МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

РД 52.24.391-2008

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НАТРИЯ И КАЛИЯ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ростов-на-Дону
2008

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением «Гидрохимический институт» Росгидромета

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

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

4 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Заместителем Руководителя Росгидромета 04.06 2008 г.

5 АТТЕСТОВАН ГУ «Гидрохимический институт» свидетельство об аттестации №.43.24-2007 от 17.12.2007.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.391-2008 от 30.06.2008 г.

7 ВЗАМЕН РД 52.24.391-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации натрия и калия в поверхностных водах суши пламенно-фотометрическим методом».

© Росгидромет, ГУ ГХИ, 2008

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Приписанные характеристики погрешности измерений 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 4
5 Метод измерений 5
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 5
7 Требования к квалификации операторов 6
8 Условия выполнения измерений 6
9 Отбор и хранение проб 6
10 Подготовка к выполнению измерений 7
10.1 Приготовление буферного раствора 7
10.2 Приготовление градуировочных растворов 7
10.3 Подготовка измерительного прибора 8
10.4 Установление градуировочных зависимостей 8
11 Выполнение измерений 9
12 Устранение мешающих влияний 9
13 Вычисление и оформление результатов измерений 9
14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 11
14.1 Общие положения 11
14.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 11
14.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб 12
14.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 13
15 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 14
Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованного раствора натрия АР-Na 15
Приложение Б (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованного раствора калия АР-К 18

Введение

Натрий и калий относятся к главным компонентам химического состава природных вод. Натрий по распространённости среди катионов стоит на первом месте, составляя больше половины их общего содержания.

Основными источниками поступления этих металлов в поверхностные воды суши являются изверженные, осадочные породы и самородные растворимые хлориды, сульфаты и карбонаты. Кроме того, натрий и калий поступают в природные воды с хозяйственно-бытовыми и промышленными сточными водами и с водами, сбрасываемыми с орошаемых полей. Источником поступления натрия также могут быть засоленные почвы, из которых он вымывается атмосферными осадками. Большое значение имеют и биологические процессы, протекающие на водосборе, в результате которых образуются растворимые соединения натрия и калия.

Калий также относится к числу биогенных элементов, необходимых для развития водной растительности.

Натрий обладает высокой миграционной способностью, что обусловлено хорошей растворимостью его соединений в воде, слабо выраженной способностью к сорбции взвесями и донными отложениями. Миграционная способность калия ниже, однако благодаря низкой концентрации калия, и натрий и калий в поверхностных водах суши мигрируют преимущественно в растворённом состоянии в виде ионов.

Концентрация натрия в речных водах колеблется от первых единиц до сотен миллиграммов в кубическом дециметре, концентрация калия – от десятых долей до первых сотен миллиграммов в кубическом дециметре в зависимости от физико-географических условий, геологических особенностей бассейнов водных объектов и интенсивности антропогенного воздействия на него. Обычно в поверхностных водах суши концентрация натрия не превышает 300 мг/дм^3, но в некоторых случаях может достигать нескольких граммов в кубическом дециметре (например, в соленых озерах, небольших реках засушливых регионов с преимущественно подземным питанием). В большинстве поверхностных вод суши содержание калия не превышает 20 мг/дм^3.

В подземных водах концентрация этих металлов колеблется в более широких пределах - от миллиграммов до граммов и десятков граммов в кубическом дециметре. Это определяется составом водовмещающих пород, глубиной залегания подземных вод и другими условиями.

Внутригодовые изменения концентрации натрия и калия в поверхностных водах суши связаны, в основном, с гидрологическим режимом водных объектов.

Содержание натрия и калия в воде нормируется в зависимости от характера использования водного объекта. Предельно допустимая концентрация (ПДК) натрия для водных объектов хозяйственно-питьевого назначения составляет 200 мг/дм^3, рыбохозяйственного - 120 мг/дм^3. Содержание калия в воде нормируется только в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения. ПДК калия при минерализации менее 100 мг/дм^3 составляет 10 мг/дм^3, при более высокой минерализации – 50 мг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НАТРИЯ И КАЛИЯ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дата введения 2008-07-20

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации натрия и калия в пробах природных и очищенных сточных вод (далее – МВИ) в диапазоне от 1,0 до 50,0 мг/дм^3 включ. пламенно-фотометрическим методом.

