МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.470–2014

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ВОДАХ
Методика измерений пламенным атомно-абсорбционным методом

Ростов-на-Дону
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук; Т.В. Князева, канд. хим. наук; В.О. Евтухова

3 СОГЛАСОВАН с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 22.04.2014 и Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 15.05.2014

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 16.05.2014

ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 17.06.2014 № 329

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «ГХИ», свидетельство об аттестации методики измерений № 470.01.00175-2013 от 31.07.2013 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ФГБУ «НПО «Тайфун» от 05.06.2014 за номером РД 52.24.470–2014

7 Взамен РД 52.24.124-92 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов кальция и магния в поверхностных водах атомно-абсорбционным методом»

©, Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2014

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требования к показателям точности измерений 2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 4
5 Метод измерений 4
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 5
7 Требования к квалификации операторов 5
8 Требования к условиям измерений 5
9 Подготовка к выполнению измерений 5
9.1 Отбор и хранение проб 5
9.2 Приготовление растворов и реактивов 6
9.3 Приготовление градуировочных растворов кальция и магния 6
9.4 Приготовление градуировочных образцов 7
9.5 Подготовка измерительного прибора 8
9.6 Установление градуировочных зависимостей 8
10 Порядок выполнения измерений 9
10.1 Выполнение измерений 9
10.2 Мешающие влияния и их устранения 9
11 Обработка результатов измерений 10
12 Оформление результатов измерений 10
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 11
13.1 Общие положения 11
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 11
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб 12
13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 13
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 14
Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов АР-Са и АР-Mg для для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений кальция и магния атомно-абсорбционным методом 15
Лист регистрации изменений 21

Введение

Кальций и магний – весьма распространенные элементы земной коры. В связи с высокой химической активностью они встречаются в природе только в виде соединений. Важнейшими минералами кальция являются мел, мрамор, известняк и доломит, в состав которых входит самое распространенное соединение - карбонат кальция $CaCO_3$ (кальцит). В промышленности широко используются и другие минералы кальция – гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, апатит $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl)$, флюорит CaF_2 и др. Во многих минералах одновременно с кальцием присутствует магний, как, например, в доломите $MgCO_3 \cdot CaCO_3$. Важное промышленное значение имеют такие минералы, содержащие магний, как магнезит $MgCO_3$, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot H_2O$, кизерит $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ и др.

Главным источником поступления кальция и магния в природные воды являются процессы химического выветривания и растворения минералов, прежде всего известняков, доломитов, гипса, мергелей и др. Растворению способствуют микробиологические процессы разложения органических веществ, сопровождающиеся понижением pH.

Большие количества кальция и магния выносятся со сточными водами силикатной, металлургической, стекольной, химической промышленности и стоками с сельскохозяйственных угодий.

В поверхностных водах кальций и магний, в основном, присутствуют в виде растворенных солей: карбонатов, гидрокарбонатов, хлоридов, сульфатов и силикатов, - определяющих общее содержание кальция и магния в воде. В зависимости от pH и температуры, от которых зависит растворение в воде диоксида углерода, а также качественного и количественного состава других неорганических и органических компонентов вод, кальций и магний могут осаждаться в виде взвесей с дальнейшим образованием донных отложений.

В маломинерализованных природных водах кальций и магний находятся в ионной форме. В водах, минерализованных значительно, часть кальция и магния находится в виде нейтральных соединений ($CaCO_3^0$, $CaSO_4^0$ и $MgSO_4^0$) или заряженных ионных пар ($CaHCO_3^+$ и $MgCO_3^+$) , или связана в комплексы с органическими веществами.

В речных и озерных водах содержание кальция в большинстве случаев находится в пределах от 10 до 100 мг/дм^3, но при контакте вод с минералами, содержащими кальций, его концентрация может повышаться до нескольких сотен миллиграммов в кубическом дециметре. Содержание магния в природных водах обычно колеблется от нескольких единиц до нескольких десятков микрограммов в кубическом дециметре, но в минерализованных водах может увеличиваться до нескольких сотен. Концентрации кальция и магния в поверхностных водах суши подвержены значительным сезонным колебаниям.

