ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»
_____ С.А. Хахалин
«__» ноября 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КАЛИЯ В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ, ПОДЗЕМНЫХ ПРЕСНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2:3:4.265-2011

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2011 г.

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия (ФБУ «ФЦАО»).

Главный инженер ФБУ «ФЦАО», к.х.н.  В.С. Талисманов

Федеральное бюджетное учреждение «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»)
Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я № 86
Телефон/факс: (495) 781-64-95, телефон: (495) 943-29-44
E-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Разработчик:

Филиал ФБУ «ЦЛАТИ по ДФО» - ЦЛАТИ по Приморскому краю
Адрес: 690091, г. Владивосток, Океанский пр., д. 13-А
Телефон: (4232) 30-81-71, (4232) 30-81-71, факс: (4232) 22-95-78

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации калия в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах гравиметрическим методом.

Диапазон измеряемых концентраций калия без изменения объема пробы – от 2 до 400 мг/дм^3.

Если массовая концентрация калия превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы массовая концентрация соответствовала регламентированному диапазону.

Определению мешают ионы аммония, их влияние устраняют в ходе предварительной подготовки пробы (п.9.1).

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Таблица 1 – Диапазоны измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазоны измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r(\delta)$, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R(\delta)$, %	Показатель точности[1] (границы, в которых находится погрешность методики при P=0,95), $\pm\delta$, %
От 2 до 5 включ.	14	19	37
Св. 5 до 25 включ.	11	15	30
Св. 25 до 250 включ.	9	13	25
Св.250 до 400 включ.	8	9	17

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке качества проведения испытаний в лаборатории;

– оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

[1] Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата k = 2

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы и стандартные образцы.

3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование

Весы лабораторные специального класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания 210 г, по ГОСТ Р 53228-2008.
Весы технические лабораторные по ГОСТ Р 53228-2008.
Сушильный шкаф электрический (до 200°С).
Колбы мерные 2-50(100,1000)-2 по ГОСТ 1770-74.
Пипетки мерные 4(5)-2-1(2); 6(7)-2-5(10) по ГОСТ 29227-91.
Плитка электрическая лабораторная с регулятором температуры и закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.
Фильтры обеззоленные по ТУ 6-09-1678-95.
Тигли фильтрующие ТФ по ГОСТ 25336-82.

3.2 Посуда

Колбы КН-2-100(250)-18 ТХС по ГОСТ 25336-82.
Стаканы химические Н-1-250 ТХС по ГОСТ 25336-82.
Воронки лабораторные В-75-110 ХС по ГОСТ 25336-82
Кварцевые стаканы или фарфоровые чашки по ГОСТ 19908-90 или ГОСТ 9147-80
Бутыли из полимерного материала и стекла с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 200-1000 $см^3$ для отбора проб и хранения реактивов.

Примечания.

1 Допускается использование других средств измерений утвержденных типов, обеспечивающих измерения с установленной точностью.

2 Допускается использование другого оборудования с метрологическими и техническими характеристиками, аналогичными указанным.

3 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.3 Реактивы и стандартные образцы

Алюминия оксид по ТУ 6-09-426-75.
Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.

Натрий тетрафенилборат

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Государственные стандартные образцы (ГСО) состава раствора ионов калия с массовой концентрацией 1 мг/см^3, фон – вода. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации не более 1 % при P=0,95.

Примечания.

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

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

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на осаждении калия из раствора в виде тетрафенилбората и определении его гравиметрическим методом.

$$NaB(C_6H_5)_4 + K^+ \rightarrow KB(C_6H_5)_4 + Na^+$$

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

5.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками соблюдается по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

5.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

5.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой гравиметрического анализа и уложившийся в нормативы контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

Температура окружающего воздуха (20±5)°С.
Относительная влажность не более 80% при температуре 25°С.
Атмосферное давление (84-106) кПа.
Частота переменного тока (50±1) Гц.
Напряжение в сети (220±22) В.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: отбор и хранение проб, подготовка посуды для отбора проб и фильтрующих тиглей.

8.1 Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором СМС, промывают водопроводной водой, хромовой смесью, водопроводной водой, а затем 3-4 раза дистиллированной водой.

8.2 Отбор и хранение проб

8.2.1 Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ГОСТ Р 51593-2000 «Вода питьевая. Отбор проб», ПНД Ф 12.15.1-08 «Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод».

8.2.2 Пробы отбирают в посуду из полимерного материала, объем пробы должен составлять не менее 200 $см^3$.

Пробы не консервируют. Срок хранения 1 месяц.

Для доставки в лабораторию сосуды с пробами помещают в тару, обеспечивающую сохранение и предохраняющую от резких перепадов температуры.

8.2.3 При отборе проб составляют сопроводительный документ по форме, в котором указывают:

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

место, время отбора;

номер пробы;

объем пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8.3 Подготовка фильтрующих тиглей

Чистые пронумерованные тигли высушивают при (110-120)°С до постоянной массы с погрешностью взвешивания ±0,0005 г.

8.4 Приготовление вспомогательных растворов

8.4.1 Приготовление раствора соляной кислоты (1:1)

Раствор получают путем разбавления концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 г/см^3) дистиллированной водой в соотношении 1:1. Срок хранения раствора 6 месяцев.

8.4.2 Приготовление раствора тетрафенилбората натрия

Растворяют 1,2 г тетрафенилбората натрия в 100 см^3 дистиллированной воды, прибавляют 0,5 г оксида алюминия и полученную суспензию сильно встряхивают. Через 5 минут фильтруют через плотный фильтр. Если первые порции фильтрата будут мутными, их вновь переносят на тот же фильтр. Срок хранения 2 недели.

8.4.3 Приготовление промывной жидкости

Разбавляют 100 см^3 раствора тетрафенилбората натрия (п.8.4.2) до 1 дм^3 дистиллированной водой. Используют свежеприготовленный раствор.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Устранение мешающих влияний

Мешающие определению ионы аммония удаляют предварительным прокаливанием сухого остатка. Для этого пробу объемом, достаточным для проведения анализа, помещают в кварцевую чашку и выпаривают на водяной бане досуха. Затем переносят в муфельную печь и прокаливают при температуре 400-450°С, пока остаток не станет белым. Полученный осадок растворяют в объеме дистиллированной воды, равном первоначальному объему взятой для выпаривания пробы.

9.2 Проведение анализа

В коническую колбу вместимостью 100 см³ помещают 50 см³ пробы с содержанием калия не более 50 мг/см³ (если содержание калия превышает 50 мг/см³, то пробу разбавляют), подкисляют до pH=1-2, прибавляя несколько капель соляной кислоты (по п.8.4.1). Из раствора при комнатной температуре выделяют осадок прибавлением 8 см³ раствора тетрафенилбората натрия (по п.8.4.2). Колбу помещают на 5-15 мин. в холодную (15°С) воду (не следует выдерживать дольше во избежание разрушения реактива). Выделившийся осадок отфильтровывают через предварительно доведенный до постоянного веса и взвешенный тигель с плотной фильтрующей пластинкой. Стенки колбы обмывают небольшим количеством промывной жидкости (по п.8.4.3) и тоже пропускают ее через тигель. Полученный на тигле осадок промывают 2-3 раза по 2 см³ промывной жидкости, тщательно омывая стенки тигля и отсасывая промывную жидкость от осадка досуха. Затем промывают осадок и стенки тигля 3 раза дистиллированной водой по 2 см³. Промывание нужно проводить тщательно, чтобы удалить следы реактива, иначе результаты получатся завышенными. Фильтр с осадком тетрафенилбората калия высушивают при температуре (110-120)°С до постоянной массы с погрешностью взвешивания не более ±0,0005 г.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Массовую концентрацию калия X (мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 0{,}1091 \cdot 1000 \cdot 1000}{V}, \qquad (1)$$

где:

X – содержание ионов калия, мг/дм³;

m_2 – масса тигля с осадком, г;

m_1 – масса тигля без осадка, г;

0,1091 – коэффициент пересчета тетрафенилбората калия на калий;

V – объем пробы, см³.

10.2 При необходимости за результат анализа принимают среднее арифметическое значение ($X_{ср}$) двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (2)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot X_{ср} \qquad (3)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 2.

При невыполнении условия (3) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

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

Диапазоны измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 2 до 5 включ.	39	53
Св. 5 до 25 включ.	30	42
Св. 25 до 250 включ.	25	36
Св. 250 до 400 включ.	22	25

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 2.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО5725-6-2002.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений X (мг/дм^3) в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X$. Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

X – результат измерений, полученный в точном соответствии с прописью методики;

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

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений;

- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности и правильности.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений и алгоритмы контрольных процедур (с использованием метода добавок, с использованием образцов для контроля и т.п.), а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right|, \qquad (4)$$

где $X'_{ср}$ – результат измерений массовой концентрации калия в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3);

$X_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации калия в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3);

$C_д$ – величина добавки.

Норматив контроля $К$ рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{\Delta_{л,X'}^2 + \Delta_{л,X}^2}, \qquad (5)$$

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

Примечание.

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

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \le К \qquad (6)$$

При невыполнении условия (6) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (6) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.3 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля $К$.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | C_{ср} - C |, \qquad (7)$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации калия в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3);

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля $К$ рассчитывают по формуле

$$К = C \times \delta_л \times 0{,}01 \qquad (8)$$

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

Значения δ приведены в таблице 1.

Примечание.

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq К \qquad (9)$$

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

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 034/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации калия в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах гравиметрическим методом,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных вод,

разработанная Филиалом ФБУ «ЦЛАТИ по ДФО» - ЦЛАТИ по Приморскому краю: 690091, г. Владивосток, Океанский пр., д. 13-А

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:3:4:265-2011 «Методика измерений массовой концентрации калия в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах гравиметрическим методом», 2011 г., на 12 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с **Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.**

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 листе.

Директор ФБУ «ФЦАО» **С.А. Хахалин**

Дата выдачи: 25.11.2011 г.

125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1, тел.: (495) 943-29-44,
gost.e-ecolog.ru

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 034/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации калия в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах гравиметрическим методом
на 1 листе

1 Диапазоны измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазоны измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r (δ), %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R (δ), %	Показатель точности[1] (границы, в которых находится погрешность методики при P=0,95), ± δ, %
От 2 до 5 включ.	14	19	37
Св. 5 до 25 включ.	11	15	30
Св. 25 до 250 включ.	9	13	25
Св.250 до 400 включ.	8	9	17

2 Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазоны измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 2 до 5 включ.	39	53
Св. 5 до 25 включ.	30	42
Св. 25 до 250 включ.	25	36
Св. 250 до 400 включ.	22	25

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389, дата выдачи: 24.11.2009 г.) Т.Н. Попова

gost.e-ecolog.ru

[1] Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата k = 2.