0,1 г индикатора флуорексона.

Растворы перемешивают и медленно титруют 0,05 Н раствором трилона Б при интенсивном встряхивании до изменения окраски индикатора в первой колбе с сиреневой на синюю с зеленоватым оттенком, во второй – до прекращения опалесценции на черном фоне. Конец титрования лучше всего наблюдать, если рядом поставить оттитрованную пробу, до цвета которой и следует титровать анализируемую пробу. При малом содержании солей жесткости в водной вытяжке рекомендуется титрование проводить 0,02 Н раствором Трилона Б.

На титрование холостого опыта (100 мл дистиллированной воды) должно идти не более 1 капли 0,02 Н трилона Б. Ионы кальция и магния из дистиллированной воды устраняются повторной ее перегонкой.

7.4.5.4 Результаты определений записывают в журнал

7.4.5.5 Обработка результатов

Общую жесткость (G) в мг-экв на 100 г абсолютно сухого грунта вычисляют по формуле

$$G = \frac{a \cdot n \cdot k \cdot v \cdot 100}{V_{пр} \cdot \rho}, \text{ мг-экв/100 г,}$$

где:

a – количество трилона Б, израсходованного на титрование в присутствии эриохрома черного Т, см³

n – нормальность раствора трилона Б

k – поправка к нормальности трилона Б

v – объём всей вытяжки, см³

$v_{пр}$ – объём вытяжки, взятой на титрование, см³

p – навеска абсолютно сухой породы, г.

Содержание иона кальция (Ca^{2+}) в мг-экв на 100 г абсолютно сухого грунта вычисляют по формуле

$$Ca^{2+} = \frac{a \cdot n \cdot k \cdot v \cdot 100}{v_{пр} \cdot p}, \text{ мг-экв/100 г,}$$

где:

a – количество трилона Б, израсходованного на титрование в присутствии флуорексона, см³

n – нормальность раствора трилона Б

k – поправка к нормальности трилона Б

v – объём всей вытяжки, см³

$v_{пр}$ – объём вытяжки, взятой на титрование, см³

p – навеска абсолютно сухой породы, г.

Содержание иона кальция (Ca^{2+}), %, вычисляют по формуле:

$$Ca^{2+} = Ca^{2+} (\text{мг-экв /100 г}) \cdot 0,02004 \quad \%$$

Содержание иона магния в мг-экв на 100 г абсолютно сухого грунта вычисляют по разности:

$$Mg^{2+} = G - Ca^{2+}$$

Содержание иона магния (Mg^{2+}), %, вычисляют по формуле:

$$Mg^{2+} = Ca^{2+} (\text{мг-экв /100 г}) \cdot 0,01216 \quad \%$$

7.4.6 Определение ионов натрия и калия расчетным методом

В грунте преобладают ионы натрия, калия, магния и кальция, гидрокарбонаты, хлориды, сульфаты. Остальные ионы, как правило, находятся в незначительных количествах. Если сумма анионов (в миллиграмм-эквивалентах на 100 г абсолютно сухого грунта) больше суммы катионов (кальция и магния), можно рассчитать суммарную концентрацию ионов калия и натрия в миллиграмм-эквивалентах на 100 г абсолютно сухого грунта по разности суммарных концентраций анионов и катионов.

В зоне влияния техногенных загрязнений на химический состав грунтов, особенно при поступлении натрия и калия из техногенного источника загрязнения,

определять суммарную концентрацию натрия и калия расчетным методом не рекомендуется.

Поскольку содержание растворимых солей калия в грунте незначительно, то результаты расчета представляют содержанием иона натрия по формуле:

$$\text{мг-экв Na}^+ = \sum \text{анионов} - \sum \text{катионов}$$

$$\text{мг-экв Na}^+ = (\text{HCO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}) - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$$

$$\% \text{ Na}^+ = \text{мг-экв} \cdot 0,023$$

При расчете содержания иона натрия по разности на эту величину падают все ошибки аналитического определения анионов и катионов, поэтому содержание иона натрия определенное по расчетному методу нельзя считать точным. Контроль погрешности проводят при выполнении измерений содержания катионов и анионов, участвующих в расчете.

7.5 Определение гипса гравиметрическим методом

Сущность метода заключается в извлечении гипса из пробы грунта раствором соляной кислоты, осаждении иона сульфата раствором хлористого бария и взвешивании прокаленного остатка.

7.5.1 Аппаратура и реактивы

Такие же, что и в п. 7.4.4.1.

7.5.2 Подготовка к анализу

7.5.2.1 Приготовление 0,2 Н раствора соляной кислоты

16 см³ концентрированной HCL приливают к 500 см³ дистиллированной воды и доводят раствор до 1000 см³ дистиллированной водой.

