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 ЖЕСТКОСТИ В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2.98-97

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 величины их общей жесткости в диапазоне от 0,1 до 8,0 ммоль/дм^3 эквивалента (мг-экв/дм^3) титриметрическим методом без разбавления и концентрирования пробы.

Если величина общей жесткости анализируемой пробы превышает верхнюю границу, допускается разбавление пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы величина общей жесткости 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.

Устранение мешающих влияний осуществляется в соответствии с п. 10.

2. ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод определения общей жесткости основан на титровании пробы воды раствором динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) в присутствии индикатора эриохрома черного Т (хромогена черного), в результате чего при pH около 10 образуются комплексные соединения трилона Б с ионами кальция и магния. Поскольку комплекс кальция более прочен, чем магния, при титровании пробы трилон Б взаимодействует с ионами кальция, а затем с ионами магния, вытесняя индикатор, комплекс которого с ионами магния окрашен в вишнево-красный цвет, а в свободной форме имеет голубую окраску.

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 величины общей жесткости, ммоль/дм^3 эквивалента	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 0.1 до 1.0 вкл.	9	2	4	4
св. 1.0 до 8.0 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 аттестованной величиной жесткости 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

Бюретка 1-3-2-25-0,1 ГОСТ 29251

Цилиндры мерные или мензурки 1(3)-25 1(3)-50 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	
Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-14/18	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-2-500-40 ТС	ГОСТ 25336
Капельница 2-50 ХС	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
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, 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 a - 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 3 мес.

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 плотно закрытой стеклянной или полиэтиленовой посуде не более 2 мес.

9.1.4. Индикатор эриохром черный Т.

При выполнении анализа индикатор может применяться как в виде раствора, так и сухого препарата.

Раствор индикатора. 0,5 г эриохрома черного Т растворяют в 10 см^3 буферного раствора, затем добавляют 90 см^3 этилового спирта и тщательно перемешивают. Раствор устойчив при хранении в холодильнике в плотно закрытой склянке в течение 2 мес.

Порошок индикатора. 0,5 г эриохрома черного Т тщательно растирают в ступке с 50 г хлорида натрия. Использование при определении точной концентрации раствора трилона Б. Устойчив при хранении в посуде из темного стекла в течение 1 года.

9.1.5. Раствор гидроксида натрия, 20 %.

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

9.1.6. Раствор гидроксида натрия, 8 %.

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

9.1.7. 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 мес.

9.1.8. Раствор сульфида натрия.

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

9.1.9. Раствор диэтилдитокарбамата натрия.

5 г диэтилдитиокарбамата натрия растворяют в 50 см^3 дистиллированной воды. Хранят не более 2 недель.

9.1.10. Раствор гидрохлорида гидроксиламина.

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

9.1.11. 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.

9.1.12. 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.

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 объема пробы для анализа

Перед выполнением анализа пробы воды с неизвестной величиной жёсткости проводят оценочное титрование.

Для оценочного титрования берут 10 $см^3$ воды, добавляют 0,5 $см^3$ буферного раствора, индикатор и титруют раствором трилона Б до перехода окраски в голубую. По величине израсходованного на титрование объема раствора трилона Б выбирают из таблицы 3 соответствующий объем пробы воды.

Таблица 3

Объем пробы воды, рекомендуемый для определения величины жесткости 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

11.2. Титрование

В коническую колбу отмеривают пипеткой требуемый объем пробы, доводят, если необходимо, до 100 см^3 дистиллированной водой, добавляют 5 см^3 буферного раствора и 5-7 капель раствора индикатора или 10-15 мг порошка индикатора. Пробу перемешивают и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из красно-фиолетовой в голубую.

Повторяют титрование и, если расхождение между параллельными титрованиями не превышает 0,05 см^3 при объеме раствора трилона Б менее или равном 5 см^3 и 0,1 см^3 при объеме раствора трилона Б более 5 см^3, за результат принимают среднее значение объёма трилона Б. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

12. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. Величину общей жесткости в анализируемой пробе воды находят по формуле:

$$X = \frac{C_{тр} \cdot V_{тр} \cdot 1000}{V},$$

где X - общая жесткость воды, ммоль/дм^3 эквивалента;
$C_{тр}$ - концентрация раствора трилона Б, моль/ дм^3 эквивалента;
$V_{тр}$ - объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование пробы, см^3;
V - объем пробы воды, взятой для определения, см^3.

Если величина общей жесткости в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона (8,0 ммоль/дм^3 эквивалента), разбавляют пробу с таким расчетом, чтобы она входила в регламентированный диапазон, и выполняют титрование в соответствии с п. 11.2.

В этом случае величину жесткости в анализируемой пробе воды X находят по формуле:

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

где X_V – величина жесткости в разбавленной пробе воды, ммоль/дм^3 эквивалента;
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 предела повторяемости r при вероятности P=0.95 для всего регламентированного диапазона измерений величины общей жесткости составляет 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.

Значение предела воспроизводимости R при P=0.95 для всего регламентированного диапазона измерений величины общей жесткости составляет 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 величины общей жесткости верхней границы диапазона, значение δ выбирают из таблицы 1 для величины жесткости 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 разбавления пробы

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:

$$K_к = | 2X'_{ср} - X_{ср} |$$

где $X'_{ср}$ - результат анализа величины общей жесткости в разбавленной в два раза пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных

определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 12.2.

$X_{ср}$ - результат анализа величины общей жесткости в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 12.2.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{4\Delta^2_{л,X'_{ср}} + \Delta^2_{л,X_{ср}}},$$

где $\Delta_{л,X'_{ср}}$, $\Delta_{л,X_{ср}}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие величине общей жесткости в разбавленной пробе 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 величины общей жесткости 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)

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.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР		«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY»- STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE	
620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, лаб. 224	Факс: (3432) 502-117 Телефон: (3432) 502-295 E-mail:gost.e-ecolog.ru	Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia	Fax: (3432) 502-117 Phone: (3432) 502-295 E-mail:gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.02.125 / 2004
CERTIFICATE
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *жесткости в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом,*
разработанная *ООО НПП «Аквастест» (г. Ростов-на-Дону),*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.
Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*
В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:
1.Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, ммоль/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 0.10 до 1.0 вкл.	2	4	4	9
св. 1.0 до 8.0 вкл.	2	4	3	9

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

Диапазон измерений, ммоль/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0.10 до 8.0 вкл.	11

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки 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 процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.
Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства 01.06.2004 г.
Срок действия до 01.06.2009 г.

Зам. директора по научной работе И.Е.Добровинский

2220

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.02.104/2008

Методика выполнения измерений жесткости в пробах природных и очищенных
(наименование измеряемой величины, объекта)
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 Е.И. 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 № 223.1.01.02.104/2008
об аттестации методики выполнения измерений
жесткости в пробах природных и очищенных сточных вод
титриметрическим методом

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

Диапазон измерений, ^{o}Ж	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 0,1 до 1 включ.	2	4	4	9
св. 1 до 8 включ.	2	4	3	9

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

Диапазон измерений, ^{o}Ж	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,1 до 8 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



* соответствует относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k =2

ООО НПП «Акватест»
ул. Журавлева, 44
344022, г. Ростов-на-Дону
Россия

Aquatest Ltd
44, Zhuravleva St.
344022, Rostov on Don
Russia

Тел./факс: (863) 263 80 33; 292 30 18

E-mail: gost.e-ecolog.ru

Кому: Руководителю организации – пользователя методики

№ 501-нд
Дата: 01.12.2008

В октябре 2008 г. на действующую редакцию ПНД Ф 14.1:2.98-97 (издание 2004 г.) нашим предприятием получено новое свидетельство об аттестации МВИ (№ 223.1.01.02.104/2008), в котором в качестве единицы измерения величины жесткости используется градус жесткости (°Ж).

Пересмотренная и поставляемая до 01.12.2008 г. редакция ПНД Ф 14.1:2.98-97 была введена в действие с 01.07.2004 г., а ГОСТ Р 52029-2003 с 01.01.2005 г., поэтому в тексте методики размерность величины общей жесткости воды - миллимоль/дм^3 эквивалента.

По ГОСТ Р 52029-2003 градус жесткости соответствует концентрации щелочноземельного элемента, выраженной в ммоль/дм^3 эквивалента (½ ммоля в 1 дм^3 воды), *то есть численно 1 ммоль/дм^3 эквивалента равен 1 °Ж.* Соответственно размерность результата анализа может быть представлена как в ммоль/дм^3 эквивалента, так и в °Ж.

Исходя из этого, допускается определение величины общей жесткости воды по ПНД Ф 14.1:2.98-97, поставленной нашим предприятием в период до 01.12.2008 г., с представлением результата измерения в °Ж.

При необходимости использования ПНД Ф 14.1:2.98-97 после окончания срока действия свидетельства об аттестации МВИ (31.05.2009 г.) потребуется его замена на новое (№ 223.1.01.02.104/2008).

Ген. директор Ю.Я. Винников

gost.e-ecolog.ru