ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»



Г.М. Цветков

«1» августа 2002 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

СВОБОДНОЙ И ОБЩЕЙ ЩЕЛОЧНОСТИ В ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ, ОСАДКАХ, ШЛАМАХ, АКТИВНОМ ИЛЕ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.31-02

Методика допущена к применению в сфере государственного регулирования

Номер в реестре аттестованных методик Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2005.01762



МОСКВА 2002г.
(издание 2017г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена научно-техническим советом ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГУ «ФЦАО»).

Протокол заседания НТС ФГУ «ФЦАО» от 15 августа 2005г.

Директор Г.М.Цветков

Методика аттестована Федеральным Государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС»). Свидетельство об аттестации **№ 25-05 от 15 апреля 2005 года.**

Методика внесена в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. Регистрационный код реестре ФИФ **ФР.1.31.2005.01762.**

Актуализированное издание 2017г.

Разработчик: НТФ «Хромос»
Адрес: 115088, г. Москва, ул. Угрешская, 2.
Телефон/факс: (499) 126 -42- 52.
моб. 8-906-086-21-49, 8-902-363-92-72.
E –mail: gost.e-ecolog.ru
к.т.н. Воронович Н.В., 8 (8442) 922-273
Эксперт СДСЭМ Налимова С.С.

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика предназначена для измерений свободной и общей щелочности в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях природных и искусственно созданных водоемов методом потенциометрического титрования.

Определению не мешают окраска, мутность, окислители, восстановители, повышенное содержание солей (до 20 г/дм^3).

Диапазон измерений содержания общей и свободной щелочности (1,0 – 240) мг-экв/дм^3.

2 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в соответствии с методикой, значение погрешности (и её составляющих) результатов анализа не превышает значений, приведенных в таблице 1, для соответствующих диапазонов измерений.

Таблица 1- Метрологические характеристики

Диапазон измерений щелочности, мг-экв/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности) ±δ, %, при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, %, P=0,95, n=2
От 1,0 до 240 вкл.	10	3	5	8

3 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, ПОСУДЕ, РЕАКТИВАМ И МАТЕРИАЛАМ

3.1 Средства измерений

3.1.1 Иономер или pH-метр (например И-130, И-120, pH-121, ЭВ-74) с основной абсолютной погрешностью ± 0,1 ед.pH по ГОСТ 27987-88.

3.1.2 Электрод стеклянный комбинированный (например ЭСК-10601, ЭСК-10602) по ГОСТ 22261-94 и ТУ 4215-004-35918409-2009.

3.1.3 Электрод сравнения (например ЭСр-10101, ЭСр-10102) по ГОСТ 22261-94 и ТУ 4215-020-89650280-2009.

3.1.4 Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 210 г по ГОСТ OIML R 76-1-2011.

3.1.5 Бюретки I -1-2-2-0,01, I -1-2-25-0,1, I -1-2-50-0,1 по ГОСТ 29251-91.

3.1.6 Колбы мерные вместимостью 1-100-2, 1-500-2, 1-1000-2 по ГОСТ 1770-74.

3.1.7 Пипетки с одной отметкой 1-2-10 по ГОСТ 29169-91.

3.1.8 Пипетки градуированные 1-2-2-10 по ГОСТ 29227-91.

3.1.9 Цилиндры 1-25-2, 1-50-2, 1-100-2 по ГОСТ 1770-74.

3.1.10 Стандарт-титры по ГОСТ 8.135-2004.

3.2 Вспомогательное оборудование и посуда

3.2.1 Воронки стеклянные В-75-110, В-100-150 по ГОСТ 25336-82.

3.2.2 Стаканы В-1-50 ТС, В-1-150 ТС, В-1-300 ТС по ГОСТ 25336-82.

3.2.3 Мешалка магнитная.

3.2.4 Насос водоструйный вакуумный по ГОСТ 25336-82.

3.2.5 Термокомпенсатор (например ТКА-4).

3.2.6 Емкости стеклянные (пластиковые) или пакеты пластиковые для отбора и хранения проб, вместимостью не менее 1000 $см^3$.

3.2.7 Часы или таймер.

3.3 Реактивы и материалы

3.3.1 Калий хлористый, квалификации "х.ч", по ГОСТ 4234-77.

3.3.2 Кислота соляная, квалификации "х.ч", по ГОСТ 3118-77.

3.3.3 Натрия гидроксид, квалификации "х.ч", по ГОСТ 4328–77.

3.3.4 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

3.2.5 Воздух по ГОСТ 17433-80 (или микрокомпрессор МК).

3.3.6 Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026-76.

3.3.7 Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

3.3.8 Марля медицинская по ГОСТ 9412-93.

3.3.9 Вазелин медицинский по ГОСТ 3582-84.

Примечания

1 Допускается применение других средств измерений утвержденного типа, вспомогательного оборудования, посуды, реактивов и материалов (в т.ч. импортных), метрологические и технические характеристики которых не хуже указанных выше и обеспечивают нормируемую точность измерений.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленном порядке.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Определение щелочности основано на титровании подготовленного фильтрата пробы сильной кислотой до достижения значения pH, эквивалентного свободной и общей щелочности.

Применяется ручное или автоматическое титрование с помощью блока автоматического титрования (БАТ), включающего в комплект бюретку и pH-метр.

Щелочность пробы обусловлена наличием ионов OH^-, CO_3^{2-}, HCO_3^-, S^{2-}, HS^-, PO_4^{3-}, HPO_4^{2-},CH_3COO^-, анионов гуминовых кислот и др., которые характеризуют состав данного образца в зависимости от его происхождения. Шламы промышленных сточных вод в зависимости от специфики предприятия могут иметь в своем составе ионы OH^-, CO_3^{2-}, S^{2-}, PO_4^{3-}.

Для донных отложений природных водоемов наиболее характерны ионы CO_3^{2-}, HCO_3^-, постоянно присутствующие в водах. Фильтрат сброженного осадка характеризуется наличием анионов летучих жирных кислот, образующихся в процессе сбраживания сырого осадка, большей частью ацетатами.

Исходное значение pH пробы может охарактеризовать состав ионов следующим образом:

I. Если исходное значение pH > 8,3, то в пробе присутствуют анионы OH^-, CO_3^{2-}, S^{2-}, PO_4^{3-}, и характеризуют свободную щелочность. Эти анионы при титровании до pH = 8,3 образуют ионы HCO_3^-, HS^-, HPO_4^{2-};

II. Если исходное значение pH < 8,3, то в пробе присутствуют анионы HCO_3^-, HS^-, HPO_4^{2-},CH_3COO^-. Титрование сильной кислотой идет до образования соответствующих слабых кислот H_2CO_3, H_2S, H_3PO_4. Кривая титрования показывает точку эквивалентности данных кислот при pH=4,5. Титрование ацетат-ионов с образованием уксусной кислоты при pH=3,5.

Таким образом, определение щелочности включает в себя титрование пробы от исходного значения pH до pH=8,3 – свободная щелочность, включающая состав ионов I-й группы, и титрование пробы от исходного значения pH до pH=4,5 – общая щелочность, включающая состав ионов I-й, II-й групп. Титрование фильтрата сброженного осадка и проб, имеющих известный качественный состав по ацетат-ионам, проводится до pH=3,5. Содержание ионов II-й группы определяется по разности титрования общей и свободной щелочности.

Время необходимое для выполнения измерений одной пробы – 30 минут, одновременно шести проб – 1,3 час.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1 При выполнении анализов соблюдают требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 При работе с электроустановками соблюдают правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

5.3 Помещения лаборатории должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5.4 При выполнении измерений соблюдают требования безопасности по инструкциями, прилагаемыми к приборам. Организацию обучения работающих безопасности труда проводят по ГОСТ 12.0.004-15.

5.5 Помещения лаборатории должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-08.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалистов, имеющих высшее или среднее специальное образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедших соответствующий инструктаж, освоивших метод в процессе тренировки.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха	от 15 ^{0}С до 25 ^{0}С;
- атмосферное давление	от 84 до 106 кПа;
- относительная влажность воздуха, не более	80 %;
- напряжение переменного тока, В	(220^{+22}_{-33});
- частота переменного тока, Гц	(50 ± 1).

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка дистиллированной воды

Дистиллированную воду для стандартных буферных растворов предварительно кипятят в течение (30 - 40) минут для удаления растворенной углекислоты. Охлаждают до температуры (20 ± 2)°С.

8.2 Приготовление стандартных буферных растворов с pH=1,68, pH=6,86, pH=9,18

Стандартные буферные растворы готовят из стандарт-титров в соответствии с инструкцией к пользованию стандарт-титрами для pH-метрии.

В случае измерения pH раствора, превышающего указанный диапазон значений стандартных буферных растворов, применяют буферные растворы, охватывающие диапазон измерений.

Допускается приготовление буферных растворов согласно ГОСТ 4919.2-77 в рабочем диапазоне значений pH.

Буферные растворы хранят в плотно закрытой полиэтиленовой (щелочные) или стеклянной посуде не более 2-х месяцев.

8.3 Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3

Пипеткой вместимостью 10 см^3 помещают 8,5 см^3 концентрированной соляной кислоты плотностью 1,188 г/см^3 в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 с предварительно налитой дистиллированной водой в объеме (200 - 300) см^3 и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

Коэффициент поправки соляной кислоты устанавливают по ГОСТ 25794.1-83 и проверяют 1 раз в месяц.

Срок хранения 6 месяцев в стеклянной посуде в местах, защищенных от попадания прямых солнечных лучей.

8.4 Подготовка электрода сравнения (вспомогательного).

Перед эксплуатацией электрода сравнения необходимо ознакомиться с паспортом к электроду и уточнить концентрацию KCl (внутренний раствор) в потенциалообразующем полуэлементе данного типа электрода (моль/дм^3).

Для заполнения электрода применяют электролит с составом, аналогичным его внутреннему раствору:

Молярная концентрация KCl, моль/дм^3	Навеска KCl, г
4,2 (насыщ.)	160,000
3,5	130,453
3,0	111,825

Разборку, заполнение и сборку электрода проводят в точном соответствии с Инструкцией по заполнению электрода сравнения электролитом, приведенной в паспорте к электроду.

Снимают с электрода защитный колпачок и промывают нижнюю часть электрода дистиллированной водой. Проверяют уровень электролита в электроде. Электрод должен быть заполнен не менее чем на 2/3 раствором электролита. В случае необходимости доливают или полностью заменяют электролит в электроде согласно Инструкции.

8.4.1 Приготовление электролита

Навеску KCl, соответствующую внутреннему раствору, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают 300-400 см^3 дистиллированной воды. Нагревают раствор до температуры (60±2) °С, перемешивают раствор до полного растворения кристаллов KCl. Охлаждают раствор до температуры (20±2) °С, доводят объем до метки дистиллированной водой, перемешивают.

8.5 Подготовка стеклянного (измерительного) электрода.

Помещают рабочую мембрану (шарик) электрода в раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 и выдерживают в нем не менее 8 часов.

При использовании электродов других марок подготовку проводят в строгом соответствии с Паспортами к электродам.

8.6 Настройка иономера

8.6.1 Выполняют настройку иономера по стандартным буферным растворам с pH=1,68 и pH=9,18. Для этого стаканчик с буферным раствором помещают под термокомпенсатор, измерительный стеклянный и вспомогательный хлорсеребряный электроды устанавливают так, чтобы раствор полностью по-

крывал шарик стеклянного электрода. Нижний конец хлорсеребряного электрода должен быть ниже шарика стеклянного электрода. На поверхности шарика не должно быть пузырьков воздуха. Термокомпенсатор должен быть погружен в раствор на глубину не менее 30 мм.

Включают магнитную мешалку.

Измеряют pH буферного раствора, спустя (2 – 3) минуты повторяют измерение. Если оба значения совпадают, то потенциал электрода считают установившимся и приступают к подстройке прибора. Подстройка прибора производится в строгом соответствии с паспортом.

Электрод между измерениями тщательно ополаскивают дистиллированной водой, снимают ее капли чистой фильтровальной бумагой и ополаскивают 2 раза небольшими порциями нового буферного раствора. Проверяют показания pH-метра по буферному раствору pH=6,86. Удостоверяются в правильности показаний прибора.

8.6.2 После проверки и коррекции прибора электроды, термокомпенсатор и стаканчик тщательно ополаскивают дистиллированной, а затем исследуемой водой. Остатки воды с электродов удаляют фильтровальной бумагой.

8.7 Подготовка установки для титрования

8.7.1 Собирают установку потенциометрического титрования согласно паспорту к прибору (см. рис.1).

Заливают в стаканчик дистиллированную воду и погружают в нее электроды.

Производят промывку системы в соответствии с требованиями паспорта.

8.7.2 Выбирают положение дозирующей трубки в зависимости от крутизны кривой титрования.

Если кривая титрования имеет крутой фронт (титрование гидроксид- и карбонат-ионов), дозирующую трубку располагают на некотором расстоянии от измерительного электрода, чтобы титрование вблизи конечной точки проходило плавно. В данном случае очень важно перемешивание.

При пологом фронте кривой титрования (ацетат-ионов) дозирующую трубку располагают близко к измерительному электроду, чтобы избежать перетитровывания раствора.

8.7.3 Выбирают ширину зоны импульсной подачи раствора в зависимости от крутизны кривой титрования согласно требований паспорта.

8.7.4 Выбирают значение выдержки титрования в пределах (20 - 40)с путем пробного титрования в зависимости от скорости протекания реакции и перемешивания раствора.

8.7.5 Порядок титрования осуществляют в строгом соответствии с паспортом прибора.

8.7.6 Во время работы настройку прибора периодически проверяют по буферному раствору с pH=6,86.

8.7.7 По окончании работы с прибором электроды должны оставаться погруженными в воду или в раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3.

9 ОТБОР ПРОБ

9.1 Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Метод отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа», ГОСТ 27753.1-88 «Грунты тепличные. Методы отбора проб», ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность», а также в соответствии с методическими рекомендациями ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3:3.2-03 «Отбор проб почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, шламов промышленных сточных вод, отходов промышленного производства и потребления» и других нормативных документов, утвержденных и применяемых в установленном порядке.

9.2 Пробы твердых отходов, осадки с иловых и шламовых площадок отбирают методом точечных проб послойно с глубины (0 - 5) см, (5 - 20) см и (20 см – не более 1 м), массой не менее 200 г каждая.

Точечные пробы отбирают на пробной площадке послойно с таким расчетом, чтобы каждая проба представляла собой часть осадка типичного для данных сооружений.

Отбирают точечные пробы осадков и шламов с иловых и шламовых площадок в зависимости от физических параметров, т.е. ножом или шпателем из прикопок или зачерпыванием пробоотборником.

Для анализа объединенную пробу составляют не менее, чем из пяти точечных проб, взятых с одной пробной площадки. Объединенную пробу составляют путем смешивания точечных проб, отобранных на одной площадке.

Масса объединенной пробы должна быть не менее 1 кг.

9.3 Пробы жидких осадков отбирают из трубопроводов или других технологических сооружений с учетом конструкции:

- осадок после отстойников, илоуплотнителей, метантенков отбирают из трубопровода при перекачивании осадка в приемник, не ранее чем через 10 минут работы перекачивающего насоса.

Точечные пробы осадков отбирают с интервалом 10 минут в количестве (3 – 4), объемом не менее 500 $см^3$ каждая. Сливают в ведро, тщательно перемешивают.

Для анализа отбирают объединенную пробу в отдельные стеклянные сосуды вместимостью (0,5 – 2) $дм^3$.

9.4 Определение проводят не позднее чем через 6 часов после отбора пробы. Пробу не консервируют. При отборе жидких проб емкость заполняют доверху, чтобы не осталось пузырьков воздуха. При транспортировке предохраняют от нагревания.

9.5 Проводят фильтрование осадка через ватно-марлевый фильтр, состоящий из слоя ваты, плотно уложенного по диаметру воронки слоем в 1 см. С двух сторон вату закрывают двумя слоями марли.

Для ускорения фильтрации допускается применение водоструйного насоса.

9.6 Когда влажность отобранной пробы менее 90%, производят расчет на основании фактического значения влажности и доводят, добавляя расчетное количество дистиллированной воды, до значения влажности не менее 90%. Выдерживают пробу не менее 4 часов. Проводят фильтрование по п.9.5 и далее проводят анализ.

Если проба имеет низкую температуру (около 0°С), то она должна быть прогрета до температуры (20 ± 5)°С.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Определение свободной щелочности

В мерную колбу отбирают 100 $см^3$ фильтрата анализируемой пробы (или объем от 5 $см^3$, разбавленный до 100 $см^3$ прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой), помещают в стаканчик для титрования, погружают магнитную вертушку и устанавливают на магнитную мешалку. Опускают и закрепляют электроды таким образом, чтобы шарик измерительного электрода полностью находился в жидкости. Закрепляют в держателе дозирующую трубку, опустив ее так, чтобы она не доставала магнитной мешалки.

Включают мешалку.

Титруют раствором соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1моль/$дм^3$ до установления pH = (8,3 ± 0,1). Показания считают установившимися не ранее чем через 1,5 минут после прекращения дрейфа измерительного прибора. Во избежание перетитровывания, вблизи точки эквивалентности (pH=8,3) раствор подают по каплям.

При проведении автоматического титрования порядок титрования и отсчет количества титрующего раствора проводят в соответствии с паспортом на блок автоматического титрования (БАТ-15).

Производят отсчет количества титрующего раствора по бюретке на проведение титрования до pH=8,3 (V_1, см^3).

Выполняют по два параллельных определения.

10.2 Определение общей щелочности

Мерной колбой отбирают 100 см^3 фильтрата анализируемой пробы (или объем от 5 см^3, разбавленный до 100 см^3 прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой), помещают в стаканчик для титрования и продувают воздух в течение (2 – 3) минут, используя микрокомпрессор или воздух КИП.

Устанавливают на магнитную мешалку. Опускают и закрепляют электроды таким образом, чтобы шарик измерительного электрода полностью находился в жидкости. Закрепляют в держателе дозирующую трубку, опустив ее так, чтобы она не доставала до магнитной вертушки.

Включают мешалку.

Титруют раствором соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 до установления pH=(4,5±0,1). Вновь продувают воздух в течение (2 – 3) минут и, если показания прибора изменились, то дотитровывают.

Показания прибора считают установившимися не ранее чем через 1,5 минут после прекращения дрейфа измерительного прибора. Во избежание перетитровывания, вблизи точки эквивалентности (pH=4,5±0,1) раствор подают по каплям.

Производят отсчет количества титрующего раствора по бюретке на проведение титрования до pH=4,5 (V_2, см^3).

При анализе фильтрата сброженного осадка или пробы, по своей характеристике имеющей в своем составе анионы карбоновых кислот, титрование проводят до значения pH = (3,5 ±0,1).

Выполняют по два параллельных определения.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Расчет свободной (Р) и общей (М) щелочности, мг-экв/дм^3, проводят по формулам

$$P = \frac{V_1 \cdot N \cdot K \cdot 1000}{V_{пр}} \quad (1)$$

$$M = \frac{V_2 \cdot N \cdot K \cdot 1000}{V_{пр}}, \quad (2)$$

где V_1 - объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование до pH=8,3 от исходного значения pH, $см^3$;

V_2 - объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование до pH=4,5 (3,5) от исходного значения pH, $см^3$;

N -молярная (нормальная) концентрация раствора соляной кислоты, моль/$дм^3$ (г-экв/$дм^3$, н.);

K - поправочный коэффициент раствора соляной кислоты;

$V_{пр}$ - объем пробы, взятый для анализа, $см^3$.

11.2 За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняются условия приемлемости

$$\frac{2\cdot|P_1 - P_2|\cdot 100}{(P_1 + P_2)} \le r \qquad (3)$$

$$\frac{2\cdot|M_1 - M_2|\cdot 100}{(M_1 + M_2)} \le r \qquad (4)$$

где P_1, P_2 (M_1, M_2)– результаты параллельных определений свободной (общей) щелочности, мг-экв/$дм^3$;

r – значение предела повторяемости (таблица 1), %.

11.3 Если условие (3) или (4) не выполняется, получают еще два результата в полном соответствии с данной методикой. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условия

$$\frac{4\cdot|P_{max} - P_{min}|\cdot 100}{(P_1 + P_2 + P_3 + P_4)} \le CR_{0,95}(n) \qquad (5)$$

$$\frac{4\cdot|M_{max} - M_{min}|\cdot 100}{(M_1 + M_2 + M_3 + M_4)} \le CR_{0,95}(n) \qquad (6)$$

где P_{max}, P_{min} (M_{max}, M_{min})– максимальное и минимальное значения из полученных четырех результатов параллельных определений свободной (общей) щелочности, мг-экв/$дм^3$;

$CR_{0.95}(n)$ – значение критического диапазона для уровня вероятности P=0,95 и n результатов определений.

$$CR_{0,95} = f(n)\cdot\sigma_r$$

Для n=4

$$CR_{0,95} = 3,6\cdot\sigma_r, \qquad (7)$$

Если условия (5) или (6) не выполняются, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями МВИ.

11.4 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\overline{P} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{P}, \text{ при P=0,95,}$$
$$\overline{M} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{M}, \text{ при P=0,95,}$$

где $\overline{P}(\overline{M})$ – среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми (п.п.11.2-11.3), мг-экв/дм^3;

$\pm\delta$ – границы относительной погрешности измерений, % (таблица 1)..

Если полученный результат анализа ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, то производят следующую запись: «содержание щелочности менее 1,0 мг-экв/дм^3 (более 240 мг-экв/дм^3)».

12 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

а) при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;

б) при проверке совместимости результатов измерений, полученных при сличительных испытаниях (при проведении аккредитации лабораторий, при проведении процедур подтверждении компетентности аккредитованных лабораторий, при арбитражных измерениях).

Для проведения проверки приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости каждая лаборатория использует пробы, оставленные на хранение (резервные пробы).

Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле

$$\frac{2 \cdot \left| X_{cp1} - X_{cp2} \right| \cdot 100}{(X_{cp1} + X_{cp2})} \le CD_{0,95} \qquad (8)$$

где X_{cp1}, X_{cp2} - средние значения свободной или общей щелочности, полученные в первой и второй лабораториях, мг-экв/дм^3;

$CD_{0,95}$ - значение критической разности, рассчитывают по формуле

$$CD_{0,95} = 2{,}77 \cdot 0{,}01 \cdot X_{cp1,2} \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)} \qquad (9)$$

где 2,77 - коэффициент критического диапазона (P=0,95, n=2) для двух определений,

полученных в условиях воспроизводимости по ГОСТ Р ИСО 5725-6;

$X_{ср1,2}$ - среднее арифметическое значение измеряемого показателя полученное в первой и второй лабораториях;

σ_R - показатель воспроизводимости, % (таблица 1);

σ_r - показатель повторяемости, % (таблица 1).

Если критическая разность не превышена, то приемлемы оба результата измерений, проводимых двумя лабораториями, и в качестве окончательного результата используют их среднее арифметическое значение. Если критическая разность превышена, то выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (5.3.3).

При разногласиях руководствуются ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (5.3.4).

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения повторяемости по п.6.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6 и показателя правильности по п.6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

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

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ СХЕМА УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

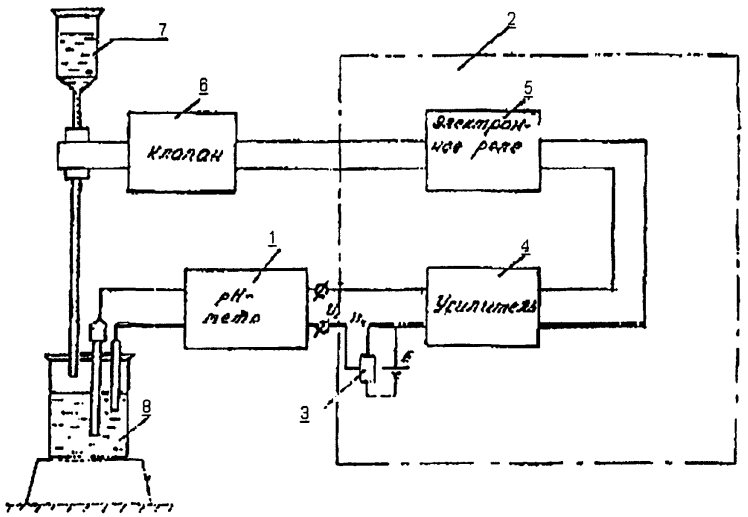


Рисунок А.1

1 – pH метр-милливольтметр; 2 –блок автоматического титрования БАТ-15; 3 – задатчик конечной точки титрования; 4 – усилитель; 5 – электронное реле; 6 – электромагнитный клапан; 7 – титрующий раствор; 8 – титруемый раствор.

ВНИИМС

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО–ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ

119361 Москва, Озёрная ул., д. 46 E-mail: gost.e-ecolog.ru Тел. (095) 437 9419
Факс: (095) 437 5666

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 25-05

ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

Методика выполнения измерений свободной и общей щёлочности в твёрдых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях методом потенциометрического титрования

Методика выполнения измерений свободной и общей щёлочности в твёрдых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях методом потенциометрического титрвания, разработанная НТФ "Хромос" и ОАО "Каустик", аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–96 и ГОСТ Р ИСО 5725–2002 (Части 1-6).

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований МВИ.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на обороте настоящего свидетельства.

При реализации методики в лаборатории обеспечивают контроль стабильности результатов анализа на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости и показателя правильности.

Заместитель директора В. Н. Яншин

Дата выдачи *15 апреля 2005 года*

РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Диапазон измерений щелочности, мг - экв/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\delta$, %, при P = 0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, %, P =0,95, n=2
От 1,0 до 240 вкл.	10	3	5	8

Начальник сектора О. Л. Рутенберг

gost.e-ecolog.ru