7.5.2.2 Приготовление солянокислой вытяжки

Пробу грунта, отобранную по ГОСТ 12071, высушивают, растирают и просеивают через сито 0,25 мм. Согласно ГОСТ 5180 определяют гигроскопическую влажность высушиванием до постоянной массы. Навеску абсолютно сухого грунта или соответствующее количество воздушно-сухого грунта с учетом гигроскопической влажности взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,001 г, помещают в мерную колбу или термостойкий мерный стакан емкостью 200 мл и заливают 100 мл 0,2 Н раствора HCL. Массу навески выбирают исходя из ожидаемого количества гипса в грунте. В грунтах с высоким содержанием гипса навеска должна составлять 0,2-1 г, с незначительным – 1-5 г. Суспензию тщательно перемешивают и оставляют стоять в течение 24 ч. Затем

суспензию отфильтровывают через бумажный фильтр «синяя лента», предварительно подготовленный обработкой 1 % раствором HCL (Приложение А). Грунт на фильтре отмывают методом декантации от сульфат-иона 0,2 Н раствором HCL небольшими порциями. Отмывку завершают после исчезновения сульфат-ионов (качественная реакция с 5% раствором BaCl₂) в последних порциях фильтрата. Фильтрат в мерной колбе доводят дистиллированной водой до метки (200 мл). Если отмывка от сульфат-ионов не завершилась по достижении риски в 200 мл, то фильтрат упаривают в термостойком мерной стакане и доводят до 200 мл.

7.5.3 Проведение анализа

Из мерной колбы берут в химический стакан, емкостью 100 см³, 50 см³ фильтрата, на песчаной бане фильтрат упаривают до 25 см³.

К горячему раствору прибавляют по каплям 10 см³ раствора хлористого бария с массовой долей 5%, тщательно перемешивая раствор палочкой после прибавления каждой капли. Стакан накрывают часовым стеклом и продолжают кипятить в течение 5 минут, затем стакан с осадком оставляют в теплом месте на 4 часа.

Затем делают пробу на полноту осаждения сульфата бария. Для этого в прозрачный отстоявшийся раствор по стенке стакана приливают несколько капель раствора хлористого бария с массовой долей 5%. Если около стенки образуется муть, в раствор добавляют еще 5 см³ раствора хлористого бария, нагревают до кипения и дают осадку отстояться.

Затем раствор фильтруют через обеззоленный фильтр "синяя лента", предварительно дважды обработанный горячей дистиллированной водой для уменьшения пористости фильтра. Осадок промывают горячей дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой, до прекращения реакции на барий (раствор серной кислоты с массовой долей 10%).

Фильтр с осадком подсушивают на воронке, помещают во взвешенный с погрешностью не более 0,001 г фарфоровый тигель и ставят в холодную муфельную печь. Осадок прокаливают в течение 60 мин при температуре 700-750 °С (при температуре выше 800 °С осадок разлагается). Затем тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают с погрешностью не более 0,001 г. Таким же образом проводят холостой опыт, взяв вместо пробы вытяжки 50 см³ дистиллированной воды.

7.5.4 Результаты определений записывают в журнал

7.5.5 Обработка результатов

Общее содержание иона сульфата SO_4^{2-} , %, вычисляют по формуле:

$$SO_4^{2-} = \frac{a \cdot 0,4115 \cdot v \cdot 100}{V_{пр} \cdot \rho} \%,$$

где:

a – вес прокалённого осадка, с учетом холостого опыта, г

$0,4115$ – коэффициент пересчёта $BaSO_4$ на SO_4^{2-}

v – объём всей вытяжки, $см^3$

$V_{пр}$ – объём вытяжки, взятой для анализа, $см^3$

ρ – навеска абсолютно сухой породы, г

Содержание гипса, %, вычисляют по формуле:

$$\% CaSO_4 = (\% SO_4^{2-} \text{ общ} - \% SO_4^{2-} \text{ в/в}) \cdot 1,417,$$

где $1,417$ – коэффициент пересчёта SO_4^{2-} в $CaSO_4$

8 Контроль точности результатов измерений

8.1 Вычисление погрешности результатов при выборочном статистическом контроле

Систематическая погрешность результатов испытаний (при доверительной вероятности 95%) не должна превышать предела Δ , рассчитанного по формуле Приложения В при выполнении следующего условия.

Стандартное отклонение повторяемости (расхождение между результатами двух (трех) параллельных определений) при выборочном контроле не должно превышать (при доверительной вероятности 95%) значение d_2 (d_3) Приложения В. Расхождением между результатами трех параллельных испытаний является разница, между наибольшим и наименьшим значениями параллельных испытаний.

При невыполнении данного условия проводят повторную серию испытаний (два или три). Если и при повторной серии испытаний требования к точности не выполняются, то результаты контроля признают неудовлетворительными, испытания прекращают до выявления и устранения причин, вызывающих нарушение нормального хода испытания.

Отклонение между двумя средними результатами испытаний, полученными в различных условиях (например, при выборочном контроле внутрилабораторной

прецизионности) не должно превышать (при доверительной вероятности 0,95) значения D, рассчитанного по формуле Приложения В.

Числовое значение систематической погрешности должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и соответствующее значение результата испытания.

8.2 Сопоставление результатов суммы процентного содержания анионов и катионов с величиной сухого или прокаленного остатка

Проверка точности результатов анализа водной вытяжки из грунтов, прежде всего, состоит в сопоставлении суммы процентного содержания анионов и катионов с величиной сухого или прокаленного остатка.

Относительное расхождение между величиной сухого остатка и суммой солей не должно превышать 20% для засоленных грунтов. Если же растворимые в воде соли кристаллизуются с большим количеством гидратной воды, трудно отдаваемой при высушивании остатка, то сумму солей сравнивают с величиной прокаленного остатка.

В темноокрашенных вытяжках сумму солей также сравнивают с величиной прокаленного остатка.

Если относительное расхождение между величиной сухого (прокаленного) остатка и суммой солей превышает 20%, анализ водной вытяжки следует повторить.

Контроль проводят для всех засоленных грунтов при измерении содержания катионов и анионов в водной вытяжке. Допускается не проводить контроль при анализе темноокрашенных и мутных вытяжек.

**Приложение А
(рекомендуемое)**

Способ очистки фильтров из фильтровальной бумаги от минеральных примесей

Фильтры из фильтровальной бумаги обрабатывают 1 % раствором HCl до потери качественной реакции на Ca^{2+} .

Затем промывают дистиллированной водой от Cl^- (до потери качественной реакции с раствором AgNO_3).

Затем фильтры высушивают на воздухе или в сушильном шкафу при температуре не выше $50\text{ }^\circ\text{C}$.

Приложение Б (справочное)

Определение константы кондуктометрической ячейки (датчика)

Датчик кондуктометра погружают в раствор хлористого калия молярной концентрации $c(\text{KCl})=0,01$ моль/дм³ и измеряют электрическую проводимость.

Константу датчика (C), см⁻¹, вычисляют по формуле

$$C = \frac{1,41}{\alpha \cdot K},$$

где 1,41 - удельная электрическая проводимость раствора хлористого калия молярной концентрации $c(\text{KCl})=0,01$ моль/дм³ при 25 °С, мСм/см;

α - измеренная электрическая проводимость раствора хлористого калия молярной концентрации $c(\text{KCl})=0,01$ моль/дм³, мСм;

K - коэффициент температурной поправки.

Если прибор имеет температурный компенсатор, коэффициент температурной поправки равен единице. При отсутствии температурного компенсатора измеряют температуру раствора хлористого калия с помощью лабораторного термометра и находят значение коэффициента по таблице.

Таблица. Коэффициент температурной поправки при различных температурах раствора

Температура раствора, °С	K
15	1,254
16	1,224
17	1,196
18	1,168
19	1,142
20	1,118
21	1,092
22	1,067
23	1,044
24	1,021
25	1,000
26	0,979
27	0,960
28	0,941
29	0,923
30	0,906

Приложение В (справочное)

Формулы для расчета нормативов контроля погрешности результатов количественного химического анализа

$$1 \Delta = 1,96 \cdot \sigma_k \text{ (при доверительной вероятности 0,95)}$$

$$2 d_2 = 2,77 \cdot \sigma_k \text{ (при доверительной вероятности 0,95)}$$

$$3 d_3 = 3,31 \cdot \sigma_k \text{ (при доверительной вероятности 0,95)}$$

$$4 D = 2,77 \cdot \sigma_k \text{ (при доверительной вероятности 0,95)}$$

где σ_k – значение среднеквадратичного отклонения случайной составляющей погрешности результатов количественного химического анализа

Библиография

- [1] РД 52.18.595 Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга объектов природной среды
- [2] ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3.74-2012 (М 03-08-2011) Методика измерений массовой доли водорастворимых форм катионов аммония, калия, натрия, магния, кальция в почвах, грунтах, глине, торфе, осадках сточных вод, донных отложениях, методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель»
- [3] ПНД Ф 16.1:2:2.3:2.2.69-10 Методика измерений массовой доли водорастворимых форм хлорид-, сульфат-, оксалат-, нитрат-, фторид-, формиат-, фосфат-, ацетат-ионов в почвах, грунтах тепличных, глинах, торфе, осадках сточных вод, активном иле, донных отложениях методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель»

Руководитель организации-разработчика:

Генеральный директор
АО «НИЦ «Строительство»

А.В.Кузьмин

Директор НИИОСП им.Н.М.Герсевича
АО «НИЦ «Строительство»

И.В.Колыбин

Руководитель разработки:
Нач.отдела инженерно-геологических изысканий №24

А.В.Иоспа

Исполнители:
Заведующий лабораторией исследования свойств
грунтов и воды ОИГИ №24

Е.В.Хайбулина