1.2. При анализе проб воды с массовой концентрацией натрия и калия, превышающей 50,0 мг/дм^3, допускается выполнение измерений после разбавления пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация натрия и калия в разбавленной пробе находилась в пределах диапазона измеряемых концентраций, указанного в 1.1.

1.3 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных 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 разделах 4, А.3, А.4, Б.3, Б.4.

3 Приписанные характеристики погрешности измерений

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

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

Элемент	Диапазон измерений массовой концентрации 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
Na	От 1,0 до 50,0 включ.	0,03 + 0,012·X	0,05+0,024·X	0,02+0,024·X	0,10+0,048·X
K	От 1,0 до 50,0 включ.	0,01 + 0,015·X	0,02+0,030·X	0,02+0,030·X	0,04+0,066·X

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией натрия и калия свыше 50,0 мг/дм^3 после соответствующего разбавле-

ния погрешность измерения массовой концентрации хлоридов в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta=(\pm\Delta_1)\cdot\eta; \quad (1)$$

где $\pm\Delta_1$ - показатель точности измерения массовой концентрации хлоридов в разбавленной пробе, рассчитанный по уравнению таблицы 1;

η - степень разбавления.

Пределы обнаружения натрия и калия пламенно-фотометрическим методом равны соответственно 0,5 и 0,3 мг/дм^3.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

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

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

4.1.1 Пламенный фотометр любого типа или атомно-абсорбционный спектрометр с пламенной атомизацией проб (например: ПФМ, ПАЖ-1, С-115 или Квант - 2А).

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

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

4.1.4 Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов натрия ГСО 7775-2000 (далее - ГСО).

4.1.5 Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов калия ГСО 7474-98 (далее - ГСО).

4.1.6 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см^3 – 20 шт., 50 см^3 – 10 шт., 500 см^3 – 3 шт.

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

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

4.1.9 Пробирки градуированные с притертыми пробками 2-го класса точности исполнения 1,2 по ГОСТ1770-74 вместимостью 10 см^3 - 2 шт.

4.1.10 Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см^3 – 20 шт., 250 см^3 – 1 шт.

4.1.11 Стаканчики для взвешивания (бюкс) СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 -2

4.1.12 Воронки лабораторные, тип В по ГОСТ 25336-82, диаметром 56 мм – 2 шт.

4.1.13 Чашки выпарительные № 2 по ГОСТ 9147-80 - 2 шт.

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

4.1.15 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5дм^3.

4.1.16 Склянки темного стекла с плотно закрывающимися пробками для хранения растворов вместимостью 0,1 и 0,5 дм^3.

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

4.1.18 Компрессор воздушный любого типа, обеспечивающий расход воздуха до 20 дм^3/мин.

4.1.19 Шкаф сушильный общелабораторного назначения с диапазоном температур от 0 до 300 °С.

4.1.20 Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

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 Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234-77, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.3 Цезий хлористый (хлорид цезия) по ТУ 6-09-4066-79, х.ч. или литий хлористый, 3х-водный (хлорид лития) по ГОСТ 10562-76, ч.д.а.

4.2.4 Алюминий азотнокислый, 9-водный (нитрат алюминия) по ГОСТ 3757-75, ч.д.а.

4.2.5 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.6 Смесь газовая пропана и бутана в баллонах.

4.2.7 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

4.2.8 Фильтровальная бумага по ГОСТ 12026-76.

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 основано на способности атомов натрия и калия возбуждаться в пламени и при переходе в нормальное состояние излучать свет определенных длин волн. В общем излучении пробы выделяют характеристическую для каждого металла спектральную линию (длина волны равна 589 нм для натрия и 766,5 нм для калия). Ее интенсивность, пропорциональная содержанию определяемого металла, регистрируется как аналитический сигнал.

Массовую концентрацию натрия и калия в пробе находят по градуировочным зависимостям величин интенсивности излучения металлов от их концентрации в растворе.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 3-му и 4-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

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

6.4 Оператор, выполняющий измерения, должен знать правила безопасности при работе с электрооборудованием и сжатыми газами.

6.5 Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

6.6 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

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

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

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

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовых концентраций натрия и калия производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы помещают в плотно закрывающуюся полиэтиленовую или полипропиленовую посуду. Мутные пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в дистиллированной воде, или бумажный фильтр «синяя лента». Первые порции фильтрата отбрасывают. Объем отбираемой пробы не менее 100 $см^3$.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление буферного раствора

Для приготовления буферного раствора с молярной концентрацией 0,67 моль/дм^3 нитрата алюминия и 0,03 моль/дм^3 хлорида цезия или лития, в химическом стакане вместимостью 250 см^3 взвешивают 125 г нитрата алюминия, добавляют к нему 2,5 г хлорида цезия или 0,64 г хлорида лития и растворяют в дистиллированной воде. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают.

Буферный раствор хранят в полиэтиленовой или полипропиленовой посуде с плотно закрывающейся пробкой не более 6 месяцев.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией натрия (калия) 1,00 мг/см^3. Вскрывают по 2-3 ампулы каждого ГСО и их содержимое переносят в сухие чистые градуированные пробирки вместимостью 10 см^3 с притертыми пробками.

10.2.2 Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией натрия (калия) 0,10 мг/см^3 отбирают 5,0 см^3 раствора ГСО с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см^3 и переносят его в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор натрия хранят в полиэтиленовой или полипропиленовой посуде, раствор калия в склянке темного стекла с плотно закрывающейся пробкой в холодильнике не более месяца.

В качестве градуировочного раствора с концентрацией 1,00 мг/см^3 используют непосредственно раствор ГСО.

10.2.3 Если массовая концентрация натрия (калия) в ГСО не равна точно 1,00 мг/см^3, рассчитывают массовую концентрацию натрия (калия) в полученных градуировочных растворах в соответствии с концентрацией ГСО.

10.2.4 При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованные растворы натрия (калия), приготовленные из хлорида натрия или калия. Методика приготовления аттестованных растворов приведена в приложениях А и Б.

10.3 Подготовка измерительного прибора

Пламенный фотометр или атомно-абсорбционный спектрофотометр (для выполнения измерений по эмиссионному методу с выключенным источником излучения) готовят к работе в соответствии с руководством по их эксплуатации.

10.4 Установление градуировочных зависимостей

10.4.1 Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ градуированными пипетками вместимостью 5 $см^3$ последовательно вносят 0,0; 0,5; 2,5 и 5,0 $см^3$ градуировочного раствора натрия (калия) с массовой концентрацией 0,10 $мг/см^3$ и 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 $см^3$ градуировочного раствора натрия (калия) с массовой концентрацией 1,00 $мг/см^3$. Затем в каждую колбу приливают по 5 $см^3$ буферного раствора градуированной пипеткой вместимостью 5 $см^3$. Объемы растворов доводят до меток на колбах дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Массовая концентрация натрия (калия) в градуировочных образцов составит соответственно 0,0;1,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 и 50,0 $мг/дм^3$. Образцы используют в день приготовления.

Допускается приготовление градуировочных образцов, содержащих одновременно ионы натрия и калия.

10.4.2 Переносят 25-30 $см^3$ каждого из градуировочных образцов в стаканы вместимостью 50 $см^3$, последовательно распыляют их в пламени горелки фотометра в соответствии с руководством по его эксплуатации и записывают показания прибора. Повторяют измерение и значения аналитического сигнала для каждой концентрации усредняют, если расхождение между ними не превышает 3 % для натрия и 5 % для калия. В противном случае следует вновь повторить измерение.

Градуировочные зависимости рассчитывают методом наименьших квадратов в координатах: по оси абсцисс - массовая концентрация натрия (калия), $мг/дм^3$, по оси ординат - средняя величина аналитического сигнала, или используют градуировочные зависимости, полученные при помощи программного обеспечения прибора.

Градуировочные зависимости устанавливают перед каждой серией измерений массовой концентрации натрия и калия в пробах воды, а также при изменении условий эксплуатации прибора или его замене.

11 Выполнение измерений

В две мерные колбы вместимостью 25 $см^3$ вносят по 2,5 $см^3$ буферного раствора и доводят объемы растворов в колбах до метки водой анализируемых проб. Переносят пробы в стаканы вместимостью 50 $см^3$, распыляют их в пламени горелки фотометра в соответствии с руководством по его эксплуатации и измеряют величину аналитического сигнала каждого металла при соответствующей длине волны (589 нм для натрия и 766,5 нм для калия). Повторяют измерение и значения аналитического сигнала усредняют, если расхождение между ними не превышает 3 % при определении натрия и 5 % при определении калия по отношению к средней величине сигнала. В противном случае измерение повторяют.

Если величина аналитического сигнала пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, повторяют измерение с меньшей аликвотой анализируемой воды. Для этого в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ вносят 2,5 $см^3$ буферного раствора, аликвоту анализируемой воды (1-10 $см^3$) и доводят до метки дистиллированной водой.

12 Устранение мешающих влияний

Выполнению измерений мешает присутствие в пробах кальция при массовой концентрации более 50 $мг/дм^3$, а также взвешенных и коллоидных веществ.

Для устранения мешающего влияния кальция измерения проводят в присутствии специального буферного раствора (нитрата алюминия и хлорида цезия или лития).

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют фильтрованием пробы.

13 Вычисление и оформление результатов измерений

13.1 Массовую концентрацию натрия (калия) X, $мг/дм^3$, в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X = 1{,}11 \cdot C_г, \qquad (2)$$

где $C_г$ - массовая концентрация натрия (калия), найденная по градуировочной зависимости, мг/дм^3;

1,11 - коэффициент, учитывающий разбавление пробы буферным раствором.

Если для анализа брали меньшую аликвоту пробы воды, массовую концентрацию натрия (калия) в анализируемой пробе рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C_г \cdot 25}{V} \qquad (3)$$

где $C_г$ - массовая концентрация натрия (калия), найденная по градуировочной зависимости, мг/дм^3;

V - объем аликвоты анализируемой пробы воды, см^3.

13.2 Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

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

где $\overline{X}$ - среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости $r_н$ ($2{,}771 \cdot \sigma_r$). При превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 14.2.

$\pm\Delta$ - границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации натрия (калия) (таблица 1).

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

13.3 Допустимо представлять результат в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta_л \ P=0{,}95, \text{ при условии } \ \Delta_л < \Delta, \qquad (5)$$

где $\pm\Delta_л$ – границы характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений.

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

14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

14.1 Общие положения

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

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

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

14.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

14.2.1 Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют измерения в соответствии с разделом 11.

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

$$r_к = |X_1 - X_2|, \qquad (6)$$

где X_1, X_2 – результаты единичных измерений массовой концентрации натрия (калия) в пробе, мг/дм^3.

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

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \qquad (7)$$

14.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п . \qquad (8)$$

14.2.5 При несоблюдении условия (8) 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.

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

14.3.1 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если массовая концентрация натрия (калия) в рабочей пробе составляет 5,0 мг/дм^3 и более. В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно 14.4. Для введения добавок используют ГСО или аттестованный раствор натрия (калия).

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

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

$$К_{к_1} = \overline{X}'' + (\eta - 1) \cdot \overline{X}' - \overline{X} - С , \qquad (9)$$

где $\overline{X}''$ - среднее арифметическое результатов контрольных измерений массовой концентрации натрия (калия) в пробе, разбавленной в η раз, с известной добавкой, мг/дм^3;

$\overline{X}'$ - среднее арифметическое результатов контрольных измерений массовой концентрации натрия (калия) в пробе, разбавленной в η раз, мг/дм^3;

$\overline{X}$ - среднее арифметическое результатов контрольных измерений массовой концентрации натрия (калия) в рабочей пробе, мг/дм^3;

С - концентрация добавки, мг/дм^3.

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

$$K_1 = \sqrt{\Delta^2_{л\bar{X}''} + (\eta - 1)^2 \cdot \Delta^2_{л\bar{X}'} + \Delta^2_{л\bar{X}}}, \quad (10)$$

где $\Delta_{л\bar{X}''}$, $\Delta_{л\bar{X}'}$ и $\Delta_{л\bar{X}}$ – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации натрия (калия) в разбавленной пробе с добавкой, разбавленной пробе и в рабочей пробе соответственно, мг/дм^3.

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

14.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_{к_1}| \le K_1, \quad (11)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

14.4.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля К.

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

$$K_{к_2} = \bar{X}''' - \bar{X} - C \quad (12)$$

где $\overline{X}'''$ – среднее арифметическое результатов контрольных измерений массовой концентрации натрия (калия) в пробе с известной добавкой, мг/дм^3.

14.4.3 Норматив контроля погрешности K, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K_2 = \sqrt{\Delta^2_{л_{X'''}} + \Delta^2_{л_X}}, \quad (13)$$

где $\Delta_{л_{X'''}}$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и соответствующие массовой концентрации натрия (калия) в пробе с известной добавкой, мг/дм^3.

14.4.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| K_{к_2} | \leq K_2, \quad (14)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (14) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

15 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

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

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R. \quad (15)$$

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

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

Приложение А
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованного раствора натрия АР-Na

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора натрия, предназначенного для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации натрия в природных и очищенных сточных водах пламенно-фотометрическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованного раствора приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 - Метрологические характеристики аттестованного раствора натрия

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора
	АР-Na
Аттестованное значение массовой концентрации натрия, мг/см^3	1,00
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации натрия (Р=0,95), мг/см^3	±0,0013

А. 3 Средства измерений, вспомогательные устройства

А.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

А.3.2 Колба мерная 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью 500 см^3 - 1 шт.

А.3.3 Стаканчик для взвешивания (бюкс) по ГОСТ 25336-82 СВ-24/12 – 1 шт.

А.3.4 Воронка лабораторная, тип В, ГОСТ 25336-82, диаметром 56 мм - 1 шт.

А.3.5 Чашка выпарительная № 2, ГОСТ 9147-80 – 1 шт.

А.3.6 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82

А.3.7 Шкаф сушильный общелабораторного назначения с диапазоном температур от 0 до 300 °С.

А. 4 Исходные компоненты аттестованного раствора

А.4.1 Натрий хлористый (хлорид натрия), ГОСТ 4233-77, х.ч.. Основное вещество NaCl, массовая доля которого не менее 99,9 %, молярная масса – 58,44 г/моль.

А.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

А. 5 Процедура приготовления аттестованного раствора АР-Na

На весах высокого класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 1,2710 г хлорида натрия, предварительно высушенного при температуре 260± 5 °С до постоянной массы. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки на колбе и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию натрия 1,00 $мг/см^3$.

А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР-Na

Аттестованное значение массовой концентрации натрия С, $мг/см^3$, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot 22.99 \cdot 1000}{V \cdot 58,44}, \qquad (A.1)$$

где m – масса навески хлорида натрия, г;

V – вместимость мерной колбы, $см^3$;

22,99 и 58,44 - масса моля иона натрия и хлорида натрия, соответственно, г/моль.

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации натрия Δ, $мг/см^3$, в растворе АР-Na проводится по формуле

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

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

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

Δ_m – предельно возможная погрешность взвешивания, г;

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

Погрешность установления массовой концентрации натрия в растворе АР-Na равна

$$\Delta = 1{,}00 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}1}{100})^2 + (\frac{0{,}0004}{1{,}2710})^2 + (\frac{0{,}4}{500})^2} = 0{,}0013 \text{ мг/см}^3.$$

А.7 Требования безопасности

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

А.8 Требования к квалификации исполнителей

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

А.9 Требования к маркировке

На флакон с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения аттестованного раствора, величины массовой концентрации натрия в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

А.10 Условия хранения

Аттестованный раствор АР-Na хранят в плотно закрытом полиэтиленовом или полипропиленовом флаконе не более 3 мес.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованного раствора калия АР-К

Б.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора калия, предназначенного для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации калия в природных и очищенных сточных водах пламенно-фотометрическим методом.

Б.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованного раствора приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1 - Метрологические характеристики аттестованного раствора калия

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора
	АР-К
Аттестованное значение массовой концентрации калия, мг/см^3	1,00
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации калия (P=0,95), мг/см^3	±0,0022

Б. 3 Средства измерений, вспомогательные устройства

Б.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Б.3.2 Колба мерная 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью 500 см^3 - 1 шт.

Б.3.3 Стаканчик для взвешивания (бюкс) по ГОСТ 25336-82 СВ-24/12 – 1 шт.

Б.3.4 Воронка лабораторная, тип В, ГОСТ 25336-82, диаметром 56 мм - 1 шт.

Б.3.5 Чашка выпарительная № 2 по ГОСТ 9147-80 - 1 шт.

Б.3.6 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

Б.3.9 Шкаф сушильный общелабораторного назначения с диапазоном температур от 0 до 300 °С.

Б. 4 Исходные компоненты аттестованного раствора

Б.4.1 Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234-77, х.ч. Основное вещество KCl, массовая доля которого не менее 99,8 %, молярная масса – 74,55 г/моль.

Б.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Б. 5 Процедура приготовления аттестованного раствора АР-К

На весах высокого класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,9535 г хлорида калия, предварительно высушенного при температуре 105 ± 5 °С до постоянной массы. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки на колбе и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию калия 1,00 $мг/см^3$.

Б.6 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР-К

Аттестованное значение массовой концентрации калия С, $мг/см^3$, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot 39{,}10 \cdot 1000}{V \cdot 74{,}55}, \qquad (Б.1)$$

где m – масса навески хлорида калия, г;

V – вместимость мерной колбы, $см^3$;

39,10 и 74,55 – масса моля иона калия и хлорида калия, соответственно, г/моль.

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой Δ, $мг/см^3$, концентрации калия в растворе АР-К проводится по формуле

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

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

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

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

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

Погрешность установления массовой концентрации калия в растворе АР-К равна

$$\Delta = 1{,}00 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}2}{100})^2 + (\frac{0{,}0002}{0{,}9535})^2 + (\frac{0{,}4}{500})^2} = 0{,}0022 \text{ мг/см}^3.$$

Б.7 Требования безопасности

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

Б.8 Требования к квалификации исполнителей

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

Б.9 Требования к маркировке

На склянку с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения аттестованного раствора, величины массовой концентрации калия в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

Б.10 Условия хранения

Аттестованный раствор АР-К хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла не более 1 мес.

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 № 43.24-2007

Методика выполнения измерений массовой концентрации натрия и калия в водах пламенно-фотометрическим методом,

разработанная Государственным учреждением Гидрохимический институт

и регламентированная РД 52.24.391-2008. Массовая концентрация марганца в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с формальдоксимом,

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

Элемент	Диапазон измерений массовой концентрации 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
Na	От 1,0 до 50,0 включ.	0,03 + 0,012·X	0,05+0,024 X	0,02+0,024·X	0,10+0,048·X
K	От 1,0 до 50,0 включ.	0,01 + 0,015·X	0,02+0,030·X	0,02+0,030·X	0,04+0,066·X

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

Элемент	Диапазон измерений массовой концентрации 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
Na	От 1,0 до 50,0 включ.	0,08+0,033·X	0,14+0,066·X
K	От 1,0 до 50,0 включ.	0,03+0,041·X	0,06+0,083·X

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.391-2008.

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

Дата выдачи 17 декабря 2007 г.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru