

---

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ  
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION  
(ISC)

---

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
СТАНДАРТ

**ГОСТ**  
**31954—**  
**2012**

---

# **ВОДА ПИТЬЕВАЯ**

## **Методы определения жесткости**

(ISO 6059:1984, NEQ)

(ISO 7980:1986, NEQ)

Издание официальное



Москва  
Стандартинформ  
2018

## Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

### Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Обществом с ограниченной ответственностью «Протектор» совместно с Закрытым акционерным обществом «Центр исследования и контроля воды»

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (по переписке, протокол от 3 декабря 2012 г. № 54)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономки Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 декабря 2012 г. № 1899-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 31954—2012 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2014 г.

5 В настоящем стандарте учтены основные нормативные положения международных стандартов:  
 - ISO 6059:1984 «Качество воды. Определение суммарного содержания кальция и магния. Титриметрический метод с применением ЭДТА» («Water quality — Determination of the sum of calcium and magnesium — EDTA titrimetric method», NEQ);

- ISO 7980:1986 «Качество воды. Определение кальция и магния. Атомно-абсорбционный спектрометрический метод» («Water quality — determination of calcium and magnesium — Atomic absorption spectrometric method», NEQ).

Стандарт подготовлен на основе применения ГОСТ Р 52407—2005

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

7 Издание (июль 2018 г.) с Поправкой (ИУС 1—2017)

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет ([www.gost.ru](http://www.gost.ru))*

© ISO, 1984 — Все права сохраняются  
© ISO, 1986 — Все права сохраняются  
© Стандартиформ, оформление, 2018

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

## Содержание

1 Область применения . . . . .	1
2 Нормативные ссылки . . . . .	1
3 Отбор проб . . . . .	2
4 Комплексонометрический метод (метод А) . . . . .	2
5 Методы атомной спектроскопии . . . . .	7
Библиография . . . . .	11

## Введение

Жесткость воды является одним из основных показателей, характеризующим применение воды в различных отраслях.

Жесткостью воды называется совокупность свойств, обусловленных содержанием в ней щелочноземельных элементов, преимущественно ионов кальция и магния.

В зависимости от рН и щелочности воды жесткость выше 10 °Ж может вызывать образование шлаков в распределительной системе водоснабжения и накипи при нагревании. Вода жесткостью менее 5 °Ж может оказывать коррозионное воздействие на водопроводные трубы. Жесткость воды может влиять и на применяемость для потребления человеком с точки зрения ее вкусовых свойств.

При комплексонометрическом (титриметрическом) определении жесткости ионы алюминия, кадмия, свинца, железа, кобальта, меди, марганца, олова и цинка влияют на установление эквивалентной точки и мешают определению. Ионы ортофосфата и карбоната могут осаждают кальций в условиях титрования. Определению могут также мешать некоторые органические вещества. Если мешающее влияние невозможно устранить, определение жесткости рекомендуется проводить методами атомной спектроскопии.

Настоящий стандарт предусматривает использование различных методов определения жесткости воды с учетом приведения количественной характеристики жесткости воды (единицы жесткости) через градусы жесткости (°Ж) по ГОСТ 31865.

**Поправка к ГОСТ 31954—2012 Вода питьевая. Методы определения жесткости**

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Азербайджан	AZ	Азстандарт

(ИУС № 8 2023 г.)



**ВОДА ПИТЬЕВАЯ****Методы определения жесткости**

Drinking water. Methods of hardness determination

Дата введения — 2014—01—01

**1 Область применения**

Настоящий стандарт распространяется на природные (поверхностные и подземные) воды, в том числе воды источников питьевого водоснабжения, а также на питьевую воду, в том числе расфасованную в емкости, и устанавливает следующие методы определения жесткости воды:

- комплексонометрический метод (метод А);
- методы атомной спектроскопии (методы Б и В).

Метод Б применяют для определения массовой концентрации ионов кальция и магния.

Метод В является арбитражным по отношению к другим методам определения жесткости.

**2 Нормативные ссылки**

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ ИСО/МЭК 17025—2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ 17.1.5.05—85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ 1770—74 (ISO 1042—83, ISO 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия

ГОСТ 2053—77 Реактивы. Натрий сернистый 9-водный. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3760—79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 3773—72 Реактивы. Аммоний хлористый. 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 5456—79 Реактивы. Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия

ГОСТ 5457—75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10652—73 Реактивы. Соль динатриевая этилендиамина-N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б). Технические условия

ГОСТ 17433—80 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 23950—88 Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации стронция

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

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31861—2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 31862—2012 Вода питьевая. Отбор проб

ГОСТ 31865—2012 Вода. Единица жесткости

ГОСТ 31870—2012 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии

**Примечание** — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии 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 ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

### 3 Отбор проб

Общие требования к отбору проб — по ГОСТ 31861, ГОСТ 31862 и ГОСТ 17.1.5.05.

Пробу отбирают объемом не менее 400 см<sup>3</sup> для анализа по методу А и не менее 200 см<sup>3</sup> для анализа по методам Б и В в емкость, изготовленную из полимерных материалов или стекла.

Срок хранения пробы воды — не более 24 ч.

Для увеличения срока хранения пробы и для предотвращения осаждения из воды карбонатов кальция (что характерно для подземных или бутилированных вод) пробу подкисляют кислотой до pH < 2. При определении жесткости по методу А подкисление проводят соляной кислотой, по методу Б — соляной или азотной кислотой, при использовании метода В — азотной кислотой. Контроль pH проводят по универсальной индикаторной бумаге или с использованием pH-метра. Срок хранения подкисленной пробы воды — не более 1 мес.

Для воды, расфасованной в емкости, сроки и температурные условия хранения должны соответствовать требованиям, указанным в нормативной документации\* на готовую продукцию.

### 4 Комплексонометрический метод (метод А)

#### 4.1 Сущность метода

Метод основан на образовании комплексных соединений трилона Б с ионами щелочноземельных элементов. Определение проводят титрованием пробы раствором трилона Б при pH = 10 в присутствии индикатора. Наименьшая определяемая жесткость воды — 0,1 °Ж.

Если исследуемая проба была подкислена для консервации или проба имеет кислую среду, то в аликвоту пробы добавляют раствор гидроксида натрия (см. 4.3.8) до pH = 6—7. Если проба воды имеет сильнощелочную среду, то в аликвоту пробы добавляют раствор соляной кислоты (см. 4.3.7) до pH = 6 – 7. Контроль pH проводят по универсальной индикаторной бумаге или с использованием pH-метра. Для удаления из воды карбонат и бикарбонат ионов (что характерно для подземных или бутилированных вод) после добавления к аликвоте пробы раствора соляной кислоты до pH = 6—7 проводят ее кипячение или продувание воздухом или любым инертным газом в течение не менее пяти минут для удаления углекислого газа. Критерием наличия в воде значительного количества карбонатов может служить щелочная реакция воды.

Присутствие в воде более 10 мг/дм<sup>3</sup> ионов железа; более 0,05 мг/дм<sup>3</sup> каждого из ионов меди, кадмия, кобальта, свинца; свыше 0,1 мг/дм<sup>3</sup> каждого из ионов марганца (II), алюминия, цинка, кобальта, никеля, олова, а также цветность более 200 °Ж и повышенная мутность вызывают при титровании нечеткое изменение окраски в точке эквивалентности и приводят к завышению результатов определения жесткости. Ортофосфат- и карбонат-ионы могут осаждать кальций в условиях титрования при pH = 10.

\* В Российской Федерации — требованиям ГОСТ Р 52109—2003 «Вода питьевая, расфасованная в емкости. Общие технические условия» — переоформляется в межгосударственный стандарт.

Для уменьшения влияния содержащихся в воде цинка до 200 мг/дм<sup>3</sup>, алюминия, кадмия, свинца до 20 мг/дм<sup>3</sup>, железа до 5 мг/дм<sup>3</sup>, марганца, кобальта, меди, никеля до 1 мг/дм<sup>3</sup> к аликвоте пробы до введения индикатора добавляют 2 см<sup>3</sup> раствора сульфида натрия (см. 4.3.6); для уменьшения влияния марганца до 1 мг/дм<sup>3</sup>, железа, алюминия до 20 мг/дм<sup>3</sup>, меди до 0,3 мг/дм<sup>3</sup> добавляют от 5 до 10 капель раствора гидроксилamina гидрохлорида (см. 4.3.5). Мутность (взвешенные вещества) пробы устраняют фильтрованием через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм или бумажные обеззоленные фильтры «синяя лента». Влияние цветности и других факторов устраняют разбавлением пробы в ходе анализа по 4.5, если это позволяет определяемое значение жесткости воды.

**Примечание** — Фильтрование пробы может привести к занижению результатов определения жесткости воды, особенно воды с щелочной реакцией.

Если мешающие влияния устранить невозможно, то определение жесткости проводят методами атомной спектроскопии.

#### 4.2 Средства измерения, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

Государственный (межгосударственный) стандартный образец (ГСО) состава жесткости (общей жесткости) воды с относительной погрешностью аттестованного значения при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не более  $\pm 1,5$  %.

Весы лабораторные\* с наибольшим пределом взвешивания 220 г, обеспечивающие точность взвешивания с пределом допускаемой абсолютной погрешности не более  $\pm 0,75$  мг.

pH-метр любого типа.

Колбы мерные по ГОСТ 1770 2-го класса точности.

Пипетки градуированные по ГОСТ 29227 2-го класса точности или пипетки с одной отметкой по ГОСТ 29169 2-го класса точности.

Бюретки по ГОСТ 29251 2-го класса точности вместимостью 25 см<sup>3</sup> и (или) 10 см<sup>3</sup> или полуавтоматический цифровой титратор (цифровая бюретка) вместимостью 30 или 50 см<sup>3</sup> с шагом дозирования не более 0,05 см<sup>3</sup>.

Мерные цилиндры (мензурки) по ГОСТ 1770.

Колбы плоскодонные или конические по ГОСТ 25336.

Капельница 2-50 ХС по ГОСТ 25336.

Воронки лабораторные по ГОСТ 25336.

Стаканы химические термостойкие по ГОСТ 25336.

Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

Фильтры мембранные с диаметром пор 0,45 мкм или бумажные обеззоленные «синяя лента».

Шкаф сушильный лабораторный, поддерживающий температуру  $(80 \pm 5)$  °С.

Бумага универсальная индикаторная для контроля pH.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 и (или) бидистиллированная (вода дистиллированная, перегнанная повторно в стеклянных емкостях).

ГСО состава трилона Б массовой долей 2-водной динатриевой соли этилендиамина-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты не менее 99,5 % или стандарт-титр (фиксанал) трилона Б или трилон Б (этилендиамина-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты динатриевая соль 2-водная) по ГОСТ 10652, ч. д. а. или х. ч.

ГСО состава водного раствора ионов магния с относительной погрешностью аттестованного значения при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не более  $\pm 1,0$  % или стандарт-титр (фиксанал) сульфата (сернокислого) магния.

Стандарт-титр (фиксанал) соляной кислоты или азотной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300.

Индикатор эриохром черный Т (хромогеновый черный ET) или хромовый темно-синий кислотный (кислотный хромовый синий Т).

Аммония хлорид по ГОСТ 3773, ч. д. а.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 (25 %-ный), х. ч.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х. ч., или азотная по ГОСТ 4461, х. ч.

\* В Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, х. ч.

Натрия хлорид по ГОСТ 4233, х. ч.

Натрия сульфид по ГОСТ 2053, ч. д. а.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, ч. д. а. или х. ч.

Примечание — Допускается применение других средств измерений, оборудования и реактивов, в том числе импортных, с техническими и метрологическими характеристиками не хуже указанных.

**(Поправка).**

### 4.3 Приготовление растворов и индикаторов

#### 4.3.1 Раствор трилона Б молярной концентрации 25 ммоль/дм<sup>3</sup>

Трилон Б высушивают при 80 °С в течение двух часов, отвешивают 9,31 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, растворяют в теплой от 40 °С до 60 °С бидистиллированной воде и после охлаждения раствора до комнатной температуры доводят до метки бидистиллированной водой. Установку поправочного коэффициента к концентрации раствора трилона Б (см. 4.4), приготовленного из навески, проводят по раствору сульфата магния (см. 4.3.2). Раствор из ГСО состава трилона Б или стандарт-титра (фиксанала) трилона Б готовят в соответствии с инструкцией по применению, разбавляя его до требуемой концентрации.

Раствор трилона Б пригоден для использования в течение 6 мес. Рекомендуется не реже одного раза в месяц проверять значение поправочного коэффициента.

#### 4.3.2 Раствор ионов магния молярной концентрации 25 ммоль/дм<sup>3</sup>

Раствор готовят из ГСО состава водного раствора ионов магния или стандарт-титра (фиксанала) сульфата (сернокислого) магния в соответствии с инструкцией по его применению, при необходимости разбавляя до требуемой концентрации.

Примечание — Если в используемых стандарт-титрах (фиксаналах) или ГСО состава водных растворов концентрация вещества выражена в нормальностях (н), мг/дм<sup>3</sup>, г/м<sup>3</sup> и т. п., необходимо провести пересчет концентрации вещества в моль/дм<sup>3</sup>.

#### 4.3.3 Буферный раствор рН = (10 ± 0,1)

Для приготовления 500 см<sup>3</sup> буферного раствора в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> помещают 10 г хлорида аммония, добавляют 100 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды для его растворения и 50 см<sup>3</sup> 25 %-ного водного аммиака, тщательно перемешивают и доводят до метки бидистиллированной водой.

Буферный раствор пригоден для использования в течение 2 мес при его хранении в плотно закрытой емкости, изготовленной из полимерного материала. Рекомендуется периодически перед применением буферного раствора проверять его рН с использованием рН-метра. Если значение рН изменилось более чем на 0,2 единицы рН, то готовят новый буферный раствор.

#### 4.3.4 Индикаторы

##### 4.3.4.1 Раствор индикатора

Для приготовления 100 см<sup>3</sup> раствора индикатора в стакан вместимостью не менее 100 см<sup>3</sup> помещают 0,5 г индикатора эриохром черный Т, добавляют 20 см<sup>3</sup> буферного раствора, тщательно перемешивают и добавляют 80 см<sup>3</sup> этилового спирта. Раствор пригоден для использования в течение 10 сут при хранении в темной стеклянной емкости.

Допускается вместо индикатора эриохром черный Т использовать индикатор хромовый темно-синий кислотный, раствор которого готовят аналогичным способом. Срок хранения этого раствора — не более 3 мес.

##### 4.3.4.2 Сухая смесь индикатора

Сухую смесь индикатора готовят в следующей последовательности: 0,25 г эриохрома черного Т смешивают с 50 г хлорида натрия в фарфоровой ступке и тщательно растирают. Смесь пригодна для использования в течение одного года при хранении в темной стеклянной емкости.

#### 4.3.5 Раствор гидроксиламина гидрохлорида

Для приготовления 100 см<sup>3</sup> раствора 1 г гидроксиламина гидрохлорида (NH<sub>2</sub>OH · HCl) растворяют в 100 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды. Раствор пригоден для использования в течение 2 мес.

#### 4.3.6 Раствор сульфида натрия

Для приготовления 100 см<sup>3</sup> раствора 5 г сульфида натрия Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O или 3,5 г Na<sub>2</sub>S · 5H<sub>2</sub>O растворяют в 100 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды. Раствор готовят в день проведения определений.

**4.3.7 Раствор соляной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup>**

В мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, наполовину заполненную бидистиллированной водой, наливают 8 см<sup>3</sup> соляной кислоты и доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения раствора — не более 6 мес.

Приготовление раствора кислоты из стандарт-титра (фиксанала) проводят в соответствии с инструкцией по его приготовлению.

**4.3.8 Раствор гидроксида натрия молярной концентрации 0,2 моль/дм<sup>3</sup>**

Для приготовления 1000 см<sup>3</sup> раствора в стакан помещают 8 г гидроксида натрия, растворяют в бидистиллированной воде, после остывания раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения раствора в емкости из полимерного материала — не более 6 мес.

**4.4 Установление коэффициента поправки к концентрации раствора трилона Б**

В коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> вносят 10,0 см<sup>3</sup> раствора ионов магния (см. 4.3.2), добавляют 90 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды, 5 см<sup>3</sup> буферного раствора (см. 4.3.3), от 5 до 7 капель раствора индикатора (см. 4.3.4.1) или от 0,05 до 0,1 г сухой смеси индикатора (см. 4.3.4.2) и сразу титруют раствором трилона Б (см. 4.3.1) до изменения окраски в эквивалентной точке от винно-красной (красно-фиолетовой) до синей (с зеленоватым оттенком) при использовании индикатора эриохром черный Т, а при использовании индикатора хромовый темно-синий кислотный до синей (сине-фиолетовой).

Раствор трилона Б в начале титрования добавляют довольно быстро при постоянном перемешивании. Затем, когда цвет раствора начинает меняться, раствор трилона Б добавляют медленно. Эквивалентной точки достигают при изменении окрашивания, когда цвет раствора перестает меняться при добавлении капель раствора трилона Б.

Титрование проводят на фоне титрованной контрольной пробы. В качестве контрольной пробы можно использовать немного перетитрованную анализируемую пробу. За результат принимают среднearифметическое значение результатов не менее двух определений. Значение коэффициента поправки должно быть равным  $1,00 \pm 0,03$ .

Коэффициент поправки  $K$  к концентрации раствора трилона Б рассчитывают по формуле

$$K = \frac{10}{V}, \quad (1)$$

где  $V$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>,  
10 — объем раствора ионов магния (см. 4.3.2), см<sup>3</sup>.

**Примечание** — При приготовлении растворов по 4.3—4.4 допускается вместо бидистиллированной воды использовать дистиллированную воду, если определяемое значение жесткости более 1 °Ж.

**4.5 Порядок проведения определений**

4.5.1 Выполняют два определения, для чего пробу анализируемой воды делят на две части.

4.5.2 В колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> помещают первую часть аликвоты пробы анализируемой воды объемом 100 см<sup>3</sup>, 5 см<sup>3</sup> буферного раствора (см. 4.3.3), от 5 до 7 капель раствора индикатора (см. 4.3.4.1) или от 0,05 до 0,1 г сухой смеси индикатора (см. 4.3.4.2) и титруют раствором трилона Б (см. 4.3.1), как описано в 4.4.

4.5.3 Вторую часть аликвоты пробы объемом 100 см<sup>3</sup> помещают в колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 5 см<sup>3</sup> буферного раствора, от 5 до 7 капель раствора индикатора или от 0,05 до 0,1 г сухой смеси индикатора, добавляют раствор трилона Б, которого берут на 0,5 см<sup>3</sup> меньше, чем пошло на первое титрование (см. 4.5.2), быстро и тщательно перемешивают и титруют (дотитровывают), как описано в 4.4.

**Примечания**

1 Нечеткое изменение окраски индикатора в эквивалентной точке или изменение окраски на серый цвет указывает на присутствие мешающих веществ. Устранение мешающих влияний — по 4.1. Если мешающие влияния устранить невозможно, определение жесткости проводят методами атомной спектроскопии (см. раздел 5).

2 Если расход раствора трилона Б превышает 20 см<sup>3</sup> — при использовании бюретки вместимостью 25 см<sup>3</sup> или 9 см<sup>3</sup> — при использовании бюретки вместимостью 10 см<sup>3</sup>, то объем анализируемой пробы уменьшают, добавляя в нее бидистиллированную воду до объема 100 см<sup>3</sup>. Аликвоту пробы уменьшают и для устранения влияния цветности воды.

3 Если расход раствора трилона Б менее  $1 \text{ см}^3$  — при использовании бюретки вместимостью  $25 \text{ см}^3$  или менее  $0,5 \text{ см}^3$  — при использовании бюретки вместимостью  $10 \text{ см}^3$ , то рекомендуется использовать раствор трилона Б молярной концентрацией  $5 \text{ ммоль/дм}^3$  или  $2,5 \text{ ммоль/дм}^3$  соответственно. Раствор трилона Б по 4.3.1 разбавляют в 5 или 10 раз.

#### 4.6 Обработка результатов определения

4.6.1 Жесткость воды  $J$ , °Ж, рассчитывают по формуле

$$J = \frac{M \cdot F \cdot K \cdot V_{\text{ТР}}}{V_{\text{ПР}}}, \quad (2)$$

где  $M$  — коэффициент пересчета, равный  $2C_{\text{ТР}}$ ,

где  $C_{\text{ТР}}$  — концентрация раствора трилона Б,  $\text{моль/м}^3$  ( $\text{ммоль/дм}^3$ ), (как правило  $M = 50$ );

$F$  — множитель разбавления исходной пробы воды при консервировании (как правило  $F = 1$ );

$K$  — коэффициент поправки к концентрации раствора трилона Б, рассчитанный по формуле (1);

$V_{\text{ТР}}$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование,  $\text{см}^3$ ;

$V_{\text{ПР}}$  — объем пробы воды, взятой для анализа,  $\text{см}^3$ .

4.6.2 За результат измерения принимают среднеарифметическое значение результатов двух определений. Приемлемость результатов определений оценивают исходя из условия:

$$|J_1 - J_2| \leq r, \quad (3)$$

где  $r$  — предел повторяемости (см. таблицу 1);

$J_1$  и  $J_2$  — результаты определений по 4.5.2 и 4.5.3, °Ж.

Если расхождение между двумя результатами превышает установленное значение, то определение жесткости воды повторяют. Проверку приемлемости в этом случае проводят по [1, раздел 5].

#### 4.7 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерений с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 1, при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

Таблица 1

Диапазон измерений жесткости $J$ , °Ж	Показатель точности (границы* интервала, в котором погрешность находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$ ), $\pm \Delta$ , °Ж	Предел повторяемости $r$ , °Ж	Предел воспроизводимости $R$ , °Ж
От 0,1 до 0,4 включ. Св. 0,4	0,05 $0,15 \cdot J$	0,05 $0,1 \cdot J$	0,07 $0,21 \cdot J$
* Установленные численные значения границ интервала для погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности $U_{\text{отн}}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k = 2$ . Оценку неопределенности проводят как указано в [2].			

#### 4.8 Контроль показателей качества результатов измерений

Контроль показателей качества результатов измерений в лаборатории предусматривает проведение контроля стабильности результатов измерений с учетом требований [1, раздел 6] или [3] с применением ГСО или раствора ГСО состава жесткости воды, в наибольшей степени отражающего значение жесткости анализируемых в лаборатории вод.

П р и м е ч а н и е — Если в используемых ГСО жесткость выражена в  $\text{ммоль/дм}^3$  ( $\text{моль/м}^3$ ), необходимо провести пересчет в градусы жесткости\*.

#### 4.9 Оформление результатов

Результаты измерений регистрируют в протоколе (отчете) по ГОСТ ИСО/МЭК 17025. В протоколе указывают применяемый в лаборатории метод по настоящему стандарту.

\* Значение жесткости воды, выраженное в  $\text{ммоль/дм}^3$ , численно равно значению, выраженному в °Ж.

Результат измерений может быть представлен в виде:

$$(Ж \pm \Delta), \quad (4)$$

где  $Ж$  — значение жесткости воды, °Ж;

$\Delta$  — границы интервала, в котором погрешность определения жесткости воды находится с доверительной вероятностью  $P = 0,95$  (см. таблицу 1).

## 5 Методы атомной спектроскопии

### 5.1 Определение жесткости воды методом измерения концентраций ионов кальция и магния пламенной атомно-абсорбционной спектроскопией (метод Б)

#### 5.1.1 Сущность метода

Метод основан на измерении резонансного поглощения света свободными атомами химических элементов магния и кальция при прохождении света через атомный пар исследуемого образца, образующийся в пламени. Для устранения мешающих влияний в аликвоту пробы добавляют хлорид лантана или хлорид цезия.

5.1.2 Средства измерения, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы — по 4.2 со следующими дополнениями:

атомно-абсорбционный спектрометр, настроенный и установленный в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации, оборудованный для использования пламени воздух-ацетилен или закись азота-ацетилен, лампой с полым катодом для определения кальция и магния.

**Примечание** — Пламя закись азота-ацетилен рекомендуется применять, если состав проб сложный или неизвестный, а также для проб с высоким содержанием фосфатов, сульфатов, ионов алюминия или кремния;

ГСО состава водных растворов иона магния и иона кальция с относительной погрешностью аттестованных значений массовых концентраций не более  $\pm 1\%$  при доверительной вероятности  $P = 0,95$ ;

лантан хлористый семиводный,  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  или оксид лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$ , х. ч., если используют воздушно-ацетиленовое пламя, или цезий хлористый  $\text{CsCl}$ , х. ч., если используют пламя закись азота-ацетилен;

закись азота;

воздух сжатый по ГОСТ 17433;

ацетилен по ГОСТ 5457.

#### 5.1.3 Приготовление растворов

##### 5.1.3.1 Раствор хлорида лантана, массовой концентрацией лантана $20 \text{ г/дм}^3$

Для приготовления  $1000 \text{ см}^3$  раствора  $24 \text{ г}$  оксида лантана медленно и осторожно растворяют в  $50 \text{ см}^3$  концентрированной соляной кислоты, взбалтывая до растворения оксида лантана, раствор переносят в мерную колбу вместимостью  $1000 \text{ см}^3$  и доводят до метки бидистиллированной водой или  $54 \text{ г}$  хлорида лантана растворяют в от  $500$  до  $600 \text{ мл}$  раствора соляной кислоты (см. 4.3.7), переносят в мерную колбу вместимостью  $1000 \text{ см}^3$  и доводят до метки раствором соляной кислоты. Срок хранения раствора — не более 3 мес.

##### 5.1.3.2 Раствор хлорида цезия, массовой концентрацией цезия $20 \text{ г/дм}^3$

Для приготовления  $1000 \text{ см}^3$  раствора в мерную колбу вместимостью  $1000 \text{ см}^3$  помещают  $25 \text{ г}$  хлорида цезия и доводят до метки раствором соляной кислоты (см. 4.3.7). Срок хранения раствора — не более 3 мес.

##### 5.1.3.3 Основной раствор кальция-магния

Для приготовления основного раствора кальция-магния массовой концентрацией кальция  $20 \text{ мг/дм}^3$  и магния  $4 \text{ мг/дм}^3$  в мерную колбу вместимостью  $1000 \text{ см}^3$  пипеткой вносят  $20,0 \text{ см}^3$  ГСО состава водного раствора кальция массовой концентрацией  $1 \text{ г/дм}^3$  и  $4,0 \text{ см}^3$  ГСО состава водного раствора магния массовой концентрацией  $1 \text{ г/дм}^3$  и доводят до метки раствором соляной кислоты (см. 4.3.7). Допускается готовить основной раствор кальция-магния с другими значениями концентраций ионов кальция и магния, в наибольшей степени отражающими состав анализируемых вод. Срок хранения раствора — не более 2 мес.

##### 5.1.3.4 Градуировочные растворы кальция и магния

В семь мерных колб вместимостью  $100 \text{ см}^3$  добавляют  $10 \text{ см}^3$  раствора хлорида лантана (см. 5.1.3.1), если используют воздушно-ацетиленовое пламя, или  $10 \text{ см}^3$  раствора хлорида цезия

(см. 5.1.3.2), если используют пламя закись азота-ацетилен; затем в шесть мерных колб добавляют необходимый объем основного раствора кальция-магния (см. таблицу 2), в седьмую колбу его не добавляют (холостой раствор). Доводят содержимое всех семи колб до метки раствором соляной кислоты (см. 4.3.7). Срок хранения раствора — не более 1 мес.

Примеры получаемых концентраций градуировочных растворов кальция и магния приведены в таблице 2.

Таблица 2

Массовая концентрация, мг/дм <sup>3</sup>	Объем основного раствора кальция-магния, см <sup>3</sup>						
	0	5	10	15	25	50	75
ионов кальция	0	1,0	2,0	3,0	5,0	10	15
ионов магния	0	0,2	0,4	0,6	1,0	2,0	3,0

#### 5.1.4 Подготовка спектрометра

5.1.4.1 Атомно-абсорбционный спектрометр готовят к работе в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации. Значения аналитических длин волн для кальция составляет 422,7 нм, для магния — 285,2 нм.

##### 5.1.4.2 Градуировка спектрометра

В соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации спектрометра градуировочные растворы распыляют в пламени горелки и регистрируют поглощение каждого элемента на аналитической длине волны. В промежутках между градуировочными растворами рекомендуется вводить раствор соляной кислоты. Градуировочные зависимости абсорбции кальция и магния от их содержания в градуировочных растворах устанавливают по среднеарифметическим значениям результатов трех измерений для каждого градуировочного раствора за вычетом среднеарифметического значения результата трех измерений холостого раствора.

5.1.4.3 Контроль стабильности градуировочных зависимостей проводят через каждые десять проб, повторяя измерение одного из градуировочных растворов. Если измеренная концентрация этого градуировочного раствора отличается от действительной более чем на 7 %, то градуировку повторяют.

##### 5.1.5 Подготовка проб для анализа

В мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят по 10 см<sup>3</sup> раствора хлорида лантана, если используют воздушно-ацетиленовое пламя, или 10 см<sup>3</sup> раствора хлорида цезия, если используют пламя закись азота-ацетилен, затем добавляют аликвоту пробы воды (как правило не более 10 см<sup>3</sup>) и доводят до метки раствором соляной кислоты (см. 4.3.7).

Если измеренное содержание кальция или магния в исследуемой пробе выше максимальных значений, установленных при градуировке спектрометра, то для определений используют уменьшенный объем анализируемой пробы.

#### Примечания

1 При приготовлении растворов по 5.1.3, 5.1.5 допускается использовать мерные колбы меньшей вместительности, пропорционально уменьшая объемы применяемых растворов и аликвот.

2 При приготовлении растворов по 5.1.3, 5.1.5, 5.1.6 вместо раствора соляной кислоты допускается использовать раствор азотной кислоты молярной концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

##### 5.1.6 Порядок проведения определения

5.1.6.1 В соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации спектрометра в него вводят анализируемые растворы, подготовленные по 5.1.3.4, а в промежутках между ними — раствор соляной кислоты (см. 4.3.7). Определяют поглощение каждого элемента при аналитической длине волны.

5.1.6.2 Одновременно проводят холостой опыт, используя те же реактивы и в тех же количествах, что и при подготовке проб по 5.1.5, заменив исследуемый объем анализируемой пробы бидистиллированной водой.

##### 5.1.7 Обработка результатов определения

По градуировочной зависимости (см. 5.1.4.2), в том числе с использованием программного обеспечения спектрометра, определяют массовые концентрации кальция и магния в исследуемых растворах и в холостом растворе и вычисляют содержание кальция и магния в пробе, учитывая разбавление пробы и значение, полученное в опыте с холостым раствором.

Жесткость воды  $J$ , °Ж, рассчитывают по формуле

$$J = \frac{\sum(C_i / C_{i3}) F V_K}{V_{\Pi}}, \quad (5)$$

где  $C_i$  — массовая концентрация элемента в пробе воды, определенная по градуировочной зависимости, за вычетом результата анализа холостого раствора, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_{i3}$  — массовая концентрация элемента, мг/дм<sup>3</sup>, численно равная его 1/2 моля;

$F$  — множитель разбавления исходной пробы воды при консервировании (как правило  $F = 1$ );

$V_K$  — вместимость колбы, в которой проводили подготовку пробы, по 5.1.5, см<sup>3</sup>;

$V_{\Pi}$  — объем пробы воды, взятой для анализа, см<sup>3</sup>.

### 5.1.8 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерений элементов (кальция и магния) с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 3, при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

Таблица 3

Диапазон измерений концентрации элементов, $C$ , мг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы* интервала, в котором погрешность измерения находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$ ) $\pm \Delta_3$ , мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости $r$ , мг/дм <sup>3</sup>	Предел воспроизводимости $R$ , мг/дм <sup>3</sup>
От 1,0 до 50 включ. Св. 50	$0,1 \cdot C$ $0,07 \cdot C$	$0,1 \cdot C$ $0,07 \cdot C$	$0,14 \cdot C$ $0,1 \cdot C$

\* Установленные численные значения границ интервала для погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности  $U_{отн}$  (в относительных единицах) при коэффициенте охвата  $k = 2$ . Оценку неопределенности проводят как указано в [2].

5.1.9 Контроль показателей качества результатов определений — по 4.8. При этом вместо ГСО состава жесткости воды можно использовать ГСО состава водных растворов ионов магния и кальция. Значения пределов повторяемости и воспроизводимости — в соответствии с таблицей 3.

5.1.10 Оформление результатов — по 4.9. Значение  $\Delta$  рассчитывают по формуле

$$\Delta = \sqrt{\sum(\Delta_3 / C_{i3})^2}, \quad (6)$$

где  $\Delta_3$  — границы интервала, в котором погрешность измерения элемента в пробе воды находится с доверительной вероятностью  $P = 0,95$ , мг/дм<sup>3</sup> (см. таблицу 3);

$C_{i3}$  — массовая концентрация элемента, мг/дм<sup>3</sup>, численно равная 1/2 его моля.

Примечание — В случае необходимости расчета жесткости воды с учетом содержания и других щелочноземельных элементов определение ионов стронция проводят по ГОСТ 23950, бария — по ГОСТ 31870, при этом значение жесткости рассчитывают по формуле (7), контроль показателей — по 5.2.2, оформление результатов — по 5.2.3.

## 5.2 Определение жесткости воды методом измерения концентраций ионов щелочноземельных элементов атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой (метод В)

5.2.1 Определение содержания в пробе воды ионов щелочноземельных элементов (магния, кальция, стронция, бария) проводят по ГОСТ 31870.

Жесткость воды  $J$ , °Ж, рассчитывают по формуле

$$J = \sum(C_i / C_{i3}), \quad (7)$$

где  $C_i$  — массовая концентрация элемента в пробе воды, определенная по ГОСТ 31870, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_{i3}$  — массовая концентрация элемента, мг/дм<sup>3</sup>, численно равная 1/2 его моля.

5.2.2 Контроль показателей качества результатов измерений — по 4.8. При этом вместо ГСО состава жесткости воды можно использовать ГСО состава водных растворов ионов магния, кальция, бария, стронция; значения пределов повторяемости (сходимости) и воспроизводимости — по ГОСТ 31870 (таблица 4).

5.2.3 Оформление результатов — по 4.9. Значение  $\Delta$  рассчитывают по формуле

$$\Delta = \sqrt{\Sigma(0,01 \cdot \delta \cdot C_i / C_{i3})^2}, \quad (8)$$

где  $\delta$  — границы интервала, в котором относительная погрешность определения элемента находится с доверительной вероятностью  $P = 0,95$  по ГОСТ 31870 (см. таблицу 3), %;

$C_i$  — массовая концентрация элемента в пробе воды, определенная по ГОСТ 31870, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_{i3}$  — массовая концентрация элемента, мг/дм<sup>3</sup>, численно равная 1/2 его моля.

5.2.4 При концентрации в пробе воды ионов стронция и бария менее 10 % (суммарно) от общего содержания щелочноземельных элементов допускается не учитывать содержание стронция и бария при расчете жесткости воды.

**Библиография**

- [1] Международный стандарт ISO 5725-6:1994\* Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 6. Use in practice of accuracy values (Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике)
- [2] Руководство ЕВРОХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях». 2-е издание, 2000, пер. с англ. — СПб, ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002 г.
- [3] Рекомендация МИ 2881—2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

---

\* В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике». До принятия межгосударственного стандарта используют аналогичные национальные стандарты, если они идентичны международному стандарту ISO 5725-6:1994.

---

УДК 663.6:006.354

МКС 13.060.50

Н09

ТН ВЭД 220100000  
220100000

NEQ

Ключевые слова: питьевая вода, природная вода, жесткость, методы определения, комплексонометрия, атомная спектрометрия

---

Редактор *М.И. Максимова*  
Технический редактор *В.Н. Прусакова*  
Корректор *О.В. Лазарева*  
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 20.07.2018. Подписано в печать 07.08.2018. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Гарнитура Ариал.  
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 2,16. Тираж 62 экз. Зак. 801.  
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

---

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123001 Москва, Гранатный пер., 4.  
[www.gostinfo.ru](http://www.gostinfo.ru) [info@gostinfo.ru](mailto:info@gostinfo.ru)



**Поправка к ГОСТ 31954—2012 Вода питьевая. Методы определения жесткости**

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Подраздел 4.2. Шестой абзац	Бюретки по ГОСТ 29251 2-го класса точности вместимостью 25 см <sup>3</sup> и (или) 10 см <sup>3</sup> .	Бюретки по ГОСТ 29251 2-го класса точности вместимостью 25 см <sup>3</sup> и (или) 10 см <sup>3</sup> или полуавтоматический цифровой титратор (цифровая бюретка) вместимостью 30 или 50 см <sup>3</sup> с шагом дозирования не более 0,05 см <sup>3</sup> .

(ИУС № 1 2017 г.)

## Поправка к ГОСТ 31954—2012 Вода питьевая. Методы определения жесткости

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Азербайджан	AZ	Азстандарт

(ИУС № 8 2023 г.)