ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А. А. Соловьянов
"21" марта 1997 г.

# КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

# МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КАЛЬЦИЯ В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2.95-97

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1997 г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб природных и очищенных сточных вод для определения в них массовой концентрации кальция в диапазоне от 1,0 до 100 мг/дм$^3$ титриметрическим методом без разбавления и концентрирования пробы.

Если массовая концентрация кальция в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, допускается разбавление пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы концентрация кальция соответствовала регламентированному диапазону.

Определению мешают мутность, цветность, а также ионы металлов: алюминия ( > 10 мг/дм$^3$), железа ( > 10 мг/дм$^3$), меди ( > 0,05 мг/дм$^3$), кобальта и никеля ( > 0,1 мг/дм$^3$), вызывая нечеткое изменение окраски в точке эквивалентности. Другие катионы (свинец, кадмий, марганец(II), цинк, стронций, барий) могут частично титроваться вместе с кальцием и повышать расход трилона Б.

Магний в условиях анализа осаждается в виде гидроксида и не мешает определению.

Устранение мешающих влияний осуществляется в соответствии с п. 10.

## 2. ПРИНЦИП МЕТОДА

Титриметрический метод определения массовой концентрации кальция основан на его способности образовывать с трилоном Б малодиссоциированное, устойчивое в щелочной среде соединение. Конечная точка титрования определяется по изменению окраски индикатора (мурексида) из розовой в красно-фиолетовую. Для увеличения четкости перехода окраски предпочтительнее использовать смешанный индикатор (мурексид + нафтоловый зелёный Б). При этом в конечной точке титрования окраска изменяется от грязно-зеленой до синей.

## 3. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

- оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости, правильности

| Диапазон измерений массовой концентрации кальция, мг/дм$^3$ | Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, % | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$, % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$, % | Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta_c$, % |
|---|---|---|---|---|
| от 1.0 до 2.0 вкл. | 25 | 8 | 12 | 5 |
| св. 2.0 до 10.0 вкл. | 15 | 5 | 7 | 5 |
| св. 10.0 до 100.0 вкл. | 11 | 3 | 5 | 5 |

## 4. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

### 4.1. Средства измерений

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 0,1 мг любого типа — ГОСТ 24104-2001

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 10 мг любого типа — ГОСТ 24104-2001

СО с аттестованным содержанием кальция с погрешностью не более 1 % при P = 0.95

Колбы мерные, наливные — ГОСТ 1770
2-500-2

Пипетки градуированные — ГОСТ 29227
1(3)-1-2-1
1(3)-1-2-2
1(3)-2-2-5

Пипетки с одной меткой — ГОСТ 29169
2-2-10
2-2-25
2-2-50
2-2-100

| | |
|---|---|
| Бюретки<br>1-1-2-2-0,01<br>1-3-2-25-0,1 | ГОСТ 29251 |
| Цилиндры мерные или мензурки<br>1(3)-25<br>1(3)-50<br>1(3)-500<br>1(3)-1000 | ГОСТ 1770 |

### 4.2. Вспомогательные устройства

| | |
|---|---|
| Плитки электрические с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева | ГОСТ 14919 |
| Шкаф сушильный лабораторный с температурой нагрева до 130°С | |
| Стаканчики для взвешивания (бюксы)<br>СВ-14/18 | ГОСТ 25336 |
| СВ-34/12 | |
| Стаканы химические<br>В-1-100 ХС<br>В-1-250 ХС<br>В-1-1000 ТХС | ГОСТ 25336 |
| Колбы конические или плоскодонные<br>Кн-2-250-34 ТХС<br>Кн-2-500-40 ТС | ГОСТ 25336 |
| Ступка фарфоровая с пестиком № 2(3) | ГОСТ 9147 |
| Колонка хроматографическая диаметром 1,5 - 2,0 см и длиной 25 - 30 см | |
| Стекло часовое диаметром 5 - 7 см | |
| Прибор вакуумного фильтрования ПВФ-35 или ПВФ-47 | ТУ-3616-001-32953279-97 |

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

Допускается использование других, в том числе импортных, средств измерений и вспомогательных устройств с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п.п. 4.1 и 4.2.

### 4.3. Реактивы и материалы

| | |
|---|---|
| Динатриевая соль этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, дигидрат (трилон Б, комплексон III) | ГОСТ 10652 |
| Цинк гранулированный | ГОСТ 989 |
| Хлорид аммония | ГОСТ 3773 |
| Аммиак водный, концентрированный | ГОСТ 3760 |
| Хлорид натрия | ГОСТ 4233 |
| Гидроксид натрия | ГОСТ 4328 |
| Сульфид натрия | ГОСТ 2053 |
| или диэтилдитиокарбамат натрия | ГОСТ 8864 |
| Соляная кислота | ГОСТ 3118 |
| Гидроксиламина гидрохлорид | ГОСТ 5456 |
| Мурексид (пурпурат аммония) | ТУ 6-09-1657 |
| Нафтоловый зеленый Б | ТУ 6-09-3542-84 |
| Эриохром черный Т (хромоген черный) | ТУ 6-09-1760-87 |
| Уголь активированный | ГОСТ 6217 |
| Бумага индикаторная универсальная | ТУ 6-09-1181 |
| Фильтры мембранные Владипор типа МФАС-МА или МФАС-ОС-2 (0,45 мкм) | ТУ6-55-221-1029-89 |
| или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» | ТУ 6-09-1678 |
| Вода дистиллированная | ГОСТ 6709 |

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

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

## 5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

5.2. Электробезопасность при работе с электроустановками обеспечивается по ГОСТ 12.1.019.

5.3. Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004.

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

## 6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой титриметрического метода анализа.

## 7. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±6)°С;
- атмосферное давление (84-106) кПа;
- относительная влажность не более 80% при температуре 25°С;
- частота переменного тока (50±1) Гц;
- напряжение в сети (220±22) В.

## 8. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

8.1. Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб».

8.2. Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают раствором соляной кислоты 1:1, а затем дистиллированной водой.

8.3. Пробы воды отбирают в стеклянные бутыли. При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата отбрасывают.

Объем отбираемой пробы должен быть не менее 300 $см^3$.

8.4. Пробы не консервируют, хранят при комнатной температуре не более 6 месяцев.

Если в период хранения в пробе выпал осадок карбоната кальция, непосредственно перед анализом его растворяют прибавлением 0,5 - 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, предварительно перелив с помощью сифона прозрачный слой над осадком в чистую сухую склянку. Затем перелитый раствор и жидкость с растворенным осадком соединяют вместе и нейтрализуют 20 % раствором гидроксида натрия, добавляя его по каплям и контролируя pH по индикаторной бумаге.

8.5. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа, предполагаемые загрязнители;
- место, время отбора;
- номер пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

## 9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

### 9.1. Приготовление растворов и реактивов

***9.1.1. Раствор трилона Б с концентрацией 0,02 моль/дм$^3$ эквивалента.***

3,72 г трилона Б растворяют в 1 дм$^3$ дистиллированной воды. Точную концентрацию раствора устанавливают по стандартному раствору хлорида цинка, как описано в п. 9.2.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде не более 6 месяцев, проверяют его концентрацию не реже 1 раза в месяц.

***9.1.2. Раствор хлорида цинка с концентрацией 0,02 моль/дм$^3$ эквивалента.***

0,35 г металлического цинка смачивают небольшим количеством концентрированной соляной кислоты и сейчас же промывают дистиллированной водой. Цинк сушат в сушильном шкафу при 105°С в течение 1 ч, затем охлаждают и взвешивают на лабораторных весах с точностью до 0,1 мг.

Навеску цинка помещают в мерную колбу вместимостью 500 см$^3$, в которую предварительно вносят 10 - 15 см$^3$ дистиллированной воды и 1,5 см$^3$ концентрированной соляной кислоты. Цинк растворяют, после чего объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой.

Рассчитывают молярную концентрацию эквивалента раствора хлорида цинка $C_{Zn}$ (1/2 $ZnCl_2$), моль /дм$^3$, по формуле:

$$C_{Zn} = \frac{a \cdot 1000}{32{,}69 \cdot V},$$

где а - навеска металлического цинка, г;

32,69 - молярная масса эквивалента $Zn^{2+}$, г/моль;

V - объём мерной колбы, см$^3$.

Раствор хлорида цинка хранят в плотно закрытой стеклянной или полиэтиленовой посуде не более 2 месяцев.

***9.1.3. Буферный раствор $NH_4Cl + NH_4OH$.***

7,0 г хлорида аммония растворяют в мерной колбе вместимостью 500 см$^3$ в 100 см$^3$ дистиллированной воды и добавляют 75 см$^3$ концентрированного раствора аммиака. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Буферный раствор хранят в стеклянной или полиэтиленовой посуде не более 2 месяцев.

***9.1.4. Индикатор эриохром черный Т.***

0,5 г эриохрома черного Т тщательно растирают в ступке с 50 г хлорида натрия. Используют при определении точной концентрации раствора трилона Б.

*9.1.5. Индикатор мурексид.*

0,2 г мурексида и 0,5 г нафтолового зеленого Б (или 0,2 г только мурексида) тщательно растирают в ступке со 100 г хлорида натрия.

Индикаторы устойчивы в течение 1 года при хранении в темной склянке.

*9.1.6. Раствор гидроксида натрия, 20 %.*

20 г NaOH растворяют в 80 $см^3$ дистиллированной воды.

*9.1.7. Раствор гидроксида натрия, 8 %.*

40 г NaOH растворяют в 460 $см^3$ дистиллированной воды.

*9.1.8. Раствор гидроксида натрия, 0,4 %.*

2 г NaOH растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды.

Растворы гидроксида натрия устойчивы при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде в течение 2 месяцев.

*9.1.9. Раствор сульфида натрия.*

2 г сульфида натрия растворяют в 50 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более 7 дней.

*9.1.10. Раствор диэтилдитокарбамата натрия.*

5 г диэтилдитиокарбамата натрия растворяют в 50 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят не более 14 дней.

*9.1.11. Раствор гидрохлорида гидроксиламина.*

5 г гидрохлорида гидроксиламина растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят не более 2 месяцев.

*9.1.12. Раствор соляной кислоты, 1:3.*

200 $см^3$ концентрированной соляной кислоты смешивают с 600 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой посуде не более 1 года.

*9.1.13. Активированный уголь.*

Подготовку активированного угля осуществляют в соответствии с Приложением А.

### 9.2. Установление точной концентрации раствора трилона Б

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ вносят 10 $см^3$ раствора хлорида цинка (п. 9.1.2), добавляют дистиллированной воды приблизительно до 100 $см^3$, 5 $см^3$ буферного раствора и 10 - 15 мг индикатора эриохрома черного Т. Содержимое конической колбы тщательно перемешивают и титруют из бюретки раствором трилона Б до перехода окраски из красной в голубую.

Титрование повторяют 2-3 раза и при отсутствии расхождения в объемах раствора трилона Б более 0,05 $см^3$ за результат принимают среднюю величину.

Концентрацию раствора трилона Б рассчитывают по формуле:

$$C_{тр} = C_{Zn} \frac{V_{Zn}}{V_{тр}},$$

где $C_{тр}$ - концентрация раствора трилона Б, моль/дм$^3$ эквивалента;
$C_{Zn}$ - концентрация раствора хлорида цинка, моль/дм$^3$ эквивалента;
$V_{тр}$ - объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование, см$^3$;
$V_{Zn}$ - объем раствора хлорида цинка, см$^3$.

## 10. УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

Для устранения мешающего влияния катионов металлов к пробе перед титрованием прибавляют маскирующие реагенты: 0,5 см$^3$ раствора сульфида или диэтилдитиокарбамата натрия и 0,5 см$^3$ раствора гидрохлорида гидроксиламина.

Результаты определения могут также быть искажены в присутствии значительных количеств анионов ($HCO_3^-$, $CO_3^{2-}$, $PO_4^{3-}$, $SiO_3^{2-}$). Для уменьшения их влияния пробу следует титровать сразу после добавления щёлочи.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют фильтрованием пробы.

Если проба воды заметно окрашена за счёт присутствия веществ природного или антропогенного происхождения, затрудняется фиксация конечной точки титрования. В этом случае пробу перед выполнением анализа следует пропустить со скоростью 4-6 см$^3$/мин через хроматографическую колонку, заполненную активированным углем (высота слоя 12 - 15 см). Первые 25 - 30 см$^3$ пробы, прошедшей через колонку, отбрасывают.

Как правило, окрашенные соединения антропогенного происхождения сорбируются активированным углем практически полностью, в то время как природного (гумусовые вещества) - лишь частично. При высокой и не устраняемой цветности пробы, обусловленной гумусовыми веществами, определение конечной точки титрования значительно облегчается использованием для сравнения перетитрованной пробы этой же воды (пробы-свидетеля).

## 11. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

### 11.1. Выбор условий титрования

Объём пробы воды для определения кальция выбирают исходя из известной величины общей жёсткости или по результатам оценочного титрования.

Если величина жёсткости составляет менее 4 ммоль/дм$^3$, то для анализа берут 100 см$^3$, 4 - 8 ммоль/дм$^3$ - 50 см$^3$ и более 8 ммоль/дм$^3$ - 25 см$^3$ пробы воды.

Для оценочного титрования берут 10 $см^3$ воды, добавляют 0,2 $см^3$ 8% раствора гидроксида натрия, 10-15 мг индикатора мурексида и титруют раствором трилона Б до перехода окраски со смешанным индикатором из грязно-зелёной в синюю, а при использовании только мурексида - из розовой в красно-фиолетовую. По величине израсходованного на титрование объема раствора трилона Б выбирают из таблицы 2 соответствующий объем пробы воды.

Таблица 2

Объем пробы воды, рекомендуемый для определения кальция по результатам оценочного титрования

| Объем израсходованного раствора трилона Б, $см^3$ | <2 | 2-4 | 4-8 | >8 |
|---|---|---|---|---|
| Рекомендуемый объем пробы, $см^3$ | 100 | 50 | 25 | 10 |

В зависимости от содержания кальция титрование проводят из микробюретки или из бюретки. Если по результатам оценочного титрования объем трилона Б меньше 0,2 $см^3$ или жесткость меньше 0,4 ммоль/$дм^3$ эквивалента, используют микробюретку, в противном случае - бюретку.

### 11.2. Титрование

В коническую колбу отмеривают пипеткой требуемый объем пробы, доводят, если необходимо, до 100 $см^3$ дистиллированной водой, добавляют 2 $см^3$ 8 % раствора гидроксида натрия, 0,1 - 0,2 г индикатора мурексида и титруют раствором трилона Б до перехода окраски со смешанным индикатором из грязно-зелёной в синюю, а при использовании только мурексида - из розовой в красно-фиолетовую.

Повторяют титрование и, если расхождение между параллельными титрованиями не превышает значений, приведенных в таблице 3, за результат принимают среднее значение объёма трилона Б. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

Таблица 3

Допустимые расхождения между параллельными титрованиями в зависимости от объема раствора трилона Б

| Объем израсходованного раствора трилона Б, $см^3$ | <2 | 2-5 | 5-10 | 10-15 | >15 |
|---|---|---|---|---|---|
| Допустимое расхождение объемов трилона Б, $см^3$ | 0,04 | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,3 |

## 12. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

**12.1.** Массовую концентрацию кальция в анализируемой пробе воды находят по формулам:

$$X = \frac{20{,}04 \cdot C_{тр} \cdot V_{тр} \cdot 1000}{V} \quad \text{или} \quad X_э = \frac{C_{тр} \cdot V_{тр} \cdot 1000}{V},$$

где $X$ или $X_э$ - массовая концентрация кальция в воде, $мг/дм^3$ или $ммоль/дм^3$ соответственно;

$C_{тр}$ – концентрация раствора трилона Б, $моль/дм^3$ эквивалента;

$V_{тр}$ – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование пробы, $см^3$;

V – объем пробы воды, взятой для определения, $см^3$;

20,04 – молярная масса эквивалента $Ca^{2+}$, г/моль.

Если массовая концентрация кальция в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона (100 $мг/дм^3$), разбавляют пробу с таким расчетом, чтобы массовая концентрация кальция входила в регламентированный диапазон, и выполняют титрование в соответствии с п. 11.2.

В этом случае массовую концентрацию кальция в анализируемой пробе воды $X$ или $X_э$ находят по формуле:

$$X \text{ или } X_э = X_V \frac{V_V}{v},$$

где $X_V$ - массовая концентрация кальция в разбавленной пробе воды, $мг/дм^3$ или $ммоль/дм^3$ соответственно;

$v$ - объем аликвоты пробы воды, взятой для разбавления, $см^3$;

$V_V$ - объем пробы воды после разбавления, $см^3$.

**12.2.** За результат анализа $X_{ср}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений $X_1$ и $X_2$:

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le r \cdot (X_1 + X_2)/200 \quad (1)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 4.

При невыполнении условия (1) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Таблица 4

Значения предела повторяемости при вероятности P=0,95

| Диапазон измерений массовой концентрации кальция, мг/дм$^3$ | Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, % |
|---|---|
| от 1.0 до 2.0 вкл. | 22 |
| св. 2.0 до 10.0 вкл. | 14 |
| св. 10.0 до 100.0 вкл. | 8 |

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 5.

Таблица 5

Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

| Диапазон измерений массовой концентрации кальция, мг/дм$^3$ | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, % |
|---|---|
| от 1.0 до 2.0 вкл. | 34 |
| св. 2.0 до 10.0 вкл. | 20 |
| св. 10.0 до 100.0 вкл. | 14 |

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

## 13. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат анализа $X_{ср}$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$$X_{ср} \pm \Delta, \; P=0,95,$$

где $\Delta$ - показатель точности методики.

Значение $\Delta$ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X_{ср}.$$

Значение $\delta$ приведено в таблице 1.

Если проводилось разбавление пробы воды из-за превышения массовой концентрации кальция верхней границы диапазона, значение $\delta$ выбирают из таблицы 1 для массовой концентрации кальция в разбавленной пробе воды $X_V$.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$$X_{ср} \pm \Delta_л, \; P=0,95,$$

при условии $\Delta_л < \Delta$,

где $X_{ср}$ - результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

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

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

***Примечание.*** При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;
- способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

# 14. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

## 14.1. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

где $X'_{ср}$ - результат анализа массовой концентрации кальция в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 12.2;

$X_{ср}$ - результат анализа массовой концентрации кальция в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 12.2;

$C_д$ - величина добавки.

Норматив контроля $K$ рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,X'_{ср}} + \Delta^2_{л,X_{ср}}},$$

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

***Примечание.*** Допустимо характеристику погрешности результатов анализа 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 анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

### 14.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| C_{ср} - C \right|,$$

где $C_{ср}$ - результат анализа массовой концентрации кальция в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 12.2;

$C$ - аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля $K$ рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_л,$$

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

***Примечание.*** Допустимо характеристику погрешности результатов анализа 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 анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (3)$$

При невыполнении условия (3) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (3) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

## Приложение А
(обязательное)

## Подготовка активированного угля

Порцию активированного угля, достаточную для заполнения колонки, помещают в коническую колбу, добавляют 100-150 $см^3$ раствора соляной кислоты 4 моль/$дм^3$ и кипятят 2 - 3 ч. Если раствор кислоты окрашивается, повторяют операцию до тех пор, пока он не останется бесцветным. Уголь отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге, добавляют 100-150 $см^3$ раствора гидроксида натрия 1 моль/$дм^3$ и выдерживают 8 - 10 ч. Если появляется окраска, операцию повторяют.

Очищенный уголь отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. Хранят в склянке с дистиллированной водой до 6 месяцев.

Для заполнения колонки склянку встряхивают и переносят уголь вместе с водой в колонку, избыток воды сливают через кран. Высота слоя угля должна быть 12 - 15 см. Перед пропусканием пробы воду из колонки удаляют.

После пропускания каждой пробы воды уголь в колонке регенерируют промыванием 0,4 % раствором гидроксида натрия до исчезновения окраски последнего, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции.

2208

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

**ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»**

# СВИДЕТЕЛЬСТВО

## об аттестации методики выполнения измерений

## № 223.1.01.02.92 / 2008

Методика выполнения измерений массовой концентрации кальция в пробах природных
наименование измеряемой величины; объекта
и очищенных сточных вод титриметрическим методом,
и метода измерений
разработанная ООО НПП «Акватест» (г. Ростов-на-Дону),
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.
Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ.
по разработке методики выполнения измерений
теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

**Зам. директора по научной работе** С.В. Медведевских

**Зав. лабораторией** Ю.Ю. Терентьев

**Дата выдачи:** 27.10.2008 г.

**Срок действия:**

М.П.

*Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская,4*
*тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru*

METRON

**Приложение к свидетельству № 223.1.01.02.92/2008**
**об аттестации методики выполнения измерений**
**массовой концентрации кальция**
**в пробах природных и очищенных сточных вод**
**титриметрическим методом**

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости, правильности и повторяемости

| Диапазон измерений, мг/дм$^3$ | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$, % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$, % | Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm \delta_c$, % | Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, % |
|---|---|---|---|---|
| от 1 до 2 включ. | 8 | 12 | 5 | 25 |
| св. 2 до 10 включ. | 5 | 7 | 5 | 15 |
| св. 10 до 100 включ. | 3 | 5 | 5 | 11 |

2 Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при вероятности P=0.95

| Диапазон измерений, мг/дм$^3$ | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, % |
|---|---|
| от 1 до 2 включ. | 34 |
| св. 2 до 10 включ. | 20 |
| св. 10 до 100 включ. | 14 |

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений;

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

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Старший научный сотрудник
лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» Кочергина О.В. Кочергина

gost.e-ecolog.ru

* соответствует относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k =2