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 52.24.361-2008

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХЛОРИДОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМСКИМ МЕТОДОМ С ИОНСЕЛЕКТИВНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Ростов-на-Дону
2008

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением «Гидрохимический институт»

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук, Н.С. Тамбиева

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА и НПО «Тайфун» Росгидромета

4 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Заместителем Руководителя Росгидромета 23.01.2008.

5 АТТЕСТОВАН ГУ Гидрохимический институт, свидетельство об аттестации № 7.24-2007 от 30.07.2007.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.361-2008 08.02.2008.

7 ВЗАМЕН РД 52.24.361-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации хлоридов в водах потенциометрическим методом с ионселективным электродом»

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Приписанные характеристики погрешности измерения 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы . 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 5
5 Метод измерения 5
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 6
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 растворов и реактивов 7
10.2 Приготовление градуировочных растворов 7
10.3 Подготовка иономера, измерительного и вспомогательного электродов к работе 9
10.4 Установление градуировочной зависимости 10
10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики 11
11 Выполнение измерений 11
11.1 Выполнение измерений при отсутствии мешающих влияний 11
11.2 Мешающие влияния и их устранение 12
12 Вычисление и оформление результатов измерений 13
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 14
13.1 Общие положения 14
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 14
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб 15
13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 17
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 18
Приложение А (обязательное) Приготовление суспензии гидроксида алюминия 19
Приложение Б (обязательное) Методика приготовления аттестованных растворов хлоридов 20
Приложение В (справочное) Пересчет значений pCl в массовую концентрацию хлоридов 25

Введение

Хлориды относятся к главным ионам природных вод и присутствуют в водах любых типов. Содержание хлоридов в речных и озерных водах колеблется от долей миллиграмма до граммов в кубическом дециметре; в морских, океанских, некоторых подземных водах, водах соляных озер концентрации хлоридов выше - до перенасыщенных растворов и рассолов.

Основными источниками поступления хлоридов в водные объекты являются соленосные отложения, магматические породы, в состав которых входят хлорсодержащие минералы (хлорапатит, содамит и др.), вулканические выбросы, засоленные почвы, из которых они вымываются атмосферными осадками. Большие количества хлоридов попадают в воду с промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами.

Хлориды в воде не склонны к образованию ионных пар. Они обладают высокой миграционной способностью, что обусловлено хорошей растворимостью их в воде, слабо выраженной способностью к сорбции взвесями и донными отложениями и практическим отсутствием накопления водными организмами.

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

Повышенные концентрации хлоридов ухудшают вкусовые качества воды, делая её непригодной для питьевого водоснабжения, а также уменьшают или же полностью исключают возможность использования для технических, хозяйственных целей и орошения сельскохозяйственных территорий.

Предельно допустимая концентрация хлоридов для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 350 мг/дм^3, рыбохозяйственного назначения - 300 мг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХЛОРИДОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИОНСЕЛЕКТИВНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Дата введения 2008-03-03

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации хлоридов в природных и очищенных сточных водах в диапазоне от 12 до 355 мг/дм^3 потенциометрическим методом с ионселективным электродом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией хлоридов, превышающей 355 мг/дм^3, допускается выполнение измерений после разбавления пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация хлоридов в разбавленной пробе находилась в пределах указанного выше диапазона измеряемых концентраций.

1.2 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, Б.3, Б4.

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 1.

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

Диапазон измерений массовой концентрации хлоридов, 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 12,0 до 355,0 включ.	0,1 + 0,013 ·X	0,1 + 0,035 ·X	0,1 + 0,022·X	0,3 + 0,072·X

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией хлоридов свыше 355 мг/дм^3 после соответствующего разбавления 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.

Предел обнаружения хлоридов потенциометрическим методом равен 8 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 методики в конкретной лаборатории.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Иономер любого типа или pH-метр, работающий в режиме милливольтметра, снабжённый магнитной мешалкой (например, И-500, ТУ 4215-002-18294344-02; «Экотест-2000», ТУ 4215-005-41541647-99 и др.).

4.1.2 Электрод измерительный ЭЛИС-131-Cl, ТУ 4214-015-35918409-2002, или другого типа с аналогичными характеристиками.

4.1.3 Электрод вспомогательный - хлорсеребрянный электрод ЭВЛ-1М3, ТУ 25.05.2181-77, с минимальной скоростью истечения раствора хлорида калия через ключ (не более 0,5 см^3 в сутки) или другого типа с аналогичными характеристиками с двойным электролитическим ключом или внешним электролитическим мостиком.

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

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

4.1.6 Государственный стандартный образец состава раствора хлоридов ГСО 7478-98 (далее – ГСО).

4.1.7 Термометры, по ГОСТ 29224-91, с диапазоном измерения температур от 0 °С до 50 °С с ценой деления не более 0,5 °С и от 0 °С до 150 °С с ценой деления не более 1 °С.

4.1.8 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74, вместимостью: 100 $см^3$ - 8 шт., 250 $см^3$ - 2 шт., 1000 $см^3$ - 1 шт.

4.1.9 Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91, вместимостью: 1 $см^3$ - 3 шт., 2 $см^3$ - 1 шт., 5 $см^3$ – 3 шт., 10 $см^3$ - 1 шт.

4.1.10 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91, вместимостью: 5 $см^3$ - 1 шт., 10 $см^3$ - 2 шт., 20 $см^3$ - 1 шт., 25 $см^3$ - 1 шт., 100 $см^3$ - 1 шт.

4.1.11 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74, вместимостью: 25 $см^3$ - 3 шт., 50 $см^3$ - 1 шт., 250 $см^3$ - 1 шт.

4.1.12 Пробирки градуированные исполнения 1 по ГОСТ 1770-74, вместимостью 10 $см^3$ - 3 шт.

4.1.13 Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82, вместимостью 50 $см^3$ - 20 шт., 100 $см^3$ - 2 шт., 250 $см^3$ - 2 шт., 400 $см^3$ - 1 шт., 600 $см^3$ - 1 шт.

4.1.14 Стаканчики для взвешивания (бюксы), СВ-34/12 по ГОСТ 25336-82 - 2 шт.

4.1.15 Воронка лабораторная, тип В по ГОСТ 25336-82, диаметром 36 мм - 1 шт., 56 мм - 2 шт.

4.1.16 Чашка выпарительная № 2 по ГОСТ 9147-80.

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

4.1.18 Посуда для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 1 $дм^3$.

4.1.19 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

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 Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234-77, х.ч.

4.2.2 Калий азотнокислый (нитрат калия) по ГОСТ 4217-77, х.ч.

4.2.3 Кислота азотная концентрированная, по ГОСТ 4461-77, х.ч.

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

4.2.5 Водорода пероксид по ГОСТ 10929-76, ч.д.а.

4.2.6 Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, ч.д.а.

4.2.7 Алюминий сернокислый, 18-водный (сульфат алюминия) по ГОСТ 3758-75, ч.д.а. или квасцы алюмокалиевые, по ГОСТ 4329-77, ч.д.а.

4.2.8 Барий хлорид 2-водный (хлорид бария) по ГОСТ 4108-72, ч.д.а.

4.2.9 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.10 Универсальная индикаторная бумага (pH 1-10), ТУ 6-09-1181-76.

4.2.11 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента», ТУ 6-09-1678-86.

4.2.12 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», ТУ 6-09-1678-86.

4.2.13 Фильтровальная бумага.

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 измерения

Выполнение измерений основано на изменении потенциала ионселективного электрода в зависимости от активности хлорид-ионов в растворе. Измерения проводят в присутствии индифферентного электролита, поддерживающего в анализируемом растворе определенное значение ионной силы, что позволяет градуировать прибор в единицах концентрации, а не активности хлорид-ионов. Концентрацию хлоридов в пробе находят, исходя из градуировочной зависимости величины электродного потенциала от значения обратного логарифма активности (концентрации) хлорид-ионов (pCl).

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации хлоридов 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 ко 2, 3, 4 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.

6.4 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица со средним профессиональным образованием или без профессионального образования, но имеющие стаж работы в лаборатории не менее года и освоившие методику анализа.

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±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 массовой концентрации хлоридов 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 стеклянную, 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 растворов и реактивов

10.1.1 Раствор нитрата калия, 1 $моль/дм^3$

Растворяют 101 г нитрата калия в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$, доводят объем раствора до метки на колбе и перемешивают. Хранят в течение месяца.

10.1.2 Насыщенный раствор хлорида калия

В 140 $см^3$ дистиллированной воды при температуре 50-60 °С растворяют 60 г хлорида калия. После охлаждения используют раствор над осадком для заполнения вспомогательного электрода.

10.1.3 Раствор азотной кислоты, 2 $моль/дм^3$

В 215 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 35 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. Раствор устойчив.

10.1.4 Суспензия гидроксида алюминия

Приготовление суспензии гидроксида алюминия приведено в приложении А.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией хлоридов 10,0 $мг/см^3$ (молярной концентрацией 0,2821 $моль/дм^3$) или аттестованного раствора с массовой концентрацией хлоридов 3,545 $г/дм^3$ (молярной концентрацией 0,1000 $моль/дм^3$). Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении Б.

10.2.2. Для приготовления градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией хлоридов $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ $моль/дм^3$ из ГСО отбирают 3,55 $см^3$ раствора ГСО с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 $см^3$, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Для приготовления градуировочного раствора № 1 из аттестованного раствора отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 $см^3$ аттестованного раствора с молярной концентрацией 0,1000 моль/$дм^3$, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают величину pCl равную 2,00.

10.2.3 Для приготовления градуировочного раствора № 2 с молярной концентрацией хлоридов $2{,}00 \cdot 10^{-3}$ моль/$дм^3$ отбирают пипеткой с одной отметкой 20,0 $см^3$ градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией хлоридов $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль/$дм^3$, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину pCl равную 2,70.

10.2.4 Для приготовления градуировочного раствора № 3 с молярной концентрацией хлоридов $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ моль/$дм^3$ отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 $см^3$ градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией хлоридов $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль/$дм^3$, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину pCl равную 3,00.

10.2.5 Для приготовления градуировочного раствора № 4 с молярной концентрациией хлоридов $5{,}00 \cdot 10^{-4}$ моль/$дм^3$ отбирают пипеткой с одной отметкой 5,00 $см^3$ градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией хлоридов $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль/$дм^3$, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину pCl равную 3,30.

10.2.6 Для приготовления градуировочного раствора № 5 с молярной концентрацией хлоридов $3{,}00 \cdot 10^{-4}$ моль/$дм^3$ отбирают 3,00 $см^3$ градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией хлоридов $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль/$дм^3$ с помощью градуированной пипетки вместимостью 5 $см^3$, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину pCl равную 3,52.

10.2.7 Градуировочные растворы хлоридов хранят в плотно закрытых склянках при комнатной температуре не более месяца.

10.3 Подготовка иономера, измерительного и вспомогательного электродов к работе

10.3.1 Подготовку иономера, измерительного и вспомогательного электродов к работе осуществляют в соответствии с Руководством по их эксплуатации или паспортом.

10.3.2 Для предотвращения попадания насыщенного раствора хлорида калия из вспомогательного электрода (электрода сравнения) в градуировочные растворы и пробы на электрод надевается электролитический ключ, заполненный раствором нитрата калия, который ежедневно обновляется перед началом работы, либо устанавливается вспомогательный стакан вместимостью 50 $см^3$ с электролитическим мостиком (П-образная трубка диаметром 5-6 мм), которые также заполняются раствором нитрата калия.

Для предотвращения выливания раствора концы мостика после заполнения закрывают плотно скрученными из фильтровальной бумаги пробками. Следует следить, чтобы в мостике не было воздушных пузырей. Вспомогательный электрод и один конец мостика опускают во вспомогательный стакан, второй конец мостика (на нем делают отметку) – в стакан с анализируемой пробой. Перед тем как поместить в стакан с пробой, соответствующий отросток мостика или электролитический ключ следует тщательно ополоснуть дистиллированной водой и промокнуть фильтровальной бумагой. Выполнение измерений в пробах с низкой концентрацией хлоридов рекомендуется проводить с использованием мостика. Замена раствора нитрата калия во вспомогательном стакане проводится каждый раз перед началом работы, в мостике – раз в три- пять дней.

10.3.3 В перерывах между анализами вспомогательный электрод хранят в насыщенном растворе хлорида калия, электролитический мостик помещают в две пробирки с раствором нитрата калия, верх пробирок закрывают ватным тампоном. Перед помещением во вспомогательный стакан или электролитический ключ с раствором нитрата калия вспомогательный электрод тщательно ополаскивается дистиллированной водой. Раствор хлорида калия и емкость для хранения вспомогательного электрода следует держать на достаточном удалении от рабочего места (лучше на другом столе).

Измерительный электрод между измерениями следует хранить в дистиллированной воде. При длительных перерывах в работе хранить электрод в сухом виде.

10.4 Установление градуировочной зависимости

10.4.1 В чистые сухие стаканы вместимостью 50 $см^3$ с помощью цилиндра вместимостью 25 $см^3$ помещают по 25 $см^3$ каждого из градуировочных растворов № 1- 5 и приливают к ним градуированной пипеткой по 5 $см^3$ раствора нитрата калия. Стаканы устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор перемешивающий элемент, измерительный электрод и вспомогательный электрод с двойным электролитическим ключом или мостик. Включают мешалку и проводят измерение потенциала в градуировочных растворах от меньшей концентрации хлоридов ($3{,}00 \cdot 10^{-4}$ моль/$дм^3$) к большей ($1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль/$дм^3$). Глубина погружения электродов и скорость перемешивания должны быть одинаковыми при всех измерениях. Показания иономера записывают после установления постоянного значения потенциала. Время его установления зависит от концентрации хлоридов в градуировочных растворах и составляет обычно от нескольких секунд до минуты. Одновременно измеряют и записывают температуру градуировочных растворов. Разница в температуре для разных градуировочных растворов не должна составлять более 1 °С.

Для каждого градуировочного раствора проводят по два параллельных измерения потенциала и за результат принимают среднее арифметическое. Градуировочную зависимость рассчитывают методом наименьших квадратов в координатах: значения pCl градуировочных растворов (отрицательный логарифм молярной концентрации хлоридов - $\lg[Cl^-]$) - соответствующие им значения потенциала в милливольтах.

Градуировочную зависимость устанавливают каждый раз при выполнении измерений массовой концентрации хлоридов в пробах воды.

10.4.2 Если Руководством по эксплуатации прибора предусмотрен иной способ установления градуировочной зависимости (градуировки), то допускается устанавливать её в соответствии с Руководством по эксплуатации данного прибора. В том случае, когда градуировочную зависимость для конкретного прибора устанавливают по меньшему числу градуировочных образцов, чем предусмотрено в 10.4.1, после ее уста-

новления следует выполнить контроль стабильности градуировочной характеристики в соответствии с 10.5.

10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Средствами контроля являются растворы № 1-5 по 10.2 (не менее 3-х растворов). Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении условия

$$|X - C_m| \le \sigma_R, \qquad (2)$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации хлоридов в градуировочном растворе, мг/дм^3;

C_m – приписанное значение массовой концентрации хлоридов в градуировочном растворе, мг/дм^3;

σ_R – показатель воспроизводимости для концентрации C_m, мг/дм^3 (таблица 1).

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить повторное измерение этого раствора для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерения. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (1), устанавливают новую градировочную зависимость, либо проводят измерения в режиме милливольтметра и устанавливают градуировочную зависимость согласно 10.4.1.

11 Выполнение измерений

11.1 Выполнение измерений при отсутствии мешающих влияний

В стакан вместимостью 50 см^3 помещают 25 см^3 анализируемой пробы и приливают градуированной пипеткой 5 см^3 раствора нитрата калия. Стакан устанавливают на магнитную мешалку, погружают в анализируемую пробу перемешивающий элемент, измерительный электрод и вспомогательный электрод или мостик. Включают мешалку и

проводят измерение потенциала измерительного электрода. Показания иономера записывают после установления постоянного значения потенциала.

По окончании измерения электроды отмывают дистиллированной водой. Отмывка электродов происходит достаточно быстро при её трехкратной замене. Остатки воды с поверхности электрода удаляют фильтровальной бумагой. Проводят два параллельных измерения потенциала в анализируемой пробе воды.

Температура анализируемой пробы должна быть практически одинаковой с температурой градуировочных растворов, допустимая разность составляет не более 1 °С.

11.2 Мешающие влияния и их устранение

11.2.1 Выполнению измерений массовой концентрации хлоридов с ионселективным электродом мешают сульфиды, тиосульфаты, цианиды, бромиды, иодиды. Для устранения влияния сульфидов, тиосульфатов, цианидов в термостойкий стакан пипеткой прилить 100 $см^3$ пробы, добавить раствор азотной кислоты до pH 3,5- 4 по универсальной индикаторной бумаге, прилить 1 $см^3$ пероксида водорода и кипятить 30 мин. После охлаждения перенести раствор в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, дважды ополоснуть стакан дистиллированной водой и поместить промывную воду в ту же колбу. Довести до метки дистиллированной водой и перемешать. Выполнить измерение концентрации хлоридов в полученном растворе согласно 11.1.

Если при кипячении в пробе образовался осадок, при переносе в мерную колбу ее следует фильтровать через бумажный фильтр «белая лента».

Массовые концентрации бромидов и иодидов в природных и очищенных сточных водах, как правило, намного ниже концентрации хлоридов и их влиянием можно пренебречь.

11.2.2 Выполнению измерений могут мешать органические вещества, сорбирующиеся на поверхности мембраны электрода и изменяющие величину его потенциала. В природных водах такими веществами могут быть гуминовые и фульвокислоты, окрашивающие воду в желтый (коричневый) цвет. Для устранения их влияния при анализе высокоцветных вод пробу обрабатывают суспензией гидроксида алюминия. Для этого к 100 $см^3$ пробы приливают градуированной пробиркой 3 $см^3$

суспензии, перемешивают до обесцвечивания и дают отстояться. Фильтруют пробу через бумажный фильтр «белая лента», отбрасывая первую порцию фильтрата. Далее выполняют измерения массовой концентрации хлоридов в фильтрате согласно 11.1.

Необходимость проведения операции по устранению мешающих влияний органических веществ оценивают по результатам оперативного контроля погрешности методом разбавления с добавкой или методом добавок при концентрации хлоридов менее 25 мг/дм^3. Такой контроль должен проводиться для каждого типа водных проб, анализируемых лабораторией.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Значения pCl в анализируемых пробах воды находят по градуировочной зависимости. Массовую концентрацию хлоридов X, мг/дм^3, рассчитывают по следующим соотношениям:

$$pCl = -\lg [Cl^-]; \quad [Cl^-] = 10^{-pCl} \text{ моль/дм}^3; \quad X = 10^{-pCl} \cdot 35{,}45 \cdot 10^3 \text{ мг/дм}^3 \qquad (3)$$

или находят по таблице В.1. (см. приложение В).

При использовании для выполнения измерений иономера, имеющего программу обработки данных, значение массовой концентрации хлоридов считывают непосредственно с дисплея.

Если для устранения цветности использовали суспензию гидроксида алюминия, то в полученный результат следует ввести поправку на разбавление – умножить результат на коэффициент 1,03.

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

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

где $\bar{X}$ - среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости $r_п$ ($2{,}77 \cdot \sigma_r$). Значения σ_r приведены в таблице 1. При превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 13.2.

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

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

12.3 Допустимо представлять результат в виде:

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

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

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

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

13.1.2 Периодичность 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 Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для это-

го отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют измерения в соответствии с разделом 11.

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

$$r_к = \left| X_1 - X_2 \right|, \quad (6)$$

где X_1, X_2– результаты измерений массовой концентрации хлоридов в пробе, мг/дм^3.

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

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

где σ_r – показатель повторяемости, мг/дм^3 (таблица 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п. \quad (8)$$

13.2.5 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.

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

13.3.1 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если массовая концентрация хлоридов в рабочей пробе составляет 25 мг/дм^3 и более. В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно 13.4. Для введения добавок используют ГСО или аттестованный раствор хлоридов (см. приложение Б).

13.3.2 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_{к_1}$ с нормативом контроля К.