Содержание кальция и магния в природных водах обусловливает жесткость воды, ухудшает ее вкус, способствует образованию прочной накипи при кипячении, поэтому их содержание нормируется. Величины предельно допустимых концентраций (ПДК) кальция и магния представлены в таблице 1.

Таблица 1 - ПДК кальция и магния в природных водах

Металл	ПДК для водных объектов, мг/дм^3	
	хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования	рыбохозяйственного значения
Кальций	-	180
Магний	50	40

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ВОДАХ
Методика измерений пламенным атомно-абсорбционным методом

Дата введения – 2014-12-15

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации кальция в диапазоне от 0,5 до 100,0 мг/дм^3 и магния – от 0,1 до 20,0 мг/дм^3 в пробах природных и очищенных сточных вод пламенным атомно-абсорбционным методом.

1.2 При анализе проб воды с массовой концентрацией кальция и магния превышающей верхнюю границу указанного в 1.1 диапазона концентраций, допускается выполнение измерений после разбавления пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы измеряемая концентрация в разбавленной пробе находилась в пределах указанного в 1.1 диапазона.

1.3 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие государственные стандарты:

ГОСТ 12.1.005–88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04–81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

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

ГОСТ Р 51592–2000 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

МИ 2881–2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Примечание - Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4, А.3 и А.4 (приложение А).

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий выполнения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Металл	Диапазон измерений массовой концентрации металла X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
Кальций	От 0,5 до 100,0 включ.	0,01+0,017·X	0,01+0,024·X	0,01+0,022·X	0,02+0,051·X
Магний	От 0,1 до 0,2 включ.	0,039·X	0,058·X	0,039·X	0,12·X
	Св. 0,2 до 2,0 включ.	0,028·X	0,042·X	0,026·X	0,086·X
	Св. 2,0 до 20,0 включ.	0,018·X	0,035·X	0,026·X	0,073·X

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией кальция и магния свыше указанных верхних пределов диапазонов после соответствующего разбавления погрешности измерения не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблице 2 зависимостям.

Пределы обнаружения атомно-абсорбционным методом с атомизацией в пламени составляют для кальция 0,05 мг/дм^3, магния – 0,02 мг/дм^3.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Атомно-абсорбционный спектрофотометр с пламенным атомизатором (например, «Квант-2А», АА-7000 или аналогичные приборы других марок), снабженный корректором неселективного поглощения фона и спектральными лампами с полым катодом для определения кальция и магния типа ЛТ-6М, L 2433.

4.1.2 Весы среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 1500 г, дискретность отсчета 0,01 г.

4.1.3 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета 0,1 мг.

4.1.4 Государственный стандартный образец состава раствора ионов кальция (II) ГСО 8065-95, ГСО 7682-99 или ГСО 7772-2000 (далее – ГСО).

4.1.5 Государственный стандартный образец состава растворов ионов магния (II) ГСО 7190-95, ГСО 7861-99 или ГСО 7767-2000 (далее – ГСО).

4.1.6 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 $см^3$ – 20 шт., 100 $см^3$ - 4 шт., 200 $см^3$ – 2 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.

4.1.7 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ – 5 шт., 2 $см^3$ - 2 шт., 5 $см^3$ - 2 шт., 10 $см^3$ - 1 шт.

4.1.8 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169–91 вместимостью: 5 $см^3$ – 2 шт., 10 $см^3$ – 5 шт., 20 $см^3$ – 2 шт., 25 $см^3$ – 4 шт., 50 $см^3$ – 1 шт.

4.1.9 Цилиндры мерные исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ – 1 шт., 50 $см^3$ – 1 шт., 250 $см^3$ – 2 шт.

4.1.10 Стакан В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью 600 $см^3$ – 1 шт.

4.1.11 Стаканы химические полипропиленовые вместимостью: 50 $см^3$ – 2 шт.,100 $см^3$ – 2 шт.

4.1.12 Воронки лабораторные, тип В по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм - 3 шт.

4.1.13 Стаканчик для взвешивания (бюкс) по ГОСТ 25336-82 СВ-24/10 – 1 шт.

4.1.14 Чашки биологические с крышками низкие, ЧБН (Петри) исполнения 1 диаметром 40 мм по ГОСТ 25336-82 - 2 шт.

4.1.15 Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 диаметром 4 или 5 мм длиной от 180 до 200 мм – 2 шт.

4.1.16 Промывалка.

4.1.17 Шпатель.

4.1.18 Посуда стеклянная для хранения растворов и реактивов вместимостью 100, 250, 500 $см^3$.

4.1.19 Посуда полиэтиленовая или полипропиленовая для отбора и хранения проб вместимостью 100, 250 $см^3$.

4.1.20 Центрифуга настольная ОПн-3 или аналогичная со скоростью вращения до 3000 об/мин.

4.1.21 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

4.1.22 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

4.1.23 Печь муфельная любого типа.

Примечание - Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

4.2.2 Кислота азотная по ГОСТ 4461 -77, х.ч. или кислота азотная ОС.Ч.18-4 по ГОСТ 11125-84.

4.2.3 Лантан солянокислый 7-водный (хлорид лантана) по ТУ 6-09-4773-84, ч.

4.2.4 Кальций углекислый (карбонат кальция) по ГОСТ 4530-76, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.5 Магний оксид по ГОСТ 4526-75, ч.д.а. (при отсутствии ГСО).

4.2.6 Ацетилен растворенный марки «Б» по ГОСТ 5457-75 (с изменениями № 1, № 2 и № 3), с объемной долей ацетилена не менее 99,1%.

4.2.7 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.8 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

4.2.9 Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» и «белая лента» по ТУ 6-09-1678-86.

Примечание - Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации кальция и магния основано на измерении атомной абсорбции металла (далее - абсорбционности) в воздушно-ацетиленовом пламени горелки на резонансной спектральной линии кальция 422,6 нм или магния 285,2 нм, излучаемой соответствующей лампой с полым катодом. Измеряемая абсорбционность атомного пара металла пропорциональна его концентрации в анализируемом растворе.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации кальция и магния в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2-му и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Измерения на атомно-абсорбционном спектрофотометре следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица с высшим профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее полугода, прошедшие соответствующую подготовку для работы с электрооборудованием и горючими сжатыми газами, освоившие прибор и методику.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С.....20±5;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.)..... от 84,0 до 106,7 (от 630 до 800);
- влажность воздуха при температуре 25 °С, %, не более.....80;
- напряжение в сети, В.....220±10;
- частота переменного тока в сети питания, Гц.....50±1.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовых концентраций кальция и магния производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

9.1.1 Для определения общего содержания кальция и магния пробу консервируют добавлением соляной кислоты, разбавленной 1:1, из расчета 1 $см^3$ на каждые 100 $см^3$ воды и проверяют pH с помощью универсальной индикаторной бумаги. Если pH будет больше 3, добавляют по

каплям необходимое количество кислоты до достижения указанного значения pH.

Примечание – Допускается консервирование пробы азотной кислотой, если одновременно в пробе требуется выполнить измерение массовой концентрации других металлов.

Пробы помещают в плотно закрывающуюся полиэтиленовую или полипропиленовую посуду и хранят до анализа не более 3 мес.

Перед заполнением посуду два-три раза ополаскивают отбираемой водой. Объем пробы не менее 100 $см^3$.

9.1.2 Для определения растворенных форм кальция и магния пробы фильтруют через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм. Допустимо использовать для фильтрования бумажные фильтры «синяя лента», промытые дистиллированной водой. Первые порции фильтрата (примерно 50 $см^3$) отбрасывают. Фильтрат помещают в плотно закрывающуюся полиэтиленовую или полипропиленовую посуду. Перед заполнением посуду два-три раза ополаскивают отфильтрованной водой. Объем отбираемой пробы не менее 100 $см^3$. Пробу консервируют соляной кислотой, разбавленной 1:1, согласно 9.1.1.

9.2 Приготовление растворов и реактивов

9.2.1 Раствор соляной кислоты 1:1

Смешивают 250 $см^3$ соляной кислоты с 250 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают. Раствор хранят в склянке с плотно закрывающейся пробкой до израсходования.

9.2.2 Раствор хлорида лантана с концентрацией 20 $г/дм^3$ (7,4 $г/дм^3$ по лантану)

Взвешивают 10 г хлорида лантана, помещают в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, прибавляют 9 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:1. Доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Раствор хранят в плотно закрытой склянке не более 3 мес.

9.3 Приготовление градуировочных растворов кальция и магния

9.3.1 Основной градуировочный раствор готовят из ГСО с массовой концентрацией кальция и магния 1,00 $мг/см^3$.

Для приготовления основного градуировочного раствора вскрывают соответствующую ампулу ГСО (ГСО кальция берут 10 ампул, ГСО магния – 2 ампулы) и содержимое ампул переносят в сухие чистые стаканы вместимостью 50 $см^3$. Отбирают 50,0 $см^3$ образца кальция и 10,0 $см^3$ образца магния с помощью чистых сухих пипеток с одной отметкой и переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Массовая концентрация кальция в основном

градуировочном растворе составит 0,50 мг/см^3, магния - 0,10 мг/см^3 (если концентрация металлов в ГСО не равна точно 1,00 мг/см^3, рассчитывают массовую концентрацию металла в основном градуировочном растворе в соответствии с концентрацией конкретного образца). Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

9.3.3 Рабочий градуировочный раствор готовят из основного градуировочного раствора с массовой концентрацией кальция 0,50 мг/см^3, магния - 0,10 мг/см^3.

Для приготовления рабочего градуировочного раствора отмеряют пипеткой с одной отметкой 10,0 см^3 основного градуировочного раствора, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Массовая концентрация кальция в рабочем градуировочном растворе составит 0,050 мг/см^3, магния - 0,010 мг/см^3 (если концентрация металлов в ГСО не равна точно 1,00 мг/см^3, рассчитывают массовую концентрацию металла в рабочем градуировочном растворе в соответствии с концентрацией конкретного образца). Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 1 мес.

9.3.4 В случае отсутствия необходимого количества ГСО градуировочные растворы готовят из аттестованных растворов кальция и магния согласно приложению А.

9.4 Приготовление градуировочных образцов

Для приготовления градуировочных образцов отмеряют градуированными пипетками вместимостью 1 и 5 см^3 объемы основного и рабочего градуировочных растворов кальция и магния, как указано в таблице 3, переносят их в мерные колбы вместимостью 50 см^3. Добавляют 10 см^3 раствора хлорида лантана, доводят до метки дистиллированной водой. Растворы тщательно перемешивают. Растворы готовят в день использования.

Массовые концентрации кальция и магния в градуировочных образцах приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Схема приготовления градуировочных образцов

Номер градуировочного образца	Объем градуировочного раствора, см^3		Концентрация в градуировочном образце, мг/дм^3	
	основного	рабочего	кальция	магния
1	-	-	0	0
2	-	0,25	0,25	0,05
3	-	0,50	0,50	0,10
4	-	1,00	1,00	0,20
5	-	2,50	2,50	0,50
6	-	5,00	5,00	1,00
7	1,0	-	10,00	2,00
8	2,0	-	20,00	4,00
9	3,0	-	30,00	6,00
10	4,0	-	40,00	8,00
11	5,0	-	50,00	10,00

9.5 Подготовка измерительного прибора

9.5.1 Атомно-абсорбционный спектрофотометр готовят к работе в соответствии с техническим описанием или руководством по эксплуатации.

Настраивают спектрофотометр на определение кальция и магния. Устанавливают в прибор соответствующую лампу с полым катодом, настраивают оптимальный режим работы лампы и ширину щели монохроматора, юстируют положение лампы с полым катодом по максимуму интенсивности излучения.

9.5.2 Зажигают воздушно-ацетиленовое пламя, как описано в руководстве по эксплуатации прибора.

9.6 Установление градуировочных зависимостей

Для установления градуировочных зависимостей при атомизации кальция и магния в пламени выполняют два измерения аналитического сигнала (абсорбционности) раствора холостого опыта (градуировочного образца № 1 по 9.4), результаты которых усредняют, если они отличаются друг от друга не более чем на 20 % по отношению к среднему значению. Далее выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала градуировочных образцов в порядке возрастания их концентраций.

Полученные результаты для каждого образца усредняют между собой, если расхождения между ними по отношению к среднему значению не превышают при измерении кальция 10 % для образцов № 2 и № 3, 6 % для образцов № 4 и № 5 и 5 % для образцов № 6 - № 11. При измерении магния расхождение не должно превышать 11 % для образцов № 2 и № 3, 8 % для образцов № 4 - № 11.

Средние значения аналитического сигнала используются для расчета градуировочных зависимостей по программе обработки данных спектрофотометра в координатах: массовая концентрация металла в мг/дм^3 – величина аналитического сигнала в единицах абсорбционности.

Градуировочную зависимость устанавливают каждый раз при выполнении измерений кальция и магния в пробах воды.

Допускается устанавливать градуировочную зависимость в более узком диапазоне концентраций (но не менее чем по пяти градуировочным образцам), если концентрации кальция и магния в пробах воды, анализируемых в каждом конкретном случае, не выходят за пределы этого диапазона.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Выполнение измерений

10.1.1 В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ отмеряют пипеткой с одной отметкой аликвоту пробы объемом 25 $см^3$, прибавляют пипеткой 10 $см^3$ раствора хлорида лантана, доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. С помощью распылителя вводят приготовленный раствор в воздушно-ацетиленовое пламя горелки в соответствии с руководством по эксплуатации прибора и проводят не менее двух измерений массовой концентрации кальция и магния.

10.1.2 Если измеренные концентрации кальция и магния в пробе окажутся равны или выше верхней границы диапазонов градуировочных зависимостей, указанных в таблице 2, повторяют измерение после разбавления пробы. Для этого пипеткой отбирают аликвоту пробы объемом от 1,0 до 20,0 $см^3$, помещают ее в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ раствора хлорида лантана, доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Далее выполняют измерения согласно 10.2.1. Аликвоту пробы для разбавления выбирают так, чтобы измеренная массовая концентрация кальция и магния в разбавленной пробе находилась в пределах концентраций, соответствующих градуировочным образцам № 8 и № 10.

10.1.3 Если анализируют нефильтрованную мутную пробу или в процессе хранения в пробе выпадает осадок, непосредственно перед анализом пробу центрифугируют или отфильтровывают осадок через бумажный фильтр «белая лента», предварительно промытый дистиллированной водой. Первые порции фильтрата отбрасывают (не менее 20 $см^3$).

10.2 Мешающие влияния и их устранения

Абсорбционность кальция и магния в воздушно-ацетиленовом пламени уменьшает присутствие сопутствующих компонентов, таких как алюминий, титан, цинк, кремний, щелочные металлы, сульфаты и фосфаты. Выполнению измерений массовой концентрации кальция и магния также мешает высокая минерализация вод и присутствие взвешенных и коллоидных частиц.

Мешающие влияния сопутствующих компонентов устраняют введением в анализируемые растворы хлорида лантана.

Влияние минерализации можно устранить разбавлением проб дистиллированной водой.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных частиц устраняют фильтрованием или центрифугированием проб.

11 Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию кальция и магния в анализируемой пробе воды, X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C_{гр} \cdot 50}{V_{пр}}, \quad (1)$$

где $C_{гр}$ - массовая концентрация кальция и магния в анализируемой пробе, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм^3;

$V_{пр}$ - объем аликвоты пробы воды, отобранный для анализа, см^3.

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерения массовой концентрации кальция и магния в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \ (P = 0{,}95), \quad (2)$$

где $\overline{X}$ - среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r (2,77 σ_r); при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 13.2;

$\pm\Delta$ - границы характеристики погрешности измерения данной массовой концентрации кальция и магния, мг/дм^3 (см. таблицу 2).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности, которые не должны содержать более 2-х значащих цифр.

12.2 Допустимо представлять результат в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_л \ (P=0{,}95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \quad (3)$$

где $\pm\Delta_л$ – границы характеристик погрешности результатов анализа, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/дм^3 .

12.3 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

13.1.2 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют измерения в соответствии с разделом 10.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (4)$$

где X_1, X_2 – результаты единичных измерений массовой концентрации кальция и магния в пробе, мг/дм^3.

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \quad (5)$$

где σ_r – показатель повторяемости, мг/дм^3 (таблица 2).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п. \quad (6)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (6) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным $3{,}6 \cdot \sigma_r$. В случае повторного превышения предела повторяемости, поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

13.3.1 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если величина массовой концентрации кальция и магния в рабочей пробе превышает 10 мг/дм^3 и 2 мг/дм^3, соответственно. В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно 13.4. Для введения добавок используют ГСО или аттестованные растворы кальция и магния (см. приложение А).

13.3.2 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

13.3.3 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = \overline{X''} + (\eta - 1)\overline{X'} - \overline{X} - С, \qquad (7)$$

где $\overline{X''}$ - среднее значение результата контрольного измерения массовой концентрации кальция или магния в пробе, разбавленной в η раз, с известной добавкой, мг/дм^3;

$\overline{X'}$ - среднее значение результата контрольного измерения массовой концентрации кальция или магния в пробе, разбавленной в η раз, мг/дм^3;

$\overline{X}$ - среднее значение результата измерения массовой концентрации кальция или магния в рабочей пробе, мг/дм^3;

С - величина добавки кальция или магния, мг/дм^3.

13.3.4 Норматив контроля К, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{\Delta^2_{лX''} + (\eta - 1)^2 \cdot \Delta^2_{лX'} + \Delta^2_{лX}}, \qquad (8)$$

где $\Delta_{лX''}$ ($\Delta_{лX'}$ и $\Delta_{лX}$) – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие величине массовой концентрации кальция или магния в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), мг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лX''} = 0{,}84 \cdot \Delta_{X''}$; $\Delta_{лX'} = 0{,}84 \cdot \Delta_{X'}$ и $\Delta_{лX} = 0{,}84 \cdot \Delta_{X}$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

13.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \le K, \quad (9)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (9) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (9), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.4.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_{K_1} с нормативом контроля K_1.

13.4.2 Результат контрольной процедуры K_{K_1}, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K_{K_1} = \overline{X}''' - \overline{X}' - C \quad (10)$$

где $\overline{X}'''$ – результат контрольного измерения массовой концентрации кальция и магния в пробе с известной добавкой, мг/дм^3.

13.4.3 Норматив контроля погрешности K_1, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K_1 = \sqrt{\Delta^2_{лX'''} + \Delta^2_{лX}} \quad (11)$$

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лX'''} = 0{,}84\,\Delta_{X'''}$ и $\Delta_{лX} = 0{,}84 \cdot \Delta_X$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

13.4.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_{K_1}| \le K_1, \quad (12)$$

процедуру признают удовлетворительной.

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

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77\ \sigma_R. \qquad (13)$$

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725 - 6 (раздел 5) или МИ 2881.

14.3 Проверку приемлемости проводят при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Приложение А
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов АР-Са и АР-Mg для для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений кальция и магния атомно-абсорбционным методом

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов кальция АР-Са и магния АР-Mg, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений кальция и магния атомно-абсорбционным методом.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 - Метрологические характеристики аттестованных смесей

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора	
	АР-Са	АР-Mg
Аттестованное значение массовой концентрации, мг /см^3	1,00	1,00
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации (Р=0,95), мг/см^3	±0,011	±0,021

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства

А.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета 0,1 мг.

А.3.2 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см^3 – 2 шт., 200 см^3 – 2 шт.

А.3.3 Цилиндры мерные исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см^3– 1 шт., 50 см^3– 1 шт.

А.3.4 Стаканы химические полипропиленовые вместимостью 100 см^3 – 2 шт.

А.3.5 Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 диаметром 4 - 5 мм длиной 180-200 мм – 2 шт.

А.3.6 Чашки биологические с крышками низкие, ЧБН (Петри) исполнения 1 диаметром 40 мм по ГОСТ 25336-82 - 2 шт.

А.3.7 Воронки лабораторные, тип В по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм - 3 шт.

А.3.8 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

А.3.9 Шпатель.

А.3.10 Промывалка.

А.3.11 Печь муфельная любого типа.

А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

А.4.1 Кальций углекислый (карбонат кальция) по ГОСТ 4530-76, х.ч. Основной компонент – $CaCO_3$, массовая доля которого не менее 99 %, молекулярная масса – 100,09.

А.4.2 Магний оксид по ГОСТ 4526-75, ч.д.а. Основной компонент – MgO, массовая доля которого не менее 98 %, молекулярная масса – 40,30.

А.4.3 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч., разбавленная 1:1 (см. 9.1.1).

А.4.4 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

А.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

А.5.1 Приготовление основного раствора кальция

На весах высокого класса точности взвешивают в полипропиленовом стакане вместимостью 100 $см^3$ 4,995 г карбоната кальция с точностью до четвертого знака после запятой. Навеску смачивают дистиллированной водой и добавляют постепенно 20 $см^3$ раствора соляной кислоты (1:1) при перемешивании. Накрывают стакан чистым часовым стеклом или чашкой Петри и оставляют стоять до растворения.

После растворения осторожно, по палочке, переносят раствор через воронку в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$. Три-четыре раза ополаскивают стакан и воронку дистиллированной водой и переносят смывы в ту же колбу. Доводят раствор в колбе дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию кальция 10,00 $мг/см^3$.

А.5.2 Приготовление аттестованного раствора кальция АР-Са

Отмеряют 10,0 $см^3$ основного раствора кальция пипеткой с одной отметкой, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию кальция 1,00 $мг/см^3$.

А.5.3 Приготовление основного раствора магния

На весах высокого класса точности взвешивают в полипропиленовом стакане вместимостью 100 см^3 3,317 г MgO, предварительно прокаленного в муфельной печи при 500 °С в течение 3 ч и охлажденного в эксикаторе. Навеску смачивают дистиллированной водой и добавляют 35 см^3 соляной кислоты (1:1) при перемешивании. Оставляют смесь стоять до растворения, накрыв часовым стеклом или чашкой Петри.

После растворения осторожно, по палочке, переносят раствор через воронку в мерную колбу вместимостью 200 см^3. Три-четыре раза ополаскивают стакан и воронку дистиллированной водой и переносят смывы в ту же колбу. Доводят раствор в колбе дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию магния 10,00 мг/см^3.

А.5.4 Приготовление аттестованного раствора магния АР-Mg

Отмеряют 10,0 см^3 основного раствора магния пипеткой с одной отметкой, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию магния 1,00 мг/см^3.

А.6 Расчет метрологических характеристик основных растворов

А.6.1 Расчет метрологических характеристик основного раствора кальция

Значение массовой концентрации кальция C_{Ca}, мг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C_{Ca} = \frac{m \cdot 40{,}08 \cdot 1000}{V \cdot 100{,}09}, \qquad (А.1)$$

где m – масса навески карбоната кальция, г;

V – вместимость мерной колбы, см^3;

40,08 и 100,09 – масса моля кальция и карбоната кальция, соответственно, г/моль.

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации кальция Δ_{Ca}, мг/см^3, проводят по формуле

$$\Delta_{Ca} = C_{Ca} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \qquad (А.2)$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества (карбоната кальция) в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, $см^3$.

Погрешность установления массовой концентрации кальция в основном растворе равна

$$\Delta_{Ca} = 10{,}00 \cdot \sqrt{\left(\frac{1{,}0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}001}{4{,}995}\right)^2 + \left(\frac{0{,}3}{200}\right)^2} = 0{,}101 \text{ мг/см}^3.$$

А.6.2 Расчет метрологических характеристик основного раствора магния

Значение массовой концентрации магния C_{Mg}, $мг/см^3$, рассчитывают по формуле

$$C_{Mg} = \frac{m_1 \cdot 24{,}30 \cdot 1000}{V \cdot 40{,}30}, \qquad (А.3)$$

где m_1 – масса навески оксида магния, г;

V – вместимость мерной колбы, $см^3$;

24,30 и 40,30 – масса моля магния и оксида магния, соответственно, г/моль.

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации магния Δ_{Mg}, $мг/см^3$, проводят по формуле

$$\Delta_{Mg} = C_{Mg} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu 1}}{\mu_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{m1}}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \qquad (А.4)$$

где $\Delta_{\mu 1}$ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества (оксида магния) в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ_1 – массовая доля основного вещества в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_{m1} – предельная возможная погрешность взвешивания, г.

Погрешность установления массовой концентрации магния в основном растворе равна

$$\Delta_{Mg} = 10{,}00 \cdot \sqrt{\left(\frac{2{,}0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}001}{3{,}317}\right)^2 + \left(\frac{0{,}3}{200}\right)^2} = 0{,}201 \text{ мг/см}^3.$$

А.6.3 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов АР-Са и АР-Mg.

Аттестованные значения массовой концентрации кальция АР-Са, мг/см^3 и магния АР-Mg, мг/см^3 рассчитывают по формуле

$$C_{АР-Ca\ (Mg)} = \frac{C_{Ca\ (Mg)} \cdot V_{Ca\ (Mg)}}{V_1}, \qquad (А.5)$$

где $C_{Ca\ (Mg)}$ – массовая концентрация кальция или магния, мг/см^3;

$V_{Ca\ (Mg)}$ – объем раствора кальция или магния, отбираемый пипеткой, см^3;

V_1 – вместимость мерной колбы, см^3.

Расчет погрешности установления величины массовой концентрации кальция в аттестованном растворе АР-Са $\Delta_{АР-Ca}$, мг/см^3 и магния в аттестованном растворе АР-Mg $\Delta_{АР-Mg}$, мг/см^3 проводят по формуле

$$\Delta_{АР-Ca\ (Mg)} = C_{АР-Ca\ (Mg)} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{Ca\ (Mg)}}{M_{Ca\ (Mg)}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_{Ca\ (Mg)}}}{V_{Ca\ (Mg)}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2}, \qquad (А.6)$$

где $C_{АР-Ca(Mg)}$ – приписанное соответствующему аттестованному раствору значение величины массовой концентрации кальция или магния, мг/см^3;

$\Delta_{Ca(Mg)}$ – погрешность установления массовой концентрации кальция или магния в основном растворе, мг/см^3;

$\Delta_{V_{Ca\ (Mg)}}$ – предельное значение возможного отклонения объема $V_{Ca(Mg)}$ от номинального значения, см^3;

Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см^3.

Погрешность установления величины массовой концентрации кальция в аттестованном растворе АР-Са равна

$$\Delta_{АР-Ca} = 1{,}0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}101}{10{,}00}\right)^2 + \left(\frac{0{,}04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2} = 0{,}0110 \text{ мг/см}^3$$

Погрешность установления величины массовой концентрации магния в аттестованном растворе АР-Mg равна

$$\Delta_{АР-Mg} = 1{,}0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}201}{10{,}00}\right)^2 + \left(\frac{0{,}04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2} = 0{,}0206 \text{ мг/см}^3.$$

А.7 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

А.8 Требования к квалификации исполнителей

Аттестованные растворы может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 мес.

А.9 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, величины массовой концентрации кальция и магния в растворе, погрешности их установления и даты приготовления.

А.10 Условия хранения

Основной раствор кальция хранят в плотно закрытой склянке в течение года.

Основной раствор магния хранят в плотно закрытой склянке не более 6 мес.

Аттестованные растворы кальция и магния хранят в плотно закрытых склянках не более 3 мес.

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изменения	введения изменения

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (8632) 22-44-70
Телефон (8632) 22-66-68

gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений № 470.01.00175–2013

Методика измерений массовой концентрации кальция и магния в водах пламенным атомно-абсорбционным методом

разработанная федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт», пр. Стачки, 198, г.Ростов-на-Дону, 344090

и регламентированная РД 52.24.470-2014 Массовая концентрация кальция и магния в водах. Методика измерений пламенным атомно-абсорбционным методом (26 с.),

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Металл	Диапазон измерений массовой концентрации металла X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
Кальций	От 0,5 до 100,0 включ.	0,01+0,017·X	0,01+0,024·X	0,01+0,022·X	0,02+0,051·X
Магний	От 0,1 до 0,2 включ.	0,039·X	0,058·X	0,039·X	0,12·X
	Св. 0,20 до 2,0 включ.	0,028·X	0,042·X	0,026·X	0,086·X
	Св. 2,0 до 20,0 включ.	0,018·X	0,035·X	0,026·X	0,073·X

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Металл	Диапазон измерений массовой концентрации металла X, мг/дм^3	Предел повторяемости r_n, мг/дм^3	Предел воспроизводимости R, мг/дм^3
Кальций	От 0,5 до 100,0 включ.	0,03+0,047·X	0,03+0,066·X
Магний	От 0,1 до 0,2 включ.	0,11·X	0,16·X
	Св. 0,2 до 2,0 включ.	0,078·X	0,12·X
	Св. 2,0 до 20,0 включ.	0,050·X	0,097·X

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.470-2014.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Дата выдачи свидетельства 31.07.2013.

Директор  А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru