МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.10.806–2013

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХЛОРИДОВВ ПРОБАХ РАСПРЕСНЕННЫХ МОРСКИХ ВОД

Методика измерений аргентометрическим методом

Москва
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Государственный океанографический институт имени Н.Н. Зубова» (ФГБУ «ГОИН»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Е.Н. Ктиторова, Ю.С. Лукьянов, И.В. Анкинович, К.К. Иванова

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета 27.12.2013 г., ФГБУ «НПО «Тайфун» 25.12.2013 г.

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 30.12.2013 г.

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «НПО «Тайфун». Свидетельство об аттестации№ 18.27.806/01.00305-2011/2013 выдано 25.07.2013 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» 17.02.2014 г. за номером РД 52.10.806–2013

7 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Содержание

1 Область применения 1

2 Нормативные ссылки 1

3 Требования к показателям точности измерений 3

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы 3

5 Метод измерений 6

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 6

7 Требования к квалификации операторов 7

8 Условия выполнения измерений 7

9 Отбор и хранение проб 7

10 Подготовка к выполнению измерений 8

11 Выполнение измерений 11

12 Вычисление и оформление результатов измерений 13

13 Контроль качества результатов измерений 14

Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов хлористого натрия АР1-Cl^-, АР2-Cl^- для контроля точности измерений массовой концентрации хлоридов в пробах распресненных морских вод 17

Библиография 22

Введение

Хлориды относятся к главным ионам природных вод и присутствуют в водах любых типов. Основными источниками поступления хлоридов в морские воды являются соленосные отложения, магматические породы, в состав которых входят хлорсодержащие минералы (хлорапатит, содамит и др.), вулканические выбросы.

Содержание хлоридов в морских водах высокой солености выражается в промилле (‰) и называется хлорностью, то естьхлорность это концентрация хлоридов в морской воде выраженная в промилле при условии, что все бромиды и иодиды замещены хлоридами.

Распреснённая вода – это морская вода прибрежья, соленость которой ниже морской за счёт большой доли пресных вод. Распресненной морской водой принято считать воду, в которой содержится до 1 ‰ хлорид-иона. Естественно, что концентрация других солей будет незначительна, что приближает ее плотность к пресной воде. Поэтому содержание хлорид-иона в сильно опресненной воде удобнее относить не к 1 кг и выражать в промилле, как это принято для собственно морской воды, а к 1 $дм^3$ и количественно выражать в $мг/дм^3$.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХЛОРИДОВ В ПРОБАХ РАСПРЕСНЕННЫХ МОРСКИХ ВОД

Методика измерений аргентометрическим методом

Дата введения – 2014–07–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации хлоридов в пробах распресненных морских вод и вод морских устьев рек (далее – пробы) в диапазоне от 10,0 до 1000 мг/дм^3 аргентометрическим методом.

1.2 При анализе проб с массовой концентрацией хлоридов, превышающей 1000 мг/дм^3, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

1.3 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за состоянием и загрязнением морских вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.004–91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ Р 12.1.019–2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.021–75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 17.1.3.08–82 Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества морских вод

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

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

РМГ 61–2010Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

РМГ 76–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

Примечания

1 Ссылки на остальные стандарты и технические документы приведены в разделе 4, разделе А.2, А.3 (приложение А).

2 При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», опубликованному по состоянию на 1 января текущего года.

3 Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) документом.

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений, характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений массовой концентрации хлоридов X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение результатов всехрезультатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность результатов измерений, полученных по методике) ±Δ, мг/дм^3
От 10,0 до 1000,0 включ.	0,01X + 0,55	0,02X + 1,10	0,04X + 2,16

3.2 При выполнении измерений в разбавленных пробах погрешность измерения не превышает величины Δр, вычисляемой по формуле

$$\Delta_p = \Delta \cdot \eta , \quad (1)$$

где Δ – погрешность измерений массовой концентрации хлоридов в разбавленной пробе по таблице 1, мкг/дм^3;

η - степень разбавления.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

4.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

– весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228–2008;

– государственный стандартный образец состава водного раствора хлорид-ионов ГСО 7436–98 (далее ГСО);

– дозатор лабораторный по ГОСТ 28311–89переменного объемс наконечниками 1-10 $см^3$ или пипетки градуированные 2-го класса по ГОСТ 29227–91, вместимостью 1 $см^3$ – 4 шт., 2 $см^3$ – 2 шт., 5 $см^3$ – 4 шт., 10 $см^3$ – 1 шт.;

– бюретка не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29251–91 вместимостью 25 $см^3$ – 2 шт.;

– пипетка с одной меткой по ГОСТ 29169-91 не ниже 2-го класса точности вместимостью 5 $см^3$ – 2 шт., 10 $см^3$ – 2 шт., 25 $см^3$ – 2 шт., 50 $см^3$ – 1 шт., 100 $см^3$ – 1 шт.;

– пробирка по ГОСТ 25336–82 вместимостью 10 $см^3$– 1 шт.;

– колбы мерные по ГОСТ 1770–74 не ниже 2-го класса точности с притертой пробкой вместимостью 50 $см^3$ – 21 шт., 100 $см^3$ – 1 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 2 шт., 1000 $см^3$ – 2 шт.;

– колбы конические по ГОСТ 25336–82 исполнения 2 вместимостью 250 $см^3$ – 20 шт.;

– цилиндры мерные по ГОСТ 1770–74 вместимостью 50 $см^3$ – 1 шт.,100 $см^3$ – 2 шт., 250 $см^3$ – 1 шт.;

– стаканы по ГОСТ 25336–82 вместимостью 100 $см^3$ – 1 шт.,150 $см^3$ – 1 шт., 200 $см^3$ – 2 шт., 600 $см^3$ – 2 шт.;

– стаканчики для взвешивания по ГОСТ 25336–82 (бюксы) типа СВ - 19/9;

– воронки лабораторные по ГОСТ 25336–82 диаметром 7-10 см;

– палочка стеклянная;

– склянки для хранения проб и растворов из светлого и темного стекла вместимостью 100,250,500,1000 $см^3$ с притертыми или пластиковыми пробками;

– посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов с завинчивающимися пробками, вместимостью 250,500,1000 $см^3$;

– трубка из силиконовой резины или полихлорвиниловая диаметром 5-6 мм;

– аквадистиллятор ДЭ-4-2 по ТУ–16–10721–79;

– шкаф сушильный общелабораторного назначения с диапазоном температур до 300 °С;

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, имеющих метрологические характеристики лучше или аналогичные указанным в 4.1.

4.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

– серебро азотнокислое (нитрат серебра) по ГОСТ 1277–75, ч.д.а.;

– калий хромово-кислый (хромат калия) по ГОСТ 4459–75, ч.д.а.;

– кислота азотная концентрированная по ГОСТ 4461–77, ч.д.а.;

– фильтрыбумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 6–09–1678–86;

– вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72.

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

Определение массовой концентрации хлоридов аргентометрическим методом предусматривает прямое титрование пробы раствором азотнокислого серебра ($AgNO_3$) до полного осаждения хлоридов. После полного осаждения хлоридов избыток ионов серебра реагирует с индикатором – хроматом калия – с образованием красновато-оранжевого осадка хромата серебра.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации хлоридов в пробах распресненныхморских вод соблюдают требования безопасности, установленные в ГОСТ 12.1.007 и в правилах [1].

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

6.3 Лабораторное помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией согласно ГОСТ 12.4.021 и требованиям пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.009.

6.4 Безопасность при работе с электроустановками должна обеспечиваться согласно ГОСТ Р 12.1.019.

6.5 Вредно действующие вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами[2].

6.6 Сливы растворов, содержащих соли серебра, собирают в специальную посуду, затем обрабатывают и утилизируют согласно правилам обращения с солями серебра.

6.7 Дополнительных требований по охране окружающей среды не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с профессиональным образованием, освоившие методику, со стажем работы в лаборатории не менее 6 мес.

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха .....(22±5) °С;
- атмосферное давление .....от 84,0 до106,7 кПа;
- влажность воздуха .....не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети .....(220±10) В;
- частота переменного тока .....(50±1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ 17.1.3.08 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Пробы морской воды для определения массовой концентрации хлоридовотбирают в склянки с притертыми пробками, либо в полиэтиленовые сосуды, предварительно дважды промытые той же водой вместимостью 250 $см^3$.

Пробы не консервируют, хранят при комнатной температуре.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор серебраазотнокислого с молярной концентрацией 0,07 моль/дм^3

Для приготовления раствора 11,9 г азотнокислого серебра растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см^3, раствор доводят до метки.Точную концентрацию раствора серебра азотнокислого устанавливают в соответствии с 10.2.1.

При наличии мути раствор отстаивают в темном месте до полного осветления и затем сифонируют прозрачную жидкость. Хранят в склянке из тёмного стекла.

10.1.2 Раствор серебраазотнокислого с молярной концентрацией 0,03 моль/дм^3

Для приготовления раствора 5,1 г азотнокислого серебра растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см^3, раствор доводят до метки.Точную концентрацию раствора серебра азотнокислого устанавливают в соответствии с 10.2.2.

При наличии мути раствор отстаивают в темном месте до полного осветления и затем сифонируют прозрачную жидкость. Хранят в склянке из тёмного стекла.

10.1.3 Раствор калия хромовокислого 10%-ный

В стакане вместимостью 150 см^{3}растворяют 25 г калия хромовокислого в 100 см^3 дистиллированной воды, Для удаления хлоридов по каплям

добавляют 10 %-ный раствор азотнокислого серебра до появления слабого красновато-оранжевого осадка. Раствору дают отстояться в течение суток и затем фильтруют через фильтр «белая лента». К фильтрату добавляют 150 $см^3$ дистиллированной воды и тщательно перемешивают.

Хранят в склянке из тёмного стекла 3 мес.

10.1.4 Раствор азотнокислого серебра, 10 %-ный

В стакане вместимостью 100 $см^3$ растворяют 10 г азотнокислого серебра в 90 $см^3$ дистиллированной воды и прибавляют 1-2 капли концентрированной азотной кислоты. При появлении мути раствор отстаивают не менее суток, затем сифонируют прозрачную жидкость.

Хранят в плотно закрытой склянке из тёмного стекла. Раствор устойчив.

10.1.5 Стандартный раствор хлоридов с молярной концентрацией 0,0141 моль/$дм^3$ и массовой концентрацией 0,50 мг/$см^3$

Стандартный раствор готовят из ГСО с содержанием хлорид-ионов 10 г/$дм^3$.

Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают 5,0 $см^3$ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой и переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Если концентрация хлорид-ионов в ГСО не равна точно 10,0 г/$дм^3$, рассчитывают молярную и массовую концентрацию хлоридов в стандартном растворе соответственно концентрации конкретного экземпляра ГСО.

При хранении в плотно закрытой посуде раствор устойчивне менее 3 мес.

При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор хлоридов, приготовленный из хлористого натрия. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении А.

10.2 Определение точной молярной концентрации растворов серебра азотнокислого

10.2.1 Для установления точной молярной концентрации раствора серебра азотнокислого 0,07 моль/дм^3, в коническую колбу вместимостью 250 см^3 с помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 25 см^3 помещают 25,0 см^3 аттестованного раствора хлоридов с молярной концентрацией 0,0141 моль/дм^3, добавляют 75 см^3 дистиллированной воды и 1 см^3 раствора калия хромовокислого.

Раствор в колбе перемешивают и титруют раствором серебра азотнокислого с молярной концентрацией 0,07 моль/дм^3 до появления красновато-оранжевого осадка.

Титрование повторяют и, при отсутствии расхождения в объёмах раствора серебра азотнокислого более 0,05 см^3, за результат принимают среднюю величину. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более чем на 0,05 см^3. Одновременно выполняют холостое определение, используя для титрования 100 см^3 дистиллированной воды.

10.2.2 Для установления точной молярной концентрации раствора серебра азотнокислого 0,03 моль/дм^3, в коническую колбу вместимостью 250 см^3 с помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 10 см^3 помещают 10,0 см^3 аттестованного раствора хлоридов с молярной концентрацией 0,0141 моль/дм^3, добавляют 90 см^3 дистиллированной воды и 1 см^3 раствора калия хромовокислого.

Раствор в колбе перемешивают и титруют раствором серебра азотнокислого с молярной концентрацией 0,03 моль/дм^3 до появления красновато-оранжевого осадка. Титрование повторяют и, при отсутствии расхождения в объёмах раствора $AgNO_3$ более 0,05 см^3, за результат принимают среднюю величину. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более чем на 0,05 см^3. Одновременно выполняют холостое определение, используя для титрования 100 см^3 дистиллированной воды.

10.2.3 Молярную концентрацию раствора нитрата серебра C_2, моль/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2 - V_{хол}}, \qquad (2)$$

где C_1– молярная концентрация стандартного раствора хлоридов, моль/дм^3;

V_1– объём раствора хлоридов, см^3;

V_2– объём раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование стандартного раствора хлоридов, см^3;

$V_{хол.}$– объём раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование холостой пробы, см^3.

11 Выполнение измерений

11.1 Общие требования

К выполнению измерений приступают только тогда, когда температура проб достигнет комнатной температуры. Для этого пробы необходимо выдержать в помещении лаборатории не менее часа.

11.2 Выбор условий титрования

Перед выполнением измерений массовой концентрации хлоридов в пробе воды неизвестного состава следует провести предварительную оценку величины массовой концентрации хлоридов в пробе.

Для этого к 5 $см^3$ пробы воды прибавляют две капли раствора калия хромовокислого и титруют раствором серебра азотнокислого с молярной концентрацией раствора 0,07 моль/$дм^3$. Объем пробы на определение и раствор для титрования выбирают в соответствии с таблицей 2.

Т а б л и ц а 2 – Предварительная оценка содержания хлоридов в пробе

Количество серебра азотнокислого с молярной концентрацией раствора 0,07 моль/$дм^3$ на титрование, $см^3$	Ориентировочная массовая концентрация хлорид-ионов, $мг/дм^3$	Объем пробы на определение, $см^3$	Молярная концентрация серебра азотнокислого на титрование при выполнении измерений, моль/$дм^3$
Менее 1	Менее 500	100	0,03
От 1 до 2	Свыше 500 до 1000	50	0,07

11.3 Титрование

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ отмеривают пипеткой требуемый объем аликвоты пробы. Если объем аликвоты пробы меньше 100 $см^3$, то ее разбавляют до 100 $см^3$ дистиллированной водой. Добавляют 1 $см^3$ раствора калия хромовокислого и титруют нитратом серебра при

энергичном перемешивании до появления слабой оранжевой окраски осадка не исчезающей в течение 20 с после добавления последней капли нитрата серебра.

Для установления конечной точки титрования целесообразно использовать «свидетель», в качестве которого используют недотитрованную пробу приблизительно с таким же содержанием хлоридов, как и в анализируемой пробе. Титрование повторяют и, если расхождение в объемах раствора нитрата серебра не превышает 0,2 см^3, за результат принимают их среднее значение. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

Одновременно с титрованием анализируемых проб выполняют титрование холостой пробы – 100 см^3 дистиллированной воды; при этом содержание хлоридов в дистиллированной воде не должно превышать значений, установленных ГОСТ 6709.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Массовую концентрацию хлоридов в анализируемой пробе воды X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{35{,}45 \cdot V \cdot C \cdot 1000}{V_з - V_{хол}}, \quad (3)$$

где 35,45 – молярная масса хлорид-иона, г/моль;

V– объём раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование анализируемой пробы, см^3;

C– молярная концентрация раствора нитрата серебра, моль/дм^3;

$V_з$– объем аликвоты пробы воды, взятый для титрования, см^3;

$V_{хол}$– объём раствора нитрата серебра, израсходованный на

титрование холостой пробы, $см^3$.

12.2 За результат X принимают среднее арифметическое из двух параллельных измерений концентрации хлоридов, если расхождение между ними не превышает предела повторяемости r по таблице 3.

Если расхождение превышает предел повторяемости, выполняют повторное титрование растворов рабочих проб. При повторном расхождении результаты анализа бракуются, а в лаборатории проводится выяснение причин, приводящих к неудовлетворительным результатам.

12.3 Результат измерений массовой концентрации хлоридов в документах представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \ (P = 0,95), \qquad (4)$$

где X –среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми удовлетворяет условию повторяемости в соответствии с 12.2, $мг/дм^3$;

$\pm \Delta$ –границы характеристики погрешности измерений массовой концентрации хлоридов (таблица 1), $мг/дм^3$.

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

13 Контроль качества результатов измерений

13.1 Общие положения

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

– оперативный контроль процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и погрешности результатов анализа).

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости приведены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости с вероятностью 0,95 (P=0,95)

Диапазон измерения, массовой концентрации хлоридов X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) R, мг/дм^3
От 10,0 до 1000,0 включ.	0,03X + 1,52	0,06X + 3,05

13.1.2 Оценки внутрилабораторной прецизионности могут быть проведены с использованием алгоритмов, изложенных в рекомендациях РМГ 61 при реализации этих алгоритмов в конкретной лаборатории.

Примечание – Допустимо, на начальном этапе внедрения процедуры внутреннего контроля или при сложности организации в лаборатории работ по оценке показателей качества результатов анализа морских вод, лабораторные характеристики погрешности устанавливать расчетным способом на основе следующих выражений $\Delta_л$ = 0,84 Δ; $R_л$=0,84R; $\sigma_{R_л} = \frac{\sigma_R}{1,2}$.

13.1.3 Периодичность контроля регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории (или другом документе системы качества, регламентирующем процедуры внутрилабораторного контроля) с учетом

требований РМГ 76.

Примечание – При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в двух лабораториях, проводят по ГОСТ Р ИСО 5725–6 с использованием значений предела воспроизводимости R, приведенного в таблице 3.

13.2 Оперативный контроль повторяемости

Для оперативного контроля повторяемости отобранную пробу воды делят на две части и проводят параллельные измерения в соответствии с разделом 11.

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

$$r_к = |X_1 - X_2| \le r, \quad (5)$$

Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r, \quad (6)$$

где r – предел повторяемости в соответствии с таблицей 3, мг/дм^3.

При невыполнении условия (6) процедуру измерения повторяют. При повторном невыполнении условия (6) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их в соответствии с РМГ 76.

Приложение А
(рекомендуемое)
Методика приготовления аттестованного раствора хлоридов АР1-Cl^- для контроля точности измерений массовой концентрации хлоридов в пробах распресненных морских вод

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора хлоридов, предназначенного для установления точной молярной концентрации растворов нитрата серебра и контроля точности измерений массовой концентрации хлоридов в пробах распресненных морских вод аргентометрическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованного раствора приведены в таблице А.1.

Таблица А1 – Метрологические характеристики аттестованного раствора хлоридов

Шифр аттестованного раствора	Аттестованное значение концентрации хлоридов		Границы погрешности концентрации хлоридов (Р=0,95)		Срок годности, мес
	Массовой, мг/см^3	Молярной, моль/дм^3	Массовой, мг/см^3	Молярной, моль/дм^3	
АР1-Cl^-	0,5000	0,0141	0,0007	0,00002	Не более 6

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства

А.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228–2008.

А.3.2 Колба мерная 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770–74 вместимостью 1000 $см^3$.

А.3.3 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ 19/9 по ГОСТ 25336–82.

А.3.4 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

А.3.5 Шпатель.

А.3.6 Промывалка.

А.3.7 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336–82 с безводным хлоридом кальция.

А.3.8 Шкаф сушильный общелабораторного назначения с диапазоном температур до 300 °С.

А.4 Исходные компоненты аттестованного раствора

А.4.1 Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233–77, х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,9 %.

А.4.2 Хлорид кальция по ГОСТ 450-77, безводный.

А.4.3 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72.

А.5 Процедура приготовления аттестованного раствора хлоридов АР1-Cl^-

Для приготовления аттестованного раствора АР1-Cl^-взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,8242 г хлорида натрия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре от 250 °С до 270 °С в течение 2 ч. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят объём раствора до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают молярную концентрацию хлоридов 0,0141 моль/$дм^3$ и массовую концентрацию 0,5000 мг/$см^3$.

А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора

Аттестованное значение молярной концентрации хлоридов M_1, моль/дм^3, рассчитывают по формуле

$$M_1 = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot 58{,}44} \qquad (А1)$$

где m – масса навески хлорида натрия, г;

V – вместимость мерной колбы, см^3.

58,44 – молярная масса хлорида натрия, г/моль.

Аттестованное значение массовой концентрации хлоридов C_1, мг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{m \cdot 35{,}45 \cdot 1000}{V \cdot 58{,}44} \qquad (А.2)$$

где m– масса навески хлорида натрия, г;

V– вместимость мерной колбы, см^3.

35,45 и 58,44 – молярная масса хлорид-иона и хлорида натрия соответственно, г/моль.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-Cl^- выполняют по формулам

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_\mu}{\mu})^2 + (\frac{\Delta_m}{m})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2}$$

или

$$\Delta_{1M} = M_1 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_\mu}{\mu})^2 + (\frac{\Delta_m}{m})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2} \qquad (А.3)$$

где C_1 (M_1) – приписанное раствору АР1-Cl^- значение массовой (молярной) концентрации хлоридов, мг/см^3 (моль/дм^3);

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества (NaCl) в реактиве, приписанная реактиву квалификации «х.ч.», %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески хлорида натрия, г;

Δ_v – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

V – вместимость мерной колбы, см^3.

Погрешностьприготовленияаттестованногорастворааттестованногорастворааттестованногораствораа

А.9 Требования к маркировке

На склянку с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения раствора, массовой и молярной концентрации хлоридов, погрешности ее установления и даты приготовления раствора.

А.10 Условия хранения

Аттестованный раствор следует хранить в склянке с притертой стеклянной или пластиковой пробкой при комнатной температуре не более 6 мес.

Библиография

[1] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. – Л.: Гидрометеоиздат, 1983.

[2] ПНД Ф 12.13.1-03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).

Лист регистрации изменений

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

Ключевые слова: распресненные морские воды, массовая концентрация хлоридоваргентометрический метод

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-производственное объединение «ТАЙФУН»
(ФГБУ «НПО «Тайфун»)

Россия, 249038, г. Обнинск Калужской обл., ул. Победы, 4
телефон.: (48439)71540, факс: (48439)40910, e-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 18.27.806 01.00305–2011/2013

Массовая концентрация хлоридов в пробах распресненных морских вод. Методика измерений аргентометрическим методом,
разработанная
Федеральным государственным бюджетным учреждением «Государственный океанографический институт имени Н.Н. Зубова» (ФГБУ «ГОИН»), Кропоткинский пер., 6, г. Москва, 119034,
предназначенная для целей мониторинга загрязнения окружающей среды и регламентированная в
РД 52.10.806–2013 «Массовая концентрация хлоридов в пробах распре-пресненных морских вод. Методика измерений аргентометрическим методом» (22 с.),
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–2009 «Методики (методы) измерений».

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов экспериментальных исследований по разработке методики измерений.

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

Дата выдачи: 25.07.2013

Генеральный директор МП **В.М. Шершаков**

Приложение
к свидетельству об аттестации
методики (метода) измерений
№ 18.27.8061.00305—2011/2013

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.10.806—2013 «Массовая концентрация хлоридов в пробах распресненных морских вод. Методика измерений аргентометрическим методом»,
соответствующие предъявляемым метрологическим требованиям, приведены в таблицах 1 и 2 (при принятой вероятности P= 0,95).

Таблица 1– Диапазон измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – повторяемости, воспроизводимости, точности

Наименование компонента	Диапазон измерений, мг/дм³	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, мг/дм³	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, мг/дм³	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность результатов измерений, полученных по методике) ± Δ, мг/дм³
Хлориды	От 10,0 до 1000,0 включ.	0,01·X +0,55	0,02·X +1,10	0,04·X + 2,16

* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях

Таблица 2–Значения пределов повторяемости и воспроизводимости

Наименование компонента	Диапазон измерений, мг/дм³	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, мг/дм³	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, мг/дм³
Хлориды	От 10,0 до 1000,0 включ.	0,03·X +1,52	0,06·X+3,05

При реализации методики измерений 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 среднего квадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).
Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику измерений РД 52.10.806-2013.
Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Начальник ЦМТР **А.Ф. Ковалев**

МП

gost.e-ecolog.ru