13.3.3 Результат контрольной процедуры, $К_{к_1}$ мг/дм^3, рассчитывают по формуле

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

где $\overline{X}''$ - результат контрольного измерения массовой концентрации хлоридов в пробе, разбавленной в η раз, с известной добавкой, мг/дм^3;

$\overline{X}'$ - результат контрольного измерения массовой концентрации хлоридов в пробе, разбавленной в η раз, мг/дм^3;

$\overline{X}$ - результат измерения массовой концентрации хлоридов в *рабочей пробе, мг/дм*^{3};

С - концентрация добавки, мг/дм^3.

13.3.4 Норматив контроля $К_1$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_1 = \sqrt{\Delta_{л_{X''}}^2 + (\eta - 1)^2 \Delta_{л_{X'}}^2 + \Delta_{л_X}^2}, \qquad (10)$$

где $\Delta_{л_{X''}}$, $\Delta_{л_{X'}}$ и $\Delta_{л_X}$ – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации хлоридов в разбавленной пробе, разбавленной пробе с добавкой, рабочей пробе, мг/дм^3.

Примечание – Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_{л_{X''}} = 0{,}84 \cdot \Delta_{X''}$, $\Delta_{л_{X'}} = 0{,}84 \cdot \Delta_{X'}$ и $\Delta_{л_X} = 0{,}84 \cdot \Delta_X$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

13.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условиям:

$$| К_{к_1} | \le К_1 , \qquad (11)$$

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.

13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.4.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_{к_2}$ с нормативом контроля К.

13.4.2 Результат контрольной процедуры $К_{к_2}$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_{к_2} = \overline{X}''' - \overline{X} - С \qquad (12)$$

где $\overline{X}'''$ – результат контрольного измерения массовой концентрации хлоридов в пробе с известной добавкой, мг/дм^3.

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

$$К_2 = \sqrt{\Delta^2_{л_{X'''}} + \Delta^2_{л_X}}, \qquad (13)$$

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

13.4.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| К_{к_2} | \leq К_2, \qquad (14)$$

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.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 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

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

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

14.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Приложение А
(обязательное)

Приготовление суспензии гидроксида алюминия

В стакан вместимостью 600 $см^3$ помещают 250 $см^3$ дистиллированной воды и растворяют в ней 44 г сульфата алюминия или 31 г алюмокалиевых квасцов. Нагревают раствор примерно до 60 ^0C и при постоянном перемешивании медленно прибавляют 20 $см^3$ аммиака водного при использовании сульфата алюминия и 14 $см^3$ – при использовании алюмокалиевых квасцов. Дают смеси отстояться в течение 1 ч, а затем промывают несколько раз дистиллированной водой, декантируя жидкость над осадком. Последняя промывная вода не должна давать положительной реакции на сульфаты (проба с раствором хлорида бария). Для приготовления раствора хлорида бария в 80 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 10 г хлорида бария, прибавляют 10 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Для проведения пробы на сульфаты к 5 $см^3$ промывной воды приливают 0,5 $см^3$ раствора хлорида бария. Помутнение свидетельствует о присутствии сульфатов в промывной воде.

Приложение Б
(обязательное)

Методика приготовления аттестованных растворов хлоридов АР3-Cl и АР4-Cl

Б.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов хлоридов, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации хлоридов в природных и очищенных сточных водах потенциометрическим методом.

Б.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1 - Метрологические характеристики аттестованных растворов хлоридов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора	
	АР3-Cl	АР4-Cl
Аттестованное значение молярной концентрации хлоридов, моль/дм^3	1,0000	0,1000
Границы погрешности установления аттестованного значения молярной концентрации хлоридов (Р=0,95), моль/дм^3	0,0023	0,0004
Аттестованное значение массовой концентрации хлоридов, г/дм^3	35,450	3,545
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации хлоридов (Р=0,95), г/дм^3	0,082	0,013

Б. 3 Средства измерений, вспомогательные устройства

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

Б.3.2 Колбы мерные 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 $см^3$ - 2 шт.

Б.3.3 Пипетка с одной отметкой по ГОСТ 29169-91, вместимостью 25 $см^3$.

Б.3.4 Стаканчик для взвешивания (бюкс), СВ-34/12 по ГОСТ 25336-82.

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

Б.3.6 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

Б.3.7 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Б. 4 Исходные компоненты аттестованных растворов

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

Б.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Б. 5 Процедура приготовления аттестованного растворов

Б.5.1 Приготовление аттестованного раствора хлоридов АР3-Cl

На весах высокого класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 18,638 г хлорида калия, предварительно высушенного при температуре 105 °С до постоянной массы. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки на колбе и перемешивают.

Полученному раствору приписывают молярную концентрацию хлоридов 1,000 моль/$дм^3$, массовую концентрацию - 35,45 г/$дм^3$.

Б.5.2 Приготовление аттестованного раствора АР4-Cl

В мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ вносят 25,0 $см^3$ раствора АР3-Cl пипеткой с одной отметкой. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают молярную концентрацию хлоридов 0,1000 моль/дм^3, массовую концентрацию – 3,545 г/дм^3.

Б.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Б.6.1 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР3-Cl

Аттестованное значение молярной M_1, моль/дм^3, и массовой концентрации хлоридов C_1, г/дм^3, рассчитывают по формулам

$$M_1 = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot 74{,}55}, \qquad C_1 = \frac{m \cdot 35{,}45 \cdot 1000}{V \cdot 74{,}55}, \qquad (Б.1)$$

где m – масса навески хлорида калия, г;

V – вместимость мерной колбы, см^3;

35,45 и 74,55 – масса моля хлорид-иона и хлорида калия, соответственно, г/моль.

Расчет предела возможных значений погрешности установления молярной Δ_{1M}, моль/дм^3, и массовой Δ_1, г/дм^3, концентрации хлоридов в растворе АР3-Cl проводится по формулам:

$$\Delta_{1M} = M_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad \Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \qquad (Б.2)$$

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 ч.д.а., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

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

Погрешности установления молярной и массовой концентрации хлоридов в растворе АР3-Cl равны

$$\Delta_{1M} = 1{,}000 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}2}{100})^2 + (\frac{0{,}0006}{18{,}638})^2 + (\frac{0{,}3}{250})^2} = 0{,}0023 \text{ моль/дм}^3,$$

$$\Delta_1 = 35{,}45 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}2}{100})^2 + (\frac{0{,}0006}{18{,}638})^2 + (\frac{0{,}3}{250})^2} = 0{,}082 \text{ г/дм}^3.$$

Б.6.2 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР4-Cl

Аттестованное значение молярной M_2, моль/дм^3, и массовой концентрации хлоридов C_2, г/дм^3, рассчитывают по формулам

$$M_2 = \frac{M_1 \cdot V_1}{V}, \quad C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V}, \qquad (Б.3)$$

где V_1 – объем раствора АР3-Cl, отбираемый пипеткой, см^3.

Расчет предела возможных значений погрешности установления молярной Δ_{2M}, моль/дм^3, и массовой Δ_2, г/дм^3, концентрации хлоридов в растворе АР4-Cl проводится по формулам:

$$\Delta_{2M} = M_2 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_{1M}}{M_1})^2 + (\frac{\Delta_{V_1}}{V_1})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2},$$

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_1}{C_1})^2 + (\frac{\Delta_{V_1}}{V_1})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2}, \qquad (Б.4)$$

где Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см^3.

Погрешности установления молярной и массовой концентрации калия в растворе АР4-Cl равны

$$\Delta_{2M} = 0{,}1000 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}0023}{1{,}000})^2 + (\frac{0{,}06}{25})^2 + (\frac{0{,}3}{250})^2} = \ 0{,}00035 \text{ моль/дм}^3,$$

$$\Delta_2 = 3{,}545 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}082}{35{,}45})^2 + (\frac{0{,}06}{25})^2 + (\frac{0{,}3}{250})^2} = 0{,}013 \text{ г/дм}^3.$$

Б.7 Требования безопасности

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

Б.8 Требования к квалификации исполнителей

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

Б.9 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, величины молярной и массовой концентрации хлоридов в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

Б.10 Условия хранения

Аттестованные растворы хранят в плотно закрытых склянках из темного стекла не более 6 мес.

Приложение В

(справочное)

Пересчет значений pCl в массовую концентрацию хлоридов

Таблица В.1

pCl	X, мг/дм^3	pCl	X, мг/дм^3	pCl	X, мг/дм^3	pCl	X, мг/дм^3
2,00	354,5	2,38	147,8	2,76	61,6	3,14	25,7
2,01	346,4	2,39	144,4	2,77	60,2	3,15	25,1
2,02	338,5	2,40	141,1	2,78	58,8	3,16	24,5
2,03	330,8	2,41	137,9	2,79	57,5	3,17	24,0
2,04	323,3	2,42	134,8	2,80	56,2	3,18	23,4
2,05	315,9	2,43	131,7	2,81	54,9	3,19	22,9
2,06	308,8	2,44	128,7	2,82	53,7	3,20	22,4
2,07	301,7	2,45	125,8	2,83	52,4	3,21	21,9
2,08	294,9	2,46	122,9	2,84	51,2	3,22	21,4
2,09	288,1	2,47	120,1	2,85	50,1	3,23	20,9
2,10	281,6	2,48	117,4	2,86	48,9	3,24	20,4
2,11	275,2	2,49	114,7	2,87	47,8	3,25	19,9
2,12	268,9	2,50	112,1	2,88	46,7	3,26	19,5
2,13	262,8	2,51	109,6	2,89	45,7	3,27	19,0
2,14	256,8	2,52	107,0	2,90	44,6	3,28	18,6
2,15	251,0	2,53	104,6	2,91	43,6	3,29	18,2
2,16	245,3	2,54	102,2	2,92	42,6	3,30	17,8
2,17	239,7	2,55	99,9	2,93	41,6	3,31	17,4
2,18	234,2	2,56	97,6	2,94	40,7	3,32	17,0
2,19	228,9	2,57	95,4	2,95	39,8	3,33	16,6
2,20	223,7	2,58	93,2	2,96	38,9	3,34	16,2
2,21	218,6	2,59	91,1	2,97	38,0	3,35	15,8
2,22	213,6	2,60	89,0	2,98	37,1	3,36	15,5
2,23	208,7	2,61	87,0	2,99	36,3	3,37	15,1
2,24	204,0	2,62	85,0	3,00	35,4	3,38	14,8
2,25	199,4	2,63	83,1	3,01	34,6	3,39	14,4
2,26	194,8	2,64	81,2	3,02	33,8	3,40	14,1
2,27	190,4	2,65	79,4	3,03	33,1	3,41	13,8
2,28	186,0	2,66	77,6	3,04	32,3	3,42	13,5
2,29	181,8	2,67	75,8	3,05	31,6	3,43	13,2
2,30	177,7	2,68	74,1	3,06	30,9	3,44	12,9
2,31	173,6	2,69	72,4	3,07	30,2	3,45	12,6
2,32	169,7	2,70	70,7	3,08	29,5	3,46	12,3
2,33	165,8	2,71	69,1	3,09	28,8	3,47	12,0
2,34	162,0	2,72	67,5	3,10	28,2	3,48	11,7
2,35	158,3	2,73	66,0	3,11	27,5	3,49	11,5
2,36	154,7	2,74	64,5	3,12	26,9	3,50	11,2
2,37	151,2	2,75	63,0	3,13	26,3		

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

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

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 222-66-68
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений (МВИ) **№ 7.24-2007**

Методика выполнения измерений массовой концентрации хлоридов в водах потенциометрическим методом с ионселективным электродом.

разработанная Государственным учреждением «Гидрохимический институт» (ГУ ГХИ)

и регламентированная РД 52.24.361-2008. Массовая концентрация хлоридов в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионселективным электродом

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований

В результате аттестации МВИ установлено, что МВИ 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 хлоридов, 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 12,0 до 355,0 включ.	0,1 + 0,013 ·X	0,1 + 0,035 ·X	0,1 + 0,022·X	0,3 + 0,072·X

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

Диапазон измерений массовой концентрации хлоридов, X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных измерений) r , мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мг/дм^3
От 12,0 до 355,0 включ.	0,3 + 0,036 ·X	0,3 + 0,097 ·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, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.361-2008.

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

Дата выдачи 30 июля 2007 г.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru