

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А. А. Соловьянов
"21" _____ 1997 г.



КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КАЛЬЦИЯ
В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ
ВОД ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2.95-97

Методика допущена для целей государственного экологического
контроля

МОСКВА 1997 г.
(издание 2004 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб природных и очищенных сточных вод для определения в них массовой концентрации кальция в диапазоне от 1,0 до 100 мг/дм³ титриметрическим методом без разбавления и концентрирования пробы.

Если массовая концентрация кальция в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, допускается разбавление пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы концентрация кальция соответствовала регламентированному диапазону.

Определению мешают мутность, цветность, а также ионы металлов: алюминия (> 10 мг/дм³), железа (> 10 мг/дм³), меди ($> 0,05$ мг/дм³), кобальта и никеля ($> 0,1$ мг/дм³), вызывая нечеткое изменение окраски в точке эквивалентности. Другие катионы (свинец, кадмий, марганец(II), цинк, стронций, барий) могут частично титроваться вместе с кальцием и повышать расход трилона Б.

Магний в условиях анализа осаждается в виде гидроксида и не мешает определению.

Устранение мешающих влияний осуществляется в соответствии с п. 10.

2. ПРИНЦИП МЕТОДА

Титриметрический метод определения массовой концентрации кальция основан на его способности образовывать с трилоном Б малодиссоциированное, устойчивое в щелочной среде соединение. Конечная точка титрования определяется по изменению окраски индикатора (мурексида) из розовой в красно-фиолетовую. Для увеличения четкости перехода окраски предпочтительнее использовать смешанный индикатор (мурексид + нафтоловый зелёный Б). При этом в конечной точке титрования окраска изменяется от грязно-зеленой до синей.

3. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

- оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости, правильности

Диапазон измерений массовой концентрации кальция, мг/дм ³	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_{Rz} , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta_c$, %
от 1.0 до 2.0 вкл.	25	8	12	5
св. 2.0 до 10.0 вкл.	15	5	7	5
св. 10.0 до 100.0 вкл.	11	3	5	5

4. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

4.1. Средства измерений

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 0,1 мг любого типа	ГОСТ 24104-2001
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 10 мг любого типа	ГОСТ 24104-2001
СО с аттестованным содержанием кальция с погрешностью не более 1 % при P = 0.95	
Колбы мерные, наливные 2-500-2	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 1(3)-1-2-1 1(3)-1-2-2 1(3)-2-2-5	ГОСТ 29227
Пипетки с одной меткой 2-2-10 2-2-25 2-2-50 2-2-100	ГОСТ 29169

Бюретки	ГОСТ 29251
1-1-2-2-0,01	
1-3-2-25-0,1	
Цилиндры мерные или мензурки	ГОСТ 1770
1(3)-25	
1(3)-50	
1(3)-500	
1(3)-1000	

4.2. Вспомогательные устройства

Плитки электрические с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева	ГОСТ 14919
Шкаф сушильный лабораторный с температурой нагрева до 130°C	
Стаканчики для взвешивания (бюксы)	ГОСТ 25336
СВ-14/18	
СВ-34/12	
Стаканы химические	ГОСТ 25336
В-1-100 ХС	
В-1-250 ХС	
В-1-1000 ТХС	
Колбы конические или плоскодонные	ГОСТ 25336
Кн-2-250-34 ТХС	
Кн-2-500-40 ТС	
Ступка фарфоровая с пестиком № 2(3)	ГОСТ 9147
Колонка хроматографическая диаметром 1,5 - 2,0 см и длиной 25 - 30 см	
Стекло часовое диаметром 5 - 7 см	
Прибор вакуумного фильтрования ПВФ-35 или ПВФ-47	ТУ-3616-001-32953279-97

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

Допускается использование других, в том числе импортных, средств измерений и вспомогательных устройств с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п.п. 4.1 и 4.2.

4.3. Реактивы и материалы

Динариевая соль этилендиамина-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, дигидрат (трилон Б, комплексон III)	ГОСТ 10652
Цинк гранулированный	ГОСТ 989
Хлорид аммония	ГОСТ 3773
Аммиак водный, концентрированный	ГОСТ 3760
Хлорид натрия	ГОСТ 4233
Гидроксид натрия	ГОСТ 4328
Сульфид натрия	ГОСТ 2053
или диэтилдитиокарбамат натрия	ГОСТ 8864
Соляная кислота	ГОСТ 3118
Гидроксиламина гидрохлорид	ГОСТ 5456
Мурексид (пурпурат аммония)	ТУ 6-09-1657
Нафтоловый зеленый Б	ТУ 6-09-3542-84
Эриохром черный Т (хромоген черный)	ТУ 6-09-1760-87
Уголь активированный	ГОСТ 6217
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181
Фильтры мембранные Владипор типа МФАС-МА или МФАС-ОС-2 (0,45 мкм)	ТУ6-55-221-1029-89
или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709

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

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже ч.д.а.

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

5.2. Электробезопасность при работе с электроустановками обеспечивается по ГОСТ 12.1.019.

5.3. Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004.

5.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой титриметрического метода анализа.

7. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±6)°С;
- атмосферное давление (84-106) кПа;
- относительная влажность не более 80% при температуре 25°С;
- частота переменного тока (50±1) Гц;
- напряжение в сети (220±22) В.

8. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

8.1. Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб».

8.2. Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают раствором соляной кислоты 1:1, а затем дистиллированной водой.

8.3. Пробы воды отбирают в стеклянные бутылки. При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата отбрасывают.

Объем отбираемой пробы должен быть не менее 300 см³.

8.4. Пробы не консервируют, хранят при комнатной температуре не более 6 месяцев.

Если в период хранения в пробе выпал осадок карбоната кальция, непосредственно перед анализом его растворяют прибавлением 0,5 - 1 см³ концентрированной соляной кислоты, предварительно перелив с помощью сифона прозрачный слой над осадком в чистую сухую склянку. Затем перелитый раствор и жидкость с растворенным осадком соединяют вместе и нейтрализуют 20 % раствором гидроксида натрия, добавляя его по каплям и контролируя pH по индикаторной бумаге.

8.5. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа, предполагаемые загрязнители;
- место, время отбора;
- номер пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Приготовление растворов и реактивов

9.1.1. Раствор трилона Б с концентрацией 0,02 моль/дм³ эквивалента.

3,72 г трилона Б растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды. Точную концентрацию раствора устанавливают по стандартному раствору хлорида цинка, как описано в п. 9.2.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде не более 6 месяцев, проверяют его концентрацию не реже 1 раза в месяц.

9.1.2. Раствор хлорида цинка с концентрацией 0,02 моль/дм³ эквивалента.

0,35 г металлического цинка смачивают небольшим количеством концентрированной соляной кислоты и сейчас же промывают дистиллированной водой. Цинк сушат в сушильном шкафу при 105°С в течение 1 ч, затем охлаждают и взвешивают на лабораторных весах с точностью до 0,1 мг.

Навеску цинка помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, в которую предварительно вносят 10 - 15 см³ дистиллированной воды и 1,5 см³ концентрированной соляной кислоты. Цинк растворяют, после чего объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой.

Рассчитывают молярную концентрацию эквивалента раствора хлорида цинка C_{Zn} (1/2 $ZnCl_2$), моль /дм³, по формуле:

$$C_{Zn} = \frac{a \cdot 1000}{32,69 \cdot V},$$

где a - навеска металлического цинка, г;
32,69 - молярная масса эквивалента Zn^{2+} , г/моль;
 V - объем мерной колбы, см³.

Раствор хлорида цинка хранят в плотно закрытой стеклянной или полиэтиленовой посуде не более 2 месяцев.

9.1.3. Буферный раствор $NH_4Cl + NH_4OH$.

7,0 г хлорида аммония растворяют в мерной колбе вместимостью 500 см³ в 100 см³ дистиллированной воды и добавляют 75 см³ концентрированного раствора аммиака. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Буферный раствор хранят в стеклянной или полиэтиленовой посуде не более 2 месяцев.

9.1.4. Индикатор эриохром черный Т.

0,5 г эриохрома черного Т тщательно растирают в ступке с 50 г хлорида натрия. Используют при определении точной концентрации раствора трилона Б.

9.1.5. Индикатор мурексид.

0,2 г мурексида и 0,5 г нафтолового зеленого Б (или 0,2 г только мурексида) тщательно растирают в ступке со 100 г хлорида натрия.

Индикаторы устойчивы в течение 1 года при хранении в темной склянке.

9.1.6. Раствор гидроксида натрия, 20 %.

20 г NaOH растворяют в 80 см³ дистиллированной воды.

9.1.7. Раствор гидроксида натрия, 8 %.

40 г NaOH растворяют в 460 см³ дистиллированной воды.

9.1.8. Раствор гидроксида натрия, 0,4 %.

2 г NaOH растворяют в 500 см³ дистиллированной воды.

Растворы гидроксида натрия устойчивы при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде в течение 2 месяцев.

9.1.9. Раствор сульфида натрия.

2 г сульфида натрия растворяют в 50 см³ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более 7 дней.

9.1.10. Раствор диэтилдитиокарбамата натрия.

5 г диэтилдитиокарбамата натрия растворяют в 50 см³ дистиллированной воды. Хранят не более 14 дней.

9.1.11. Раствор гидрохлорида гидроксилamina.

5 г гидрохлорида гидроксилamina растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Хранят не более 2 месяцев.

9.1.12. Раствор соляной кислоты, 1:3.

200 см³ концентрированной соляной кислоты смешивают с 600 см³ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой посуде не более 1 года.

9.1.13. Активированный уголь.

Подготовку активированного угля осуществляют в соответствии с Приложением А.

9.2. Установление точной концентрации раствора трилона Б

В коническую колбу вместимостью 250 см³ вносят 10 см³ раствора хлорида цинка (п. 9.1.2), добавляют дистиллированной воды приблизительно до 100 см³, 5 см³ буферного раствора и 10 - 15 мг индикатора эриохрома черного Т. Содержимое конической колбы тщательно перемешивают и титруют из бюретки раствором трилона Б до перехода окраски из красной в голубую.

Титрование повторяют 2-3 раза и при отсутствии расхождения в объемах раствора трилона Б более 0,05 см³ за результат принимают среднюю величину.

Концентрацию раствора трилона Б рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{тр}} = C_{Zn} \frac{V_{Zn}}{V_{\text{тр}}},$$

где $C_{\text{тр}}$ - концентрация раствора трилона Б, моль/дм³ эквивалента;
 C_{Zn} - концентрация раствора хлорида цинка, моль/дм³ эквивалента;
 $V_{\text{тр}}$ - объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование, см³;
 V_{Zn} - объем раствора хлорида цинка, см³.

10. УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

Для устранения мешающего влияния катионов металлов к пробе перед титрованием прибавляют маскирующие реагенты: 0,5 см³ раствора сульфида или диэтилдитиокарбамата натрия и 0,5 см³ раствора гидрохлорида гидроксилamina.

Результаты определения могут также быть искажены в присутствии значительных количеств анионов (HCO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-}). Для уменьшения их влияния пробу следует титровать сразу после добавления щёлочи.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют фильтрованием пробы.

Если проба воды заметно окрашена за счёт присутствия веществ природного или антропогенного происхождения, затрудняется фиксация конечной точки титрования. В этом случае пробу перед выполнением анализа следует пропустить со скоростью 4-6 см³/мин через хроматографическую колонку, заполненную активированным углем (высота слоя 12 - 15 см). Первые 25 - 30 см³ пробы, прошедшей через колонку, отбрасывают.

Как правило, окрашенные соединения антропогенного происхождения сорбируются активированным углем практически полностью, в то время как природного (гумусовые вещества) - лишь частично. При высокой и не устранимой цветности пробы, обусловленной гумусовыми веществами, определение конечной точки титрования значительно облегчается использованием для сравнения перетитрованной пробы этой же воды (пробы-свидетеля).

11. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1. Выбор условий титрования

Объём пробы воды для определения кальция выбирают исходя из известной величины общей жёсткости или по результатам оценочного титрования.

Если величина жёсткости составляет менее 4 ммоль/дм³, то для анализа берут 100 см³, 4 - 8 ммоль/дм³ - 50 см³ и более 8 ммоль/дм³ - 25 см³ пробы воды.

Для оценочного титрования берут 10 см³ воды, добавляют 0,2 см³ 8% раствора гидроксида натрия, 10-15 мг индикатора мурексида и титруют раствором трилона Б до перехода окраски со смешанным индикатором из грязно-зелёной в синюю, а при использовании только мурексида - из розовой в красно-фиолетовую. По величине израсходованного на титрование объема раствора трилона Б выбирают из таблицы 2 соответствующий объем пробы воды.

Таблица 2

Объем пробы воды, рекомендуемый для определения кальция по результатам оценочного титрования

Объем израсходованного раствора трилона Б, см ³	<2	2-4	4-8	>8
Рекомендуемый объем пробы, см ³	100	50	25	10

В зависимости от содержания кальция титрование проводят из микробюретки или из бюретки. Если по результатам оценочного титрования объем трилона Б меньше 0,2 см³ или жесткость меньше 0,4 ммоль/дм³ эквивалента, используют микробюретку, в противном случае - бюретку.

11.2. Титрование

В коническую колбу отмеривают пипеткой требуемый объем пробы, доводят, если необходимо, до 100 см³ дистиллированной водой, добавляют 2 см³ 8 % раствора гидроксида натрия, 0,1 - 0,2 г индикатора мурексида и титруют раствором трилона Б до перехода окраски со смешанным индикатором из грязно-зелёной в синюю, а при использовании только мурексида - из розовой в красно-фиолетовую.

Повторяют титрование и, если расхождение между параллельными титрованиями не превышает значений, приведенных в таблице 3, за результат принимают среднее значение объема трилона Б. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

Таблица 3

Допустимые расхождения между параллельными титрованиями
в зависимости от объема раствора трилона Б

Объем израсходованного раствора трилона Б, см ³	<2	2-5	5-10	10-15	>15
Допустимое расхождение объемов трилона Б, см ³	0,04	0,05	0,1	0,2	0,3

12. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. Массовую концентрацию кальция в анализируемой пробе воды находят по формулам:

$$X = \frac{20,04 \cdot C_{\text{тр}} \cdot V_{\text{тр}} \cdot 1000}{V} \quad \text{или} \quad X_2 = \frac{C_{\text{тр}} \cdot V_{\text{тр}} \cdot 1000}{V},$$

где X или X_2 - массовая концентрация кальция в воде, мг/дм³ или ммоль/дм³ соответственно;

$C_{\text{тр}}$ - концентрация раствора трилона Б, моль/дм³ эквивалента;

$V_{\text{тр}}$ - объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование пробы, см³;

V - объем пробы воды, взятой для определения, см³;

20,04 - молярная масса эквивалента Ca^{2+} , г/моль.

Если массовая концентрация кальция в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона (100 мг/дм³), разбавляют пробу с таким расчетом, чтобы массовая концентрация кальция входила в регламентированный диапазон, и выполняют титрование в соответствии с п. 11.2.

В этом случае массовую концентрацию кальция в анализируемой пробе воды X или X_2 находят по формуле:

$$X \text{ или } X_2 = X_V \frac{V_V}{v},$$

где X_V - массовая концентрация кальция в разбавленной пробе воды, мг/дм³ или ммоль/дм³ соответственно;

v - объем аликвоты пробы воды, взятой для разбавления, см³;

V_V - объем пробы воды после разбавления, см³.

12.2. За результат анализа $X_{\text{ср}}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2 :

$$X_{\text{ср}} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq g \cdot (X_1 + X_2)/200 \quad (1)$$

где g - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 4.

При невыполнении условия (1) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Таблица 4

Значения предела повторяемости при вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации кальция, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %
от 1.0 до 2.0 вкл.	22
св. 2.0 до 10.0 вкл.	14
св. 10.0 до 100.0 вкл.	8

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 5.

Таблица 5

Значения предела воспроизводимости при вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации кальция, мг/дм ³	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 1.0 до 2.0 вкл.	34
св. 2.0 до 10.0 вкл.	20
св. 10.0 до 100.0 вкл.	14

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

13. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат анализа X_{cp} в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$$X_{cp} \pm \Delta, P=0,95,$$

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X_{cp}.$$

Значение δ приведено в таблице 1.

Если проводилось разбавление пробы воды из-за превышения массовой концентрации кальция верхней границы диапазона, значение δ выбирают из таблицы 1 для массовой концентрации кальция в разбавленной пробе воды X_i .

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$$X_{cp} \pm \Delta_n, P=0,95,$$

при условии $\Delta_n < \Delta$,

где X_{cp} - результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_n$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

Примечание. При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

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

14. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

14.1. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_x с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = | X'_{cp} - X_{cp} - C_o |,$$

где X'_{cp} - результат анализа массовой концентрации кальция в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 12.2;

X_{cp} - результат анализа массовой концентрации кальция в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 12.2;

C_o - величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{л, X'_{cp}}^2 + \Delta_{л, X_{cp}}^2},$$

где $\Delta_{л, X'_{cp}}$, $\Delta_{л, X_{cp}}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации кальция в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = | C_{cp} - C |,$$

где C_{cp} - результат анализа массовой концентрации кальция в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 12.2;

C - аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_n,$$

где $\pm \Delta_n$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (3)$$

При невыполнении условия (3) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (3) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Приложение А (обязательное)

Подготовка активированного угля

Порцию активированного угля, достаточную для заполнения колонки, помещают в коническую колбу, добавляют 100-150 см³ раствора соляной кислоты 4 моль/дм³ и кипятят 2 - 3 ч. Если раствор кислоты окрашивается, повторяют операцию до тех пор, пока он не останется бесцветным. Уголь отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге, добавляют 100-150 см³ раствора гидроксида натрия 1 моль/дм³ и выдерживают 8 - 10 ч. Если появляется окраска, операцию повторяют.

Очищенный уголь отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. Хранят в склянке с дистиллированной водой до 6 месяцев.

Для заполнения колонки склянку встряхивают и переносят уголь вместе с водой в колонку, избыток воды сливают через кран. Высота слоя угля должна быть 12 - 15 см. Перед пропуском пробы воду из колонки удаляют.

После пропускания каждой пробы воды уголь в колонке регенерируют промыванием 0,4 % раствором гидроксида натрия до исчезновения окраски последнего, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции.



2208

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
Государственный научный метрологический центр
ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.02.92 / 2008

Методика выполнения измерений массовой концентрации кальция в пробах природных
наименование измеряемой величины; объекта
и очищенных сточных вод титриметрическим методом,
и метода измерений

разработанная ООО НПП «Акватест» (г. Ростов-на-Дону),

наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов

вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ.

по разработке методики выполнения измерений

теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе

С.В. Медведевских

Зав. лабораторией

Терентьев

Дата выдачи: 27.10.2008 г.

Срок действия:



**Приложение к свидетельству № 223.1.01.02.92/2008
об аттестации методики выполнения измерений
массовой концентрации кальция
в пробах природных и очищенных сточных вод
титриметрическим методом**

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости, правильности и повторяемости

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности $P=0,95$), $\pm \delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$), $\pm \delta$, %
от 1 до 2 включ.	8	12	5	25
св. 2 до 10 включ.	5	7	5	15
св. 10 до 100 включ.	3	5	5	11

2 Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при вероятности $P=0.95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел воспроизводимости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , %
от 1 до 2 включ.	34
св. 2 до 10 включ.	20
св. 10 до 100 включ.	14

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрिलाбораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Старший научный сотрудник
лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ»

Кочергина

О.В. Кочергина

* соответствует относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата $k=2$