ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

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

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ГИДРОКАРБОНАТОВ В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ ВОД ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.2.99-97

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 вод для определения в них массовой концентрации гидрокарбонатов в диапазоне от 10 до 500 мг/дм^3 при потенциометрическом титровании (вариант 1) и от 10 до 300 мг/дм^3 при определении обратным титрованием (вариант 2) без разбавления и концентрирования пробы.

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

Определению гидрокарбонатов обратным титрованием мешают мутность, высокая цветность, активный хлор.

Устранение мешающих влияний осуществляется в соответствии с п. 10.

2. ПРИНЦИП МЕТОДА

Титриметрический метод определения массовой концентрации гидрокарбонатов основан на взаимодействии гидрокарбонатных ионов с сильной кислотой с образованием слабой угольной кислоты, распадающейся в растворе на H_2O и свободный CO_2. При потенциометрическом титровании (вариант 1) пробу титруют раствором соляной кислоты до pH 4,5 с индикацией точки эквивалентности при помощи pH-метра. Вариант 2 (обратное титрование) предусматривает добавление избытка соляной кислоты, удаление образующегося CO_2 и последующее титрование избытка кислоты раствором тетрабората натрия (буры) в присутствии визуального индикатора.

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 гидрокарбонатов, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0 95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости). σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), ±δ_c, %
Потенциометрическое титрование				
от 10.0 до 20.0 вкл.	25	6	8	19
св. 20.0 до 50.0 вкл.	21	4	6	17
св. 50.0 до 500 вкл.	11	2	4	8
Обратное титрование				
от 10.0 до 25.0 вкл.	25	8	12	8
св. 25.0 до 50.0 вкл.	15	5	7	6
св. 50.0 до 300.0 вкл.	11	3	5	4

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 гидрокарбонатов с погрешностью не более 1 % при P = 0.95

pH-метр или иономер с погрешностью измерения pH не более 0.05 единиц pH

Термометр с ценой деления 0,2°С	ГОСТ 29224
Колбы мерные, наливные 2-200-2 2-250-2 2-500-2 2-1000-2	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 1(3)-1-2-1 1(3)-1-2-2 1(3)-2-2-5	ГОСТ 29227
Пипетки с одной меткой 2-2-10 2-2-25 2-2-50 2-2-100	ГОСТ 29169
Бюретки 1-1-2-5-0,01 1-3-2-25-0,1	ГОСТ 29251
Цилиндры мерные или мензурки 1(3)-25 1(3)-100 1(3)-500 1(3)-1000	ГОСТ 1770

4.2. Вспомогательные устройства

Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева	ГОСТ 14919
Шкаф сушильный лабораторный с температурой нагрева до 130°С	
Мешалка магнитная с числом оборотов в минуту в диапазоне 100 – 1000	
Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-14/8	ГОСТ 25336
СВ-34/12	
Стаканы химические В-1-100 ХС В-1-250 ХС В-1-1000 ТХС	ГОСТ 25336

Колбы конические Кн-2-250-34 ХС Кн-2-1000-42 ТС или Кн-2-2000-50 ТС	ГОСТ 25336
Колба с тубусом 1-500	ГОСТ 25336
Капельница 2-50 ХС	ГОСТ 25336
Воронки лабораторные В-56-80 ХС В-75-110 ХС	ГОСТ 25336
Воронка фильтрующая с пористой пластинкой ВФ-1-32(40)-ПОР 100 ТХС или	ГОСТ 25336
воронка Бюхнера 1	ГОСТ 9147
Чашка выпарительная № 2	ГОСТ 9147
Эксикатор	ГОСТ 25336
Трубки хлоркальциевые ТХ-П-1-17(25)	ГОСТ 25336
Палочка стеклянная	
Микрокомпрессор для аквариумов любого типа	
Гибкая пластиковая трубка для подачи раствора соляной кислоты в титруемую пробу	
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

Соляная кислота, раствор 0,1 моль/дм^3, стандарт-титр или	ТУ 6-09-2540
соляная кислота	ГОСТ 3118
Тетраборат натрия, декагидрат (бура) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	ГОСТ 4199
Тиосульфат натрия (натрий серноватистокислый), пентагидрат	ГОСТ 27068
Метиленовый красный водорастворимый, индикатор	ТУ 6-094070
Метиленовый голубой, индикатор	

Стандарт-титры для pH-метрии (для приготовления образцовых буферных растворов) или	ТУ 6-09-2541
гидрофталат (бифталат) калия $KOOC-C_6H_4-COOH$,	ТУ 6-09-4433
дигидрофосфат калия KH_2PO_4,	ГОСТ 4198
гидрофосфат натрия Na_2HPO_4	ГОСТ 11773
Хлорид калия	ГОСТ 4234
Бромид натрия	ГОСТ 4169
Натронная известь	ГОСТ 22688
Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» и «белая лента»	ТУ 6-09-1678
Спирт этиловый	ГОСТ 18300
Вата медицинская	ГОСТ 5556
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Вода бидистиллированная	

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. Анализ проб следует проводить сразу после отбора. Если это невозможно, допускается хранение проб при 4°С не более 1 суток.

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. Дистиллированная вода, свободная от CO_2.

Дистиллированную воду кипятят 15 мин и охлаждают до комнатной температуры в колбе, закрытой пробкой, в которую вставлена хлоркальциевая трубка с натронной известью. Хранят не более 1 мес.

9.1.2. Раствор соляной кислоты с концентрацией 0,05 моль/$дм^3$ эквивалента.

При приготовлении из стандарт-титра содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Отбирают пипеткой 50 $см^3$ полученного раствора, помещают в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$, доводят объем до метки свободной от CO_2 дистиллированной водой и перемешивают. При хранении в плотно закрытой посуде раствор устойчив в течение 6 мес.

При отсутствии стандарт-титра раствор готовят из концентрированной соляной кислоты. Для этого 2,1 $см^3$ соляной кислоты разбавляют в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$ свободной от CO_2 дистиллированной

водой. Точную концентрацию раствора соляной кислоты устанавливают в соответствии с п. 9.3-9.4.

9.1.3. Раствор соляной кислоты с концентрацией 0,02 моль/дм^3 эквивалента.

Отбирают пипеткой 100 см^3 раствора соляной кислоты с концентрацией 0,05 моль/дм^3 эквивалента, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3 и доводят до метки свободной от CO_2 дистиллированной водой. При хранении в плотно закрытой посуде раствор устойчив в течение 6 месяцев.

9.1.4. Раствор буры с концентрацией 0,0500 моль/дм^3 эквивалента.

4,7672 г буры квалификации х.ч. растворяют в бидистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см^3. Предварительно буру выдерживают до постоянной массы в эксикаторе над бромидом натрия, смоченным небольшим количеством воды.

Для предотвращения поглощения CO_2 из воздуха раствор хранят в герметично закрытой полиэтиленовой посуде или склянке. В последнем случае для предохранения от выщелачивания стенки склянки изнутри покрывают тонким слоем парафина. Раствор хранят не более 3 мес.

При выполнении титрования должен быть исключен контакт раствора буры с воздухом во избежание поглощения CO_2. Для этого склянку с раствором буры герметично соединяют с бюреткой и закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью.

При отсутствии реактива квалификации х.ч. допускается использовать буру квалификации ч.д.а., дважды перекристаллизованную из воды. Описание перекристаллизации буры приведено в Приложении А.

9.1.5. Образцовые буферные растворы (для определения по варианту 1).

Образцовые буферные растворы, имеющие значения pH 4,01, 6,86 и 9,18 при 25°С готовят из стандарт-титров в соответствии с инструкцией по их применению.

При отсутствии стандарт-титров буферные растворы готовят из солей в соответствии с Приложением А.

Все буферные растворы хранят в герметично закрытых полиэтиленовых сосудах в холодильнике не более 3 мес.

9.1.6. Насыщенный раствор хлорида калия (для определения по варианту 1).

60 г хлорида калия растворяют в 200 см^3 дистиллированной воды при 50 - 60°С и охлаждают раствор до комнатной температуры. Раствор устойчив в течение 1 года.

9.1.7. Спиртовый раствор смешанного индикатора (для определения по варианту 2).

0,5 г метилового красного растворяют в 100 $см^3$ этилового спирта и добавляют 4 $см^3$ 1 % водного раствора метиленового голубого. Раствор должен иметь малиновый цвет в кислой среде и интенсивно зеленый цвет в щелочной среде. Смешанный индикатор хранят в склянке из темного стекла до помутнения или изменения окраски.

Водный раствор метиленового голубого готовят растворением 0,2 г индикатора в 20 $см^3$ дистиллированной воды.

9.1.8. Раствор тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ (для определения по варианту 2).

2,5 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в темной склянке не более 4 мес.

9.2. Подготовка установки для титрования по варианту 1

Подготовку pH-метра (иономера), измерительного (стеклянного) и вспомогательного электродов к работе и градуировку осуществляют в соответствии с инструкциями по эксплуатации прибора и электродов.

Ежедневную проверку работы прибора и электродов осуществляют по одному буферному раствору с pH 4,01.

Для подачи раствора соляной кислоты из микробюретки в титруемую пробу на кончик бюретки надевают пластиковую трубку, оканчивающуюся изогнутым кверху стеклянным или пластиковым капилляром с внутренним диаметром на выходе около 1 мм. Трубку закрепляют на держателе электродов таким образом, чтобы кончик капилляра располагался вблизи измерительного электрода.

9.3. Определение точной концентрации растворов соляной кислоты для титрования по варианту 1

Отбирают пипеткой 2,0 или 4,0 $см^3$ раствора буры в стакан вместимостью 150 $см^3$, добавляют 100 $см^3$ свободной от CO_2 дистиллированной воды и титруют из микробюретки раствором соляной кислоты с концентрацией соответственно 0,02 моль/$дм^3$ или 0,05 моль/$дм^3$, как описано в п. 11. Титрование повторяют дважды и, если расхождение в объемах раствора соляной кислоты не превышает 0,02 $см^3$, за результат титрования принимают среднее арифметическое.

Точную концентрацию растворов соляной кислоты находят по формуле:

$$C_к = \frac{C_б \cdot V_б}{V_к},$$

где $C_к$ – концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм^3 эквивалента;
$C_б$ – концентрация раствора буры, моль/дм^3 эквивалента;
$V_б$ – объем раствора буры, взятый для титрования, см^3;
$V_к$ – объём раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, см^3.

9.4. Установление точной концентрации раствора соляной кислоты для титрования по варианту 2

Отбирают пипеткой 10,0 см^3 раствора соляной кислоты с концентрацией 0,05 моль/дм^3, переносят в коническую колбу, добавляют 90 см^3 свободной от CO_2 дистиллированной воды и 10 капель раствора смешанного индикатора. Титруют раствором буры до перехода окраски раствора от малиновой к интенсивно зеленой. Титрование повторяют дважды и, если расхождение в объемах раствора буры не превышает 0,05 см^3, за результат титрования принимают среднее арифметическое.

Точную концентрацию раствора соляной кислоты находят по формуле:

$$C_к = \frac{C_б \cdot V_б}{V_к},$$

где $C_к$ – концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм^3 эквивалента;
$C_б$ – концентрация раствора буры, моль/дм^3 эквивалента;
$V_б$ – объем раствора буры, израсходованный на титрование, см^3;
$V_к$ – объём раствора соляной кислоты, взятый для титрования, см^3.

10. УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

Влияние мутности устраняют фильтрованием пробы.

Активный хлор удаляют добавлением к пробе эквивалентного количества раствора тиосульфата натрия.

При высокой цветности воды, затрудняющей определение конечной точки титрования по изменению окраски индикатора, следует использовать потенциометрическое титрование (вариант 1).

11. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1. Выполнение измерений по варианту 1

В стакан вместимостью 150 см^3 отбирают пипеткой объем анализируемой воды в соответствии с табл. 2. Если требуемая аликвота меньше 100 см^3, доводят объем пробы до 100 см^3 свободной от CO_2 дистиллированной водой. Стакан с пробой помещают на магнитную мешалку, опускают в раствор перемешивающий элемент и электроды и титруют при пе-

ремешивании раствором соляной кислоты 0,05 или 0,02 моль/дм^3 эквивалента из микробюретки до pH 4,5.

Повторяют титрование и, если расхождение между параллельными титрованиями не более 0,02 см^3 за результат принимают среднее значение объема раствора соляной кислоты. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

Таблица 2

Рекомендуемые объемы проб воды и концентрации раствора соляной кислоты в зависимости от концентрации гидрокарбонатов

Концентрация гидрокарбонатов, мг/дм^3	<50	50–200	200–400	>400
Рекомендуемый объем пробы, см^3	100	100	50	25
Концентрация титранта, моль/дм^3 эквивалента	0,02	0,05	0,05	0,05

11.2. Выполнение измерений по варианту 2

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 вносят пипеткой 100 см^3 отфильтрованной анализируемой воды. Добавляют 10 капель смешанного индикатора и приливают из бюретки такое количество раствора соляной кислоты с концентрацией 0,05 моль/дм^3, чтобы содержимое колбы приняло малиновую окраску. Затем добавляют еще 4–5 см^3 раствора соляной кислоты и удаляют диоксид углерода продуванием пробы воздухом от микрокомпрессора через трубку, опущенную до дна колбы, или кипячением в течение 10 мин.

Если пробу кипятили, ее охлаждают до комнатной температуры и титруют раствором буры до появления устойчивой зеленой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Определение повторяют и, если расхождение в объемах раствора буры не превышает 0,05 см^3, за результат принимают среднее арифметическое. В противном случае повторяют определение до получения допустимого расхождения результатов.

12. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. Массовую концентрацию гидрокарбонатов в анализируемой пробе воды X, мг/дм^3, находят по формулам:

$$X = \frac{1{,}1 \cdot 61{,}02 \cdot V_к \cdot C_к \cdot 1000}{V}$$ (измерение по варианту 1)

$$X = \frac{61{,}02 \cdot (C_к \cdot V_к - C_б \cdot V_б) \cdot 1000}{V}$$ (измерение по варианту 2)

где $C_к$ – концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм^3 эквивалента;
$V_к$ – объём раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование (вариант 1) или добавленный в пробу (вариант 2), см^3;
$C_б$ – концентрация раствора буры, моль/дм^3 эквивалента;
$V_б$ – объем раствора буры, израсходованный на титрование, см^3;
V – объем анализируемой пробы воды, взятый для определения, см^3;
61,02 – молярная масса эквивалента HCO_3^-, г/моль.

Если массовая концентрация гидрокарбонатов в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, разбавляют пробу так, чтобы массовая концентрация гидрокарбонатов входила в регламентированный диапазон, и выполняют титрование в соответствии с п. 11.1. или 11.2.

В этом случае массовую концентрацию гидрокарбонатов в анализируемой пробе воды X находят по формуле:

$$X = X_V \frac{V_V}{v},$$

где X_V - массовая концентрация гидрокарбонатов в разбавленной пробе воды, мг/дм^3;
V_V - объем пробы воды после разбавления, см^3;
v - объем аликвоты пробы воды, взятой для 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:

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

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 3.

Таблица 3

Значения предела повторяемости при вероятности Р=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации гидрокарбонатов, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
Потенциометрическое титрование	
от 10.0 до 20.0 вкл.	17
св. 20.0 до 50.0 вкл.	11
св. 50.0 до 500.0 вкл.	6
Обратное титрование	
от 10.0 до 25.0 вкл.	22
св. 25.0 до 50.0 вкл.	14
св. 50.0 до 300.0 вкл.	8

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.

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 4.

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

Таблица 4

Значения предела воспроизводимости при вероятности Р=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации гидрокарбонатов, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Потенциометрическое титрование	
от 10.0 до 20.0 вкл.	22
св. 20.0 до 50.0 вкл.	17
св. 50.0 до 500.0 вкл.	11

Обратное титрование	
от 10.0 до 25.0 вкл.	34
св. 25.0 до 50.0 вкл.	20
св. 50.0 до 300.0 вкл.	14

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 Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0.01 \cdot \delta \cdot X_{ср}.$$

Значение δ приведено в таблице 1.

Если проводилось разбавление пробы воды из-за превышения массовой концентрации гидрокарбонатов верхней границы диапазона, значение δ выбирают из таблицы 1 для массовой концентрации гидрокарбонатов 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 гидрокарбонатов 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 гидрокарбонатов 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 гидрокарбонатов в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе

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 гидрокарбонатов 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:

$$K_к \le K \qquad (3)$$

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)

Перекристаллизация буры и приготовление образцовых буферных растворов из солей

А.1. Перекристаллизация буры

20-25 г $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды при нагревании не выше 60°С. Теплый раствор быстро отфильтровывают через складчатый бумажный фильтр «белая лента», непрерывно перемешивая фильтрат и охлаждая его в воде со льдом. Выпавшие кристаллы отсасывают на стеклянном фильтре или воронке Бюхнера и сушат на воздухе в чашке, накрытой бумажным фильтром, периодически перемешивая палочкой, в течение 2 дней.

Хранят перекристаллизованную соль в бюксе, помещенном в эксикаторе с бромидом натрия, смоченном небольшим количеством воды.

А.2. Приготовление образцовых буферных растворов из солей

А.2.1. Буферный раствор с pH 4,01.

5,1055 г предварительно высушенного при 110°С до постоянной массы гидрофталата калия количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют и доводят объем до метки дистиллированной водой. При 25°С этот раствор имеет pH 4,01.

А.2.2. Буферный раствор с pH 6,86.

0,6805 г дигидрофосфата калия и 0,710 г гидрофосфата натрия, предварительно высушенных до постоянной массы при 110°С, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в свободной от CO_2 дистиллированной воде и доводят объем до метки той же водой. При 25°С этот раствор имеет pH 6,86.

А.2.3. Буферный раствор с pH 9,18.

1,907 г буры количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в свободной от CO_2 дистиллированной воде и доводят объем до метки той же водой. При 25°С этот раствор имеет pH 9,18.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.02.103/2008

Методика выполнения измерений массовой концентрации гидрокарбонатов в пробах природных вод титриметрическим методом,

наименование измеряемой величины, объекта 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 по разработке методики выполнения измерений

вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, 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 А.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 № 223.1.01.02.103/2008
об аттестации методики выполнения измерений
массовой концентрации гидрокарбонатов
в пробах природных вод
титриметрическим методом

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_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), $\pm\delta$, %
Потенциометрическое титрование				
от 10 до 20 включ.	6	8	19	25
св. 20 до 50 включ.	4	6	17	21
св. 50 до 500 включ.	2	4	8	11
Обратное титрование				
от 10 до 20 включ.	8	12	8	25
св. 20 до 50 включ.	5	7	6	15
св. 50 до 500 включ.	3	5	4	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, %
Потенциометрическое титрование	
от 10 до 20 включ.	22
св. 20 до 50 включ.	17
св. 50 до 500 включ.	11
Обратное титрование	
от 10 до 20 включ.	34
св. 20 до 50 включ.	20
св. 50 до 500 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