Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24. 524-2009

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ КАРБОНАТОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ростов-на-Дону
2009

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд хим. наук, Т.С. Евдокимова

3 СОГЛАСОВАН с ГУ НПО «Тайфун» 25.11.2009
и УМЗА Росгидромета 14.12.2009

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 14.12.2009

5 АТТЕСТОВАН ГУ ГХИ, свидетельство об аттестации методики выполнения измерений № 178.24-2009 от 27.04.2009

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.524-2009 от 23.12.2009

7 ВЗАМЕН Методики выполнения измерений «Карбонаты. Определение обратным титрованием» в «Руководстве по химическому анализу поверхностных вод суши». - Гидрометеоиздат. Л., 1977, с. 111-114

© Росгидромет, ГУ ГХИ, 2009

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Приписанные характеристики погрешности измерения 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы 2
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 2
4.2 Реактивы и материалы 3
5 Метод измерений 4
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 4
7 Требования к квалификации операторов 4
8 Условия выполнения измерений 5
9 Отбор и хранение проб 5
10 Подготовка к выполнению измерений 5
10.1 Приготовление растворов и реактивов 5
10.2 Приготовление микробюретки из градуированной пипетки 6
10.3 Калибрование конических колб или склянок 6
11 Выполнение измерений 7
12 Вычисление и оформление результатов измерений 8
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 9
13.1 Общие положения 9
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 9
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 10

Введение

Карбонаты, гидрокарбонаты и свободный диоксид углерода представляют собой формы существования угольной кислоты в поверхностных водах суши. Количественные соотношения между ними, приведенные в таблице 1, определяются состоянием карбонатно-кальциевой системы и в значительной степени зависят от величины pH.

Таблица 1 - Мольные доли, в процентах, производных угольной кислоты, в зависимости от величины pH (без учета коэффициентов активности)

Форма нахождения	pH								
	4	5	6	7	8	8,3	9	10	11
$H_2CO_3+CO_2$	99,5	95,4	87,7	17,3	2,0	1,0	0,2	-	-
HCO_3^-	0,5	4,6	32,3	82,7	97,4	97,8	94,1	62,1	14,3
CO_3^{2-}	-	-	-	-	0,6	1,2	5,7	37,5	85,7

Присутствием в воде солей угольной кислоты (карбонатов и гидрокарбонатов) обусловлена карбонатная щелочность, которая является одной из важнейших характеристик поверхностных вод суши. По величине щелочности судят о направленности геохимических и гидрохимических процессов, обусловливающих формирование химического состава вод, эрозии земной поверхности, образование осадочных пород и т.д.

Величина щелочности используется для расчета компонентов карбонатного равновесия и баланса угольной кислоты, что необходимо при исследовании состояния водных экосистем. Величина щелочности имеет большое значение при оценке пригодности воды для практических целей. В промышленности и строительстве от величины щелочности зависит коррозия строительных материалов (бетона), выпадение карбонатной накипи в котлах, питающих паросиловые установки. В сельском хозяйстве величина щелочности определяет возможность использования воды для орошения.

Карбонаты, как продукты второй ступени диссоциации угольной кислоты, появляются при pH>7 и становятся доминирующей формой производных угольной кислоты при pH>10,5.

Основными источниками поступления карбонатов в поверхностные воды являются природные процессы химического выветривания и растворения карбонатных пород, а также сточные воды предприятий химической, силикатной, содовой промышленности.

Концентрация карбонатов в поверхностных водах редко превышает единицы миллиграммов в кубическом дециметре. Она подвержена заметным сезонным изменениям. Важнейшими факторами, определяющими режим этих ионов, являются состав и типы пород, характер питания водного объекта, меняющиеся соотношения между поверхностным и подземным стоком, а также интенсивность фотосинтетической деятельности водорослей.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ КАРБОНАТОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дата введения - 2010-02-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации карбонатов в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод в диапазоне от 1,0 мг/дм^3 до 100 мг/дм^3 титриметрическим методом .

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ поверхностных вод суши и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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 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

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

Примечание - Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4.

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

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 2.

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

Диапазон измерений массовой концентрации карбонатов 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
От 1,0 до 10,0 включ.	0,1	0,3	0,3	0,7
Св. 10,0 до 100 включ.	0,1 + 0,006·X	0,1 + 0,019·X	0,4 + 0,008·X	0,3 + 0,038·X

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 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

4.1.2 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

4.1.3 Термометр лабораторный по ГОСТ 29224-91 с диапазоном от 0 до 100 °С.

4.1.4 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 $см^3$ - 1 шт.; 200 - 250 $см^3$ - 6 шт.; 500 $см^3$ - 1 шт.; 1000 $см^3$ - 1 шт.

4.1.5 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 2 $см^3$ - 1 шт.; 5 $см^3$ - 3 шт.; 25 $см^3$ - 1 шт.

4.1.6 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 20 $см^3$ - 2 шт.; 25 $см^3$ - 1 шт.

4.1.7 Бюретки 2-го класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 или пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1,2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 2 $см^3$ - 1 шт.; 5 $см^3$ - 1 шт.

4.1.8 Цилиндр мерный исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 $см^3$ - 1 шт.

4.1.9 Колбы Кн исполнения 2-го по ГОСТ 25336-82 или склянки бесцветного стекла с притертыми пробками вместимостью 250 $см^3$ - 6 шт.

4.1.10 Стаканы тип В, исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 $см^3$ – 1 шт.; 250 $см^3$ – 1 шт.

4.1.11 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 - 3 шт.

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

4.1.13 Пипетка Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 – 2 шт.

4.1.14 Шарик стеклянный диаметр 6-7 мм – 3 шт.

4.1.15 Стеклянная палочка диаметром 6-7 мм.

4.1.16 Шпатели - 3 шт.

4.1.17 Посуда стеклянная для хранения вспомогательных растворов вместимостью 100, 500 и 1000 $см^3$.

4.1.18 Трубки стеклянные и резиновые (силиконовые) с внутренним диаметром 5-6 мм.

Примечание - Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Кислота соляная, стандарт-титр 0,1 моль/$дм^3$ по ТУ 6-09-2540-87.

4.2.2 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

4.2.3 Медь (II) сернокислая 5-водная (сульфат меди) $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ по ГОСТ 4165-78, ч.д.а.

4.2.4 Кобальт хлористый 6-водный (хлорид кобальта) $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$ по ГОСТ 4525-77, ч.д.а.

4.2.5 Фенолфталеин по ТУ 6-09-05-629-77, ч.д.а.

4.2.6 Спирт этиловый по ГОСТ 18300-87 (допустима замена на спирт пропиловый по ТУ 6-09-4344-77, ч.).

4.2.7 Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181-76.

4.2.8 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации карбонатов основано на количественном переводе карбонатов в гидрокарбонат-ионы HCO_3^- при титровании пробы воды соляной кислотой до pH 8,3 в присутствии индикатора фенолфталеина:

$$H^+ + CO_3^{2-} = HCO_3^- \quad (1)$$

Индикация конечной точки титрования производится по специально приготовленному раствору сравнения на основе раствора сульфата меди и хлорида кобальта.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации карбонатов в пробах поверхностных 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, 3 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 12.1.005-88.

6.4 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием или без профессионального образования, но имеющие стаж работы не менее 6 мес., освоившие методику.

8 Условия выполнения измерений

Условия выполнения измерений массовой концентрации карбонатов не регламентируются, поскольку измерение проводится на месте отбора проб.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб из водного объекта производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Отбор аликвот пробы для определения карбонатов следует проводить немедленно после отбора пробы (после отбора аликвот для определения кислорода). Отбор аликвот производится с помощью сифона (резиновой трубки со стеклянным наконечником) в две мерные колбы вместимостью 200 или 250 $см^3$. При этом следует (во избежание насыщения воды воздухом) опустить стеклянный наконечник (нижний конец сифона) до дна колбы и приподнимать к поверхности воды в колбе по мере ее наполнения. Колбы наполняют до метки и закрывают пробкой. Предварительно, перед заполнением, мерные колбы 2-3 раза ополаскивают анализируемой водой. Анализ пробы выполняют сразу после отбора, хранить пробы недопустимо.

При выполнении работ на лодках или небольших судах, где возможна сильная качка, допускается отбор аликвот пробы для титрования производить не в мерные колбы, а в более устойчивые конические колбы вместимостью 250 $см^3$ со шлифом и пластиковой пробкой или склянки той же вместимости с притертой пробкой. Предварительно эти колбы или склянки должны быть откалиброваны в соответствии с 10.3.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор соляной кислоты, 0,1000 моль/$дм^3$

Раствор готовят из стандарт-титра. Содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. При хранении в герметично закрытой посуде раствор устойчив.

10.1.2 Раствор соляной кислоты, 0,0200 моль/$дм^3$

Отбирают пипеткой с одной отметкой 20 $см^3$ раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1000 моль/$дм^3$, помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

10.1.3 Раствор фенолфталеина, 1 мг/см^3

0,100 г фенолфталеина растворяют в 100 см^3 96 %-ного этилового или пропилового спирта. Раствор хранят в плотно закрытой склянке в темноте.

10.1.4 Раствор сравнения

Для приготовления основного раствора отвешивают 5,0 г хлорида кобальта $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и 5,0 г сульфата меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и растворяют навески в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см^3, добавляют 5 см^3 концентрированной соляной кислоты и доводят раствор до метки дистиллированной водой.

Для приготовления рабочего раствора 20 см^3 (при использовании мерных колб вместимостью 200 см^3) или 25 см^3 (при использовании мерных колб вместимостью 250 см^3) основного раствора помещают в мерную колбу и доводят до метки дистиллированной водой. Для приготовления рабочего раствора сравнения должны использоваться мерные колбы той же вместимости и такого же стекла, что и колбы, используемые для титрования проб воды. Рабочий раствор сравнения готовят перед применением.

10.2 Приготовление микробюретки из градуированной пипетки

При выполнении измерений в полевых условиях не всегда возможно использование стандартных стеклянных бюреток вследствие их хрупкости. В таких случаях удобно использовать микробюретки, изготовленные из градуированных пипеток вместимостью 2 и 5 см^3. Носик пипетки следует обрезать так, чтобы диаметр отверстия был примерно 2-3 мм, а затем отшлифовать срез с помощью мелкозернистой наждачной бумаги. После этого на оба конца пипетки надеть резиновые трубки подходящего диаметра. Нижняя трубка должна быть длиной около 8 см, верхняя - 12-15 см. В нижнюю трубку помещают стеклянный шарик (бусинку) и присоединяют капилляр - укороченную пипетку Пастера (стеклянную трубку с оттянутым концом длиной 6-8 см). Заполнение такой микробюретки проводится засасыванием раствора соляной кислоты из стакана вместимостью 50 см^3 через капилляр с помощью груши, подсоединенной к верхней части микробюретки.

10.3 Калибрование конических колб или склянок

Подбирают несколько (не менее 6) колб или склянок вместимостью 200 или 250 см^3, имеющих одинаковые форму, размер и изготовленных из одинакового стекла, моют их, высушивают и взвешивают на весах среднего класса с точностью до 0,01 г вместе с пробками. Заполняют колбы (склянки) дистиллированной водой до уровня пробки, а затем отбирают

из колбы пипеткой 15-20 $см^3$ воды, закрывают пробкой, обтирают снаружи досуха и вновь взвешивают. Рассчитывают массу воды в граммах и переводят ее в объем в кубических сантиметрах, разделив на коэффициент 0,9976 при температуре от 15 °С до 20 °С и 0,9963 при температуре от 21 °С до 27 °С. На уровне нижнего мениска воды наносят на колбу (склянку) несмываемую метку и указывают объем, которому она соответствует.

11 Выполнение измерений

11.1 В наполненную до метки колбу с пробой воды (см. 9) градуированной пипеткой вместимостью 5 $см^3$ приливают 2 $см^3$ (при объеме пробы 200 $см^3$) или 2,5 $см^3$ (при объеме пробы 250 $см^3$) раствора фенолфталеина, закрывают ее пробкой и жидкость перемешивают, переворачивая колбу, но не взбалтывая. Если после перемешивания с фенолфталеином вода сохранила естественный цвет или появился розовый оттенок, но более слабый, чем у рабочего раствора сравнения или равный ему, то отмечают, что карбонаты отсутствуют. Если же вода приняла розовую окраску более интенсивную, чем окраска рабочего раствора сравнения, следует приступить к определению карбонатов, титруя пробу раствором соляной кислоты с концентрацией 0,0200 моль/$дм^3$ (при концентрации карбонатов 20-25 мг/$дм^3$ и менее) или 0,1000 моль/$дм^3$ (при более высокой концентрации) из бюретки вместимостью 2 или 5 $см^3$ в зависимости от предполагаемого объема кислоты, идущей на титрование.

11.2 Титрование следует производить по каплям, каждый раз закрывая колбу и перемешивая. Интенсивность окраски пробы сравнивается с окраской рабочего раствора сравнения. Титрование считается законченным, когда достигается одинаковая со свидетелем окраска, не изменяющаяся в течение 2 мин. Сравнение окрасок следует проводить при рассеянном освещении на белом фоне. Титрование пробы в первой колбе проводят медленно, что может привести к искажению результата из-за поглощения диоксида углерода из воздуха, поэтому оно является ориентировочным. Для точного титрования берут вторую колбу, добавляют фенолфталеин и приливают такой объем раствора соляной кислоты, чтобы до установленной при первом титровании точки эквивалентности оставалось еще примерно 0,3-0,5 $см^3$, после чего продолжают титрование, добавляя раствор по одной капле. По окончании титрования отсчитывают по микробюретке количество затраченного на титрование раствора соляной кислоты с точностью 0,01 $см^3$ или 0,02 $см^3$ в зависимости от вместимости используемой микробюретки.

11.3 Если анализируемая вода имеет естественную окраску, мешающую определению, то рабочий раствор сравнения допустимо готовить на анализируемой воде. Если при добавлении основного раствора сравнения

к анализируемой воде образуется осадок, к воде следует предварительно добавить раствор соляной кислоты до pH примерно 7 по универсальной индикаторной бумаге, а затем основной раствор сравнения. В случае анализа окрашенной воды, в конце титрования окраска пробы будет не розовой, а желтовато-розовой, как и окраска раствора сравнения, приготовленного на анализируемой воде.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

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

$$X = 60{,}01 \cdot C_к \cdot V_к \frac{1000}{V}, \qquad (2)$$

где 60,01 - масса моля количества вещества эквивалента CO_3^{2-}, г/моль;

$C_к$ - молярная концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм^3 ;

$V_к$ - объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, см^3;

V - объем пробы воды, взятый для титрования, см^3.

12.2 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

12.3. Результат измерений массовой концентрации карбонатов в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

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

где ±Δ - границы характеристики погрешности измерений данной массовой концентрации карбонатов (см. таблицу 2).

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

12.5 Допустимо представлять результат в виде

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

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

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.

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 при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости).

13.1.2 Периодичность оперативного 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 Оперативный контроль повторяемости осуществляют периодически (не менее одной контрольной пробы на 10 рабочих проб). Для этого отобранную пробу воды делят на две части и выполняют анализ в соответствии с разделом 11.

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

$$r_к = \left| X_1 - X_2 \right| . \qquad (5)$$

где X_1, X_2 – результаты параллельных измерений массовой концентрации карбонатов, мг/дм^3.

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

$$r_п = 2,77 \cdot \sigma_r , \qquad (6)$$

где σ_r - показатель повторяемости методики, мг/дм^3 (см. таблицу 2).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \leq r_n . \quad (7)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (7) 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 разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями, 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

$$R = 2,77\sigma_R . \quad (8)$$

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.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

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

Факс: (8632) 22-44-70
Телефон (8632) 22-66-68
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений **№ 178.24-2009**

Методика выполнения измерений массовой концентрации карбонатов в водах титриметрическим методом,

разработанная Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

и регламентированная РД 52.24.524-2009 Массовая концентрация карбонатов в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

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

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

Диапазон измерений массовой концентрации карбонатов 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
От 1,0 до 10,0 включ.	0,1	0,3	0,3	0,7
Св. 10,0 до 100 включ.	0,1 + 0,006·X	0,1 + 0,019·X	0,4 + 0,008·X	0,3 + 0,038·X

Таблица 2 - Диапазон измерений, значение пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации карбонатов X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мг/дм^3
От 1,0 до 10,0 включ. Св. 10,0 до 100 включ.	0,3 0,3 + 0,017·X	0,8 0,3 + 0,053·X

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.524-2009.

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

Дата выдачи свидетельства 27.04.2009 г.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru