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 ХЛОРИДОВ В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2.96-97

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 хлоридов в диапазоне от 10,0 до 250 мг/дм^3 титриметрическим методом без разбавления и концентрирования пробы.

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

Определению мешают высокая цветность, мутность, сероводород и сульфиды, сульфиты, тиосульфаты, цианиды, карбонаты (> 100 мг/дм^3), фосфаты (> 25 мг/дм^3), аммиак (> 5 мг/дм^3), а также высокие (>10 мг/дм^3), концентрации металлов - свинца, железа и др.

Устранение мешающих влияний осуществляется в соответствии с п. 10.

Бромиды и иодиды титруются совместно с хлоридами, однако в воде концентрации их, как правило, не превышают 0,5 мг/дм^3 и их влиянием обычно пренебрегают.

2. ПРИНЦИП МЕТОДА

Титриметрический метод определения массовой концентрации хлоридов основан на образовании труднорастворимого осадка хлорида серебра при прибавлении раствора нитрата серебра к анализируемой воде. После полного осаждения хлоридов избыток ионов серебра реагирует с индикатором - хроматом калия - с образованием красновато-оранжевого осадка хромата серебра. Титрование проводят в нейтральной или слабощелочной среде (pH 7 - 10), поскольку в кислой среде не образуется хромат серебра, а в сильнощелочной возможно образование оксида серебра Ag_2O.

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 хлоридов, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0 95), $\pm\delta$, %	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), $\pm\delta_c$, %
от 10.0 до 25.0 вкл.	16	5	7	7
св. 25.0 до 50.0 вкл.	11	3	5	5
св. 50.0 до 250.0 вкл.	9	2	4	3

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 хлоридов с погрешностью не более 1 % при P = 0,95

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

Пипетка градуированная — ГОСТ 29227
1(3)-1-2-1

Пипетки с одной меткой — ГОСТ 29169
2-2-5
2-2-10
2-2-25
2-2-50
2-2-100

Бюретка 1-3-2-25-0,1	ГОСТ 29251
Цилиндры мерные или мензурки 1(3)-10 1(3)-50 1(3)-100 1(3)-250 1(3)-500	ГОСТ 1770

4.2. Вспомогательные устройства

Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева	ГОСТ 14919
Печь муфельная, обеспечивающая температуру нагрева до 900°С	
Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-14/8	ГОСТ 25336
СВ-34/12	
Стаканы химические В-1-250 ХС В-1-1000 ТХС	ГОСТ 25336
Колбы конические или плоскодонные Кн-2-250-34 ТХС Кн-2-500-34 ТС	ГОСТ 25336
Чашка выпарительная № 1(2)	ГОСТ 25336
Эксикатор	ГОСТ 25336
Колонка хроматографическая диаметром 1,5–2,0 см и длиной 25–30 см	
Стекло часовое диаметром 5–7 см	
Палочка стеклянная	
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

Хлорид натрия	ГОСТ 4233
Нитрат серебра	ГОСТ 1277
Хромат калия	ГОСТ 4459
Азотная кислота концентрированная	ГОСТ 4461
Соляная кислота	ГОСТ 3118
Гидроксид натрия	ГОСТ 4328
Пероксид водорода	ГОСТ 10929
Алюмокалиевые квасцы	ГОСТ 4329
Аммиак водный, концентрированный	ГОСТ 3760
Уголь активированный	ГОСТ 6217
Хлорид кальция безводный (для эксикатора)	ТУ 6-09-4711
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 азотной 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 $см^3$ для неокрашенных вод и 400 $см^3$ для окрашенных.

8.4. Пробы не консервируют, хранят при комнатной температуре.

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 хлорида натрия, 0,05 моль/$дм^3$ эквивалента.

Отвешивают 1,4610 г NaCl, предварительно прокаленного при 500-600°С до полного удаления влаги, количественно переносят его в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят до метки и перемешивают Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой склянке не более 3 мес

9.1.2. Раствор нитрата серебра, 0,02 моль/дм^{3}эквивалента.

3,40 г $AgNO_3$ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, доводят до метки и перемешивают. При наличии мути раствор отстаивают в течение нескольких дней и затем сливают с помощью сифона прозрачную жидкость в склянку из темного стекла для хранения. Срок хранения не более 2 мес.

Точную концентрацию раствора определяют титрованием стандартного раствора хлорида натрия (п. 9.2) не реже 1 раза в месяц.

9.1.3. Раствор нитрата серебра, 0,05 моль/дм^{3}эквивалента.

8,49 г $AgNO_3$ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, доводят до метки и перемешивают. При наличии мути раствор отстаивают в течение нескольких дней и затем с помощью сифона переливают прозрачную жидкость в склянку из темного стекла для хранения. Срок хранения не более 2 мес.

Точную концентрацию раствора определяют титрованием стандартного раствора хлорида натрия (п. 9.2) не реже 1 раза в месяц.

9.1.4. Раствор нитрата серебра, 10 %.

10 г нитрата серебра $AgNO_3$ растворяют в 90 см^3 дистиллированной воды и прибавляют 1-2 капли концентрированной азотной кислоты. При появлении мути раствор отстаивают не менее суток, затем с помощью сифона переливают прозрачную жидкость в склянку из темного стекла для хранения. Срок хранения не более 3 мес.

9.1.5. Раствор хромата калия, 10 %.

50 г K_2CrO_4 растворяют в 150 см^3 дистиллированной воды, добавляют для удаления хлоридов 10 % раствор $AgNO_3$ до появления слабого красновато-оранжевого осадка, дают отстояться в течение суток и затем фильтруют через фильтр «белая лента». К фильтрату добавляют 300 см^3 дистиллированной воды и перемешивают. Хранят в склянке из темного стекла не более 3 мес.

9.1.6. Раствор азотной кислоты, 0,1 моль/дм^3.

3,5 см^3 концентрированной азотной кислоты HNO_3 растворяют в 500 см^3 дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой склянке в течение 3 мес.

9.1.7. Раствор азотной кислоты, 2 моль/дм^3.

35 см^3 концентрированной азотной кислоты HNO_3 растворяют в 215 см^3 дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой склянке в течение 3 мес

9.1.8. Раствор соляной кислоты, 1:3.

100 см^3 концентрированной соляной кислоты HCl добавляют к 300 см^3 дистиллированной воды и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой склянке в течение 3 мес.

9.1.9. Раствор гидроксида натрия, 0,4 %.

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

9.1.10. Раствор гидроксида натрия, 8 %.

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

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

9.1.11. Суспензия гидроксида алюминия.

Подготовку гидроксида алюминия осуществляют в соответствии с Приложением А.

9.1.12. Активированный уголь.

Подготовку активированного угля осуществляют в соответствии с Приложением А.

9.2. Установление точной концентрации рабочих растворов нитрата серебра

Для определения точной концентрации рабочего раствора нитрата серебра с приблизительной концентрацией 0,05 моль/$дм^3$ эквивалента в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают пипеткой 10 $см^3$ стандартного раствора хлорида натрия, добавляют 90 $см^3$ дистиллированной воды и 1 $см^3$ раствора хромата калия. Тщательно перемешивают и титруют раствором нитрата серебра с концентрацией 0,05 моль/$дм^3$ эквивалента до появления красновато-оранжевого осадка. Титрование повторяют 2-3 раза и при отсутствии расхождения в объемах раствора $AgNO_3$ более 0,05 $см^3$ за результат принимают среднюю величину. Одновременно выполняют холостое определение, используя для титрования 100 $см^3$ дистиллированной воды.

Для определения точной концентрации рабочего раствора нитрата серебра с приблизительной концентрацией 0,02 моль/$дм^3$ эквивалента в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают пипеткой 5 $см^3$ раствора хлорида натрия, добавляют 95 $см^3$ дистиллированной воды и 1 $см^3$ раствора хромата калия. Тщательно перемешивают и титруют раствором нитрата серебра с концентрацией эквивалента 0,02 моль/$дм^3$ до появления красновато-оранжевого осадка. Титрование повторяют 2-3 раза и при отсутствии расхождения в объемах раствора $AgNO_3$, более 0,05 $см^3$ за результат принимают среднюю величину. Одновременно выполняют холостое определение, используя для титрования 100 $см^3$ дистиллированной воды. Точную концентрацию растворов $AgNO_3$ находят по формуле:

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2 - V_{кол}},$$

где C_1 - концентрация раствора хлорида натрия, моль/дм^3 эквивалента;
C_2 - концентрация раствора нитрата серебра, моль/дм^3 эквивалента;
V_1 - объем раствора хлорида натрия, см^3;
V_2 - объем раствора нитрата серебра, пошедший на титрование раствора хлорида натрия, см^3;
$V_{хол}$ - объем раствора нитрата серебра, пошедший на титрование холостой пробы, см^3.

10. УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы. Для удаления окрашенных веществ можно использовать два способа.

Способ 1. Анализируемую воду пропускают через колонку с активированным углем со скоростью 4 - 6 см^3/мин, при этом первые 30-40 см^3 воды, прошедшие через колонку, следует отбросить.

Способ 2. 200 см^3 анализируемой воды помещают в коническую колбу вместимостью 500 см^3, приливают 6 см^3 суспензии гидроксида алюминия и встряхивают до обесцвечивания жидкости. Дают пробе отстояться несколько минут и фильтруют через бумажный фильтр «белая лента». Первые порции фильтрата отбрасывают.

Для удаления карбонатов отмеренную для анализа пробу подкисляют раствором азотной кислоты 2 моль/дм^3 до pH 2 и нагревают несколько минут. После охлаждения доводят pH пробы до величины 7 – 8, добавляя 8 % раствор NaOH. При этом удаляются также сульфиды и сульфиты.

Аммиак удаляют нагреванием пробы, к которой добавлен 8 % раствор гидроксида натрия до pH > 12. После охлаждения пробу нейтрализуют раствором азотной кислоты 2 моль/дм^3.

Сульфиды, сульфиты, тиосульфаты, цианиды удаляют, прибавляя к отмеренной для анализа слабощелочной пробе 1 см^3 пероксида водорода и перемешивая 1 мин.

11. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1. Предварительная оценка содержания хлоридов в воде

Перед выполнением определения хлоридов в пробе воды неизвестного состава проводят качественную оценку их содержания. Для этого к 5 см^3 анализируемой воды добавляют 3 капли 10 % раствора $AgNO_3$ и перемешивают. О содержании хлоридов судят по интенсивности помутнения пробы. В зависимости от предполагаемого содержания хлоридов выбирают объем пробы, отбираемый для титрования (таблица 2).

Таблица 2

Качественная оценка содержания хлоридов в воде и рекомендуемый для титрования объем пробы воды

Характер помутнения пробы	Ориентировочное содержание хлоридов, мг/дм^3	Рекомендуемый объем пробы, см^3
Слабая муть	1 - 10	100
Сильная муть	10 - 50	100
Плавающие хлопья	50 - 100	100
Оседающие хлопья	100 - 250	100
Белый объемистый осадок	250 – 800 или более 800	50 25

11.2. Титрование

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 помещают пробу воды, объем которой зависит от предполагаемого содержания хлоридов (см. табл. 2.). Если объем пробы меньше 100 см^3, то ее разбавляют до 100 см^3 дистиллированной водой. Проба должна иметь величину pH 7-10, в противном случае доводят pH до этих значений с помощью раствора азотной кислоты 0,1 моль/дм^3, или 0,4 % раствором гидроксида натрия по универсальной индикаторной бумаге. Добавляют 1 см^3 раствора хромата калия и при непрерывном перемешивании медленно титруют из бюретки рабочим раствором нитрата серебра. При содержании хлоридов 50 мг/дм^3 и менее для титрования используют раствор нитрата серебра с концентрацией 0,02 моль/дм^3, более 50 мг/дм^3 - 0,05 моль/дм^3 эквивалента.

При титровании вначале появляется белый осадок AgCl. При приближении к концу титрования возникает оранжевая окраска, скорость исчезновения которой замедляется по мере титрования. Конец титрования определяют по неисчезающей при перемешивании оранжевой окраске, появляющейся от одной капли раствора $AgNO_3$. Для установления конечной точки титрования целесообразно использовать «свидетель», в качестве которого используют недотитрованную пробу приблизительно с таким же содержанием хлоридов, как и в анализируемой пробе.

Повторяют титрование и если расхождение между параллельными титрованиями не более 0,05 см^3 при объеме нитрата серебра до 5 см^3 и не более 0,1 см^3 при объеме нитрата серебра более 5 см^3, за результат принимают среднее значение объема раствора нитрата серебра. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

Одновременно с титрованием анализируемых проб для учета индикаторной ошибки выполняют титрование холостой пробы - 100 $см^3$ дистиллированной воды

12. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. Массовую концентрацию хлоридов в анализируемой пробе воды находят по формуле

$$X = \frac{35{,}45 \cdot (V\text{-}V_{хол}) \cdot C_{Ag} \cdot 1000}{V_1},$$

где X - массовая концентрация хлоридов в воде, $мг/дм^3$;
V - объем раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование пробы, $см^3$;
$V_{хол}$ - объем раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование холостой пробы, $см^3$;
C_{Ag} - концентрация раствора нитрата серебра, $моль/дм^3$ эквивалента;
V_1 - объем пробы воды, взятой для определения, $см^3$;
35,45 - молярная масса эквивалента Cl^-, г/моль.

Если массовая концентрация хлоридов в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона (250 $мг/дм^3$), разбавляют пробу с таким расчетом, чтобы массовая концентрация хлоридов входила в регламентированный диапазон, и выполняют титрование в соответствии с п. 11.2.

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

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

где X_V - массовая концентрация хлоридов в разбавленной пробе воды, $мг/дм^3$;
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:

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

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

Таблица 3

Значения предела повторяемости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации хлоридов, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
от 10.0 до 25.0 вкл.	14
св. 25.0 до 50.0 вкл.	8
св. 50.0 до 250.0 вкл.	6

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.

Таблица 4

Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации хлоридов, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 10.0 до 25.0 вкл.	20
св. 25.0 до 50.0 вкл.	14
св. 50.0 до 250.0 вкл.	11

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 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 хлоридов верхней границы диапазона, значение δ выбирают из таблицы 1 для массовой концентрации хлоридов 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 хлоридов 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 хлоридов 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 хлоридов 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:

$$K_к = | C_{ср} - C |,$$

где $C_{ср}$ - результат анализа массовой концентрации хлоридов 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, приводя-

щие 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)

Приготовление реактивов для устранения влияния компонентов химического состава пробы воды, мешающих определению хлоридов

А.1. Суспензия гидроксида алюминия

63 г алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды в стакане вместимостью 1 $дм^3$, нагревают раствор до 60°С и при постоянном перемешивании медленно прибавляют 28 $см^3$ концентрированного раствора аммиака 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 хлориды (проба с 10 % раствором нитрата серебра)

Суспензию хранят в склянке с дистиллированной водой не более 1 месяца.

А.2. Активированный уголь

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

2222

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.02.106/2008

Методика выполнения измерений массовой концентрации хлоридов в пробах природных
наименование измеряемой величины; объекта
и очищенных сточных вод аргентометрическим 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 Г.И. Терентьев

Дата выдачи: 27.10.2008

Срок действия:

МП:

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 № 223.1.01.02.106/2008
об аттестации методики выполнения измерений
массовой концентрации хлоридов
в пробах природных и очищенных сточных вод
аргентометрическим 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), $\pm\delta$, %
от 10 до 25 включ.	5	7	7	16
св. 25 до 50 включ.	3	5	5	11
св. 50 до 250 включ.	2	4	3	9

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 10 до 25 включ.	20
св. 25 до 50 включ.	14
св. 50 до 250 включ.	11

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» О.В. Кочергина

gost.e-ecolog.ru

* соответствует относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k =2