ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ (РОСГИДРОМЕТ)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.415-2007

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

Ростов-на-Дону 2007

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ «Гидрохимический институт»

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, к.х.н., Н.С. Тамбиева.

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА и НПО «Тайфун» Росгидромета

4 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Заместителем Руководителя Росгидромета 06.08.2007 г.

5 АТТЕСТОВАН ГУ «Гидрохимический институт» свидетельство об аттестации № 69.24-2006 от 12.03.2007 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.415-2007 от 13.08.2007 г.

7 ВЗАМЕН РД 52.24.415-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов калия в поверхностных водах суши потенциометрическим методом с ионселективным электродом»

Содержание

1 Назначение и область применения методики 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Приписанные характеристики погрешности измерения 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 4
5 Метод измерения 5
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 6
7 Требования к квалификации операторов 6
8 Условия выполнения измерений 6
9 Отбор и хранение проб 6
10 Подготовка к выполнению измерений 7
10.1 Приготовление растворов и реактивов 7
10.2 Приготовление градуировочных растворов 8
10.3 Подготовка иономера, измерительного и вспомогательного электродов к работе 9
10.4 Установление градуировочной зависимости 10
10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики 11
11 Выполнение измерений 12
11.1 Выполнение измерений при отсутствии мешающих влияний 12
11.2 Мешающие влияния и их устранение 13
12 Вычисление и оформление результатов измерений 14
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 15
13.1 Общие положения 15
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 15
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб 16
13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 18
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 19
Приложение А (обязательное) Приготовление суспензии гидроксида алюминия 20
Приложение Б (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов калия АР1-К и АР2-К 21
Приложение В (рекомендуемое) Пересчет значений pK в массовую концентрацию ионов калия 26

Введение

Ионы калия входят в число основных компонентов растворённого минерального вещества природных вод. Источниками поступления ионов калия в водные объекты являются изверженные породы и продукты процессов их химического разложения - осадочные породы и растворимые соли (хлориды, сульфаты, карбонаты), а также бытовые и промышленные сточные воды и смывы с сельхозугодий.

Калий относится к числу биогенных элементов, необходимых для развития водной растительности.

В природных водах концентрация калия колеблется в широком диапазоне – от десятых долей до сотен (в подземных – до тысяч) миллиграммов в кубическом дециметре – в зависимости от физико-географических условий и геологических особенностей расположения водного объекта и интенсивности антропогенного воздействия на него. В большинстве поверхностных вод суши содержание калия не превышает 20 мг/дм^3.

Содержание калия в воде нормируется только в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения. ПДК калия при минерализации менее 100 мг/дм^3 составляет 10 мг/дм^3, при более высокой минерализации – 50 мг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

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

Дата введения - 2007-11 -01

1 Назначение и область применения методики

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации ионов калия в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,40 до 320,0 мг/дм^3 потенциометрическим методом с ионселективным электродом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией ионов калия, превышающей 320,0 мг/дм^3, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

Примечание – ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4, Б.3.

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

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

Диапазон измерений массовых концентраций ионов калия, X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,40 до 10,00 включ.	0,01+ 0,018·X	0,05+0,049· X	0,066· X	0,04+0,14 X
Св.10,0 до 320,0 включ.	0,0094· X	0,1+0,034· X	0,7+0,018· X	0,7+0,067 X

При выполнении измерений ионов калия в пробах с массовой концентрацией свыше 320,0 мг/дм^3 после соответствующего разбавления

погрешность измерения находится в границах $(\pm\Delta)\cdot\eta$, где $\pm\Delta$ – показатель точности измерения массовой концентрации ионов калия в разбавленной пробе; установленный по формуле

$$\pm\Delta_1=\pm\Delta\cdot\eta; \quad (1)$$

где η – степень разбавления.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

4.1.1 Иономер любого типа или pH-метр, работающий в режиме милливольтметра, снабжённый магнитной мешалкой.

4.1.2 Электрод измерительный - ионселективный пленочный электрод ЭЛИС-121К по ТУ 4215-015-35918409-2002.

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

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

4.1.5 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

4.1.6 Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов калия ГСО 8092-94 (далее - ГСО)

4.1.7 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 $см^3$ - 7 шт., 250 $см^3$ - 3 шт.

4.1.8 Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 1 $см^3$ - 3 шт., 2 $см^3$ - 5 шт.

4.1.9 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 $см^3$ - 2 шт., 10 $см^3$ - 5 шт., 20 $см^3$ - 1 шт., 25 $см^3$ - 1 шт., 50 $см^3$ - 1 шт.

4.1.10 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 25 $см^3$ - 1 шт., 50 $см^3$ - 2 шт., 100 $см^3$ - 1 шт., 250 $см^3$ - 1 шт.

4.1.11 Пробирки градуированные исполнения 1,2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 $см^3$ - 3 шт.

4.1.12 Стаканы В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 $см^3$ - 30 шт., 250 $см^3$ - 5 шт., 600 $см^3$ - 1 шт.

4.1.13 Воронка лабораторная типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм - 3 шт., 75 мм - 1 шт.

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

4.1.15 Чашка выпарительная № 2 по ГОСТ 9147-80.

4.1.16 Посуда стеклянная (в том числе темного стекла) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 $дм^3$.

4.1.17 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 $дм^3$.

4.1.18 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

4.1.19 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.20 Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

4.1.21 Холодильник бытовой.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

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

4.2.2 Трис-(оксиметил)-аминометан $NH_2C(CH_2OH)_3$ по ТУ 6-09-4292-76, х.ч.

4.2.3 Литий сернокислый (сульфат лития) по ТУ 6-09-3358-84, ч.

4.2.4 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

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

4.2.6 Алюминий сернокислый, 18-водный (сульфат алюминия) по ГОСТ 3758-75, ч.д.а.

4.2.7 Магний сернокислый, 7-водный (сульфат магния) по ГОСТ 4523-77, х.ч.

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

4.2.9 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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

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

4.2.12 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерения

Выполнение измерений основано на изменении потенциала ионселективного электрода в зависимости от концентрации ионов калия в растворе. Измерения проводят в присутствии буферного раствора – индифферентного электролита, поддерживающего в анализируемом растворе определенное значение pH и ионной силы, что позволяет градуировать прибор в единицах концентрации, а не активности ионов калия. Концентрацию ионов калия в пробе находят, исходя из градуировочной зависимости величины электродного потенциала от значения отрицательного логарифма активности (концентрации) ионов калия (pK). Потенциал ионселективного электрода зависит только от концентрации растворенных ионов калия. Калий, присутствующий во взвешенных веществах, либо связанный в прочные комплексы практически не влияет на величину потенциала электрода.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации ионов калия в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим и средним профессиональным образованием, освоившие методику.

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±5) °С;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50±1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения ионов калия производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592.Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы помещают в полипропиленовую (полиэтиленовую) посуду с плотно

закрывающейся пробкой. Пробы с массовой концентрацией калия более 10 мг/дм^3 допустимо отбирать в стеклянную посуду. Объем отбираемой пробы не менее 100 см^3.

Если анализ пробы не может быть выполнен в течение 1-2 дней после отбора, ее следует отфильтровать через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм, очищенный кипячением в дистиллированной воде. Хранят пробы в холодильнике не более двух недель.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор трис-(оксиметил)-аминометана, 1 моль/дм^3 (буферный раствор)

Взвешивают в стакане вместимостью 250 см^3 30,30 г трис-(оксиметил)- аминометана и растворяют его в 70-80 см^3 дистиллированной воды. Приливают 15 см^3 концентрированной соляной кислоты, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 250 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

После перемешивания раствор фильтруют через бумажный фильтр «белая лента». pH приготовленного раствора должен составлять 7,5-8,0. Хранят в склянке из темного стекла не более 5 дней при комнатной температуре и до месяца в холодильнике. При хранении раствора в холодильнике перед использованием отливают такое количество раствора, которое необходимо для работы в течение дня, и дают возможность раствору прогреться до комнатной температуры.

10.1.2 Насыщенный раствор хлорида калия

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

10.1.3 Раствор сульфата лития, 1 моль/дм^3

В мерной колбе вместимостью 250 см^3 растворяют 27,5 г сульфата лития в дистиллированной воде, доводят раствор до метки на колбе и перемешивают. Используют для заполнения внешнего электролитического ключа (мостика).

10.1.4 Суспензия гидроксида алюминия

Приготовление суспензии гидроксида алюминия приведено в приложении А.

10.1.5 Раствор сульфата магния, 1 моль/дм^3

В мерной колбе вместимостью 100 см^3 растворяют 24,65 г сульфата магния в дистиллированной воде, доводят раствор до метки на колбе и перемешивают. Хранят раствор в течение 3-х месяцев.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Градуировочные растворы готовят из аттестованного раствора с массовой концентрацией калия 3,910 г/дм^3 (молярной концентрацией $1{,}00 \cdot 10^{-1}$ моль/дм^3). Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении В.

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

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

10.2.4 Для приготовления градуировочного раствора № 3 с молярной концентрацией ионов калия $2{,}00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 отбирают 2,0 см^3 градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией ионов калия $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм^3 с помощью градуированной пипетки вместимостью 2 см^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину pK равную 3,70.

10.2.5 Для приготовления градуировочного раствора № 4 с молярной концентрацией ионов калия $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см^3 градуировочного раствора № 2 с молярной концентрацией ионов калия $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой *до метки и перемешивают.*

Полученному раствору приписывают величину pK равную 4,00.

10.2.6 Для приготовления градуировочного раствора № 5 с молярной концентрацией ионов калия $5{,}00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3 отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 см^3 градуировочного раствора № 2 с молярной концентрацией ионов калия $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину pK равную 4,30.

10.2.7 Для приготовления градуировочного раствора № 6 с молярной концентрацией ионов калия $2{,}00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3 отбирают 2,0 см^3 градуировочного раствора № 2 с молярной концентрацией ионов калия $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3 с помощью градуированной пипетки вместимостью 2 см^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину pK равную 4,70.

10.2.8 Для приготовления градуировочного раствора № 7 с молярной концентрацией ионов калия $1{,}00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3 отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см^3 градуировочного раствора № 4 с молярной концентрацией ионов калия $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину pK равную 5,00.

10.2.9 Градуировочные растворы ионов калия хранят в стеклянной или полипропиленовой посуде с плотно закрывающейся пробкой. Градуировочный раствор №1 хранят не 2-х недель, растворы № 2- 4 - не более недели, растворы № 5-7 готовят непосредственно перед использованием.

10.3 Подготовка иономера, измерительного и вспомогательного электродов к работе

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

10.3.2 Для предотвращения попадания насыщенного раствора хлорида калия из вспомогательного электрода в градуировочные растворы и пробы на электрод надевается электролитический ключ, заполненный раствором сульфата лития, который ежедневно обновляется перед началом работы, либо устанавливается вспомогательный стакан

вместимостью 50 $см^3$ с электролитическим мостиком (П-образная трубка диаметром 5-6 мм). Стакан и мостик также заполняются раствором сульфата лития. Для предотвращения выливания раствора концы мостика после заполнения закрывают плотно скрученными из фильтровальной бумаги пробками. Необходимо следить, чтобы в мостике не было воздушных пузырей. Вспомогательный электрод и один конец мостика опускают во вспомогательный стакан, второй конец мостика (на нем делают отметку)– в стакан с анализируемой пробой. Перед тем как поместить в стакан с пробой соответствующий отросток мостика или электролитический ключ следует тщательно ополоснуть дистиллированной водой и промокнуть фильтровальной бумагой. Выполнение измерений в пробах с низкой концентрацией калия рекомендуется проводить с использованием мостика.

10.3.3 Замена раствора сульфата лития во вспомогательном стакане проводится каждый раз перед началом работы, в мостике – раз в три- пять дней. В перерывах между анализами вспомогательный электрод хранят в насыщенном растворе хлорида калия, измерительный в градуировочном растворе № 1; электролитический мостик помещают в две пробирки с раствором сульфата лития, верх пробирок закрывают ватным тампоном. Перед помещением во вспомогательный стакан или электролитический ключ с раствором сульфата лития вспомогательный электрод тщательно ополаскивается дистиллированной водой. Раствор хлорида калия и емкость для хранения вспомогательного электрода следует держать на достаточном удалении от рабочего места (лучше на другом столе).

10.4 Установление градуировочной зависимости

10.4.1 В чистые сухие стаканы вместимостью 50 $см^3$ с помощью цилиндра вместимостью 50 $см^3$ помещают по 30 $см^3$ каждого из градуировочных растворов № 1- 7 и приливают к ним по 1,5 $см^3$ буферного раствора. Стаканы устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор перемешивающий элемент, измерительный электрод и вспомогательный электрод с двойным ключом или мостик. Включают мешалку и проводят измерение потенциала в градуировочных растворах от меньшей концентрации ионов калия ($1{,}00 \cdot 10^{-5}$ моль/$дм^3$) к большей ($1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль/$дм^3$). Глубина погружения электродов и скорость перемешивания должны быть одинаковыми при всех измерени-

ях. Показания иономера записывают после установления постоянного значения потенциала. Время его установления зависит от концентрации ионов калия в градуировочных растворах и составляет от одной-двух до нескольких минут. Одновременно измеряют и записывают температуру градуировочных растворов. Разница в температуре для разных градуировочных растворов не должна составлять более 1 °С.

Для каждого градуировочного раствора проводят по три параллельных измерения потенциала. Градуировочную зависимость рассчитывают методом наименьших квадратов в координатах: значения pK градуировочных растворов ($pK = -\lg[K^+]$) - соответствующие им значения потенциала в милливольтах.

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

Если в анализируемых в лаборатории пробах массовая концентрация калия не превышает 20 мг/дм^3, градуировочную зависимость можно устанавливать, используя образцы № 2-7.

10.4.2 По мере старения электрода может происходить некоторое нарушение линейности градуировочной зависимости в области низких концентраций. В таком случае рекомендуется проводить расчет градуировочной характеристики для двух диапазонов: от $pK = 2,0$ до $pK = 4,0$ и от $pK = 4,0$ до $pK = 5,0$.

10.4.3 Если инструкцией по эксплуатации иономера предусмотрен иной способ установления градуировочной зависимости (градуировки), то допускается устанавливать её в соответствии с инструкцией к данному иономеру. В том случае, когда градуировочную зависимость для конкретного прибора устанавливают по меньшему числу градуировочных образцов, чем предусмотрено в 10.4.1, после ее установления следует выполнить контроль стабильности градуировочной характеристики в соответствии с 10.5.

10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Средствами контроля являются образцы № 1(2)-7 по 10.2, используемые для установления градуировочной зависимости. Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении условия

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

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации ионов калия в образце, мг/дм^3;

C_m – приписанное значение массовой концентрации ионов калия в образце, мг/дм^3;

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

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерения. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (2), устанавливают новую градировочную зависимость, либо проводят измерения в режиме милливольтметра и устанавливают градуировочную зависимость согласно 10.4.1.

11 Выполнение измерений

11.1 Выполнение измерений при отсутствии мешающих влияний

В три чистых сухих стакана вместимостью 50 см^3 вносят по 30 см^3 анализируемой пробы и приливают по 1,5 см^3 буферного раствора. Стаканы устанавливают на магнитную мешалку, погружают в анализируемую пробу перемешивающий элемент, измерительный электрод и вспомогательный электрод или мостик. Включают мешалку и проводят измерение потенциала измерительного электрода. Показания иономера записывают после установления постоянного значения потенциала. По окончании измерения электроды отмывают дистиллированной водой. Отмывка электродов происходит достаточно быстро при её трехкратной замене. Остатки воды с поверхности электрода удаляют фильтровальной бумагой. Проводят три параллельных измерения потенциала в анализируемой пробе воды.

Температура анализируемой пробы должна быть близка к температуре градуировочных растворов, допустимая разность составляет не более 2 °С.

11.2 Мешающие влияния и их устранение

11.2.1 Выполнению измерений массовой концентрации ионов калия с ионселективным электродом могут мешать высокие концентрации натрия, аммония, кальция. Для ионселективного пленочного электрода ЭЛИС-121К в пересчете на массовые концентрации допускается присутствие 150-кратного количества натрия, 5-кратного количества аммония, 200-кратного количества кальция. Если в пробах содержание мешающих веществ превышает указанные соотношения, следует использовать другую методику.

11.2.2 Выполнению измерений могут мешать значительные количества взвешенных веществ. Их влияние устраняют фильтрованием.

11.2.3 Выполнению измерений могут мешать органические вещества, сорбирующиеся на поверхности мембраны электрода и изменяющие величину его потенциала. В природных водах такими веществами являются гуминовые и фульвокислоты, окрашивающие воду в желтый (коричневый) цвет. Для их устранения пробу обрабатывают суспензией гидроксида алюминия. Для этого к 200 $см^3$ пробы приливают градуированной пробиркой 6 $см^3$ суспензии, перемешивают до обесцвечивания и дают отстояться. Фильтруют пробу через бумажный фильтр "белая лента", отбрасывая первую порцию фильтрата. Далее выполняют измерения массовой концентрации ионов калия в фильтрате согласно 11.1.

Если в пробе присутствуют неокрашенные (слабоокрашенные) органические вещества, необходимость проведения операции по устранению мешающих влияний оценивают по результатам оперативного контроля погрешности методом разбавления с добавкой или методом добавок при концентрации калия менее 1,0 $мг/дм^3$. Такой контроль должен проводиться для каждого типа водных проб, анализируемых лабораторией.

11.2.4 Выполнению измерений мешает повышенная минерализация воды (более 1 $г/дм^3$). При высокой концентрации калия устранить это влияние можно соответствующим разбавлением пробы. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают с помощью пипетки необходимую аликвоту пробы воды, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация ионов калия в разбавленной пробе не должна быть меньше 1 $мг/дм^3$.

Если концентрация калия в анализируемой пробе воды низкая и разбавление пробы недопустимо, устранить влияние минерализации

можно повышением ионной силы раствора. Для этого, кроме буферного раствора, в стакан с пробой перед выполнением измерений добавляют 1,5 см^3 раствора сульфата магния. Установление градуировочной зависимости в этом случае также следует проводить с добавлением раствора сульфата магния.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Значения pK в анализируемых пробах воды находят по градуировочной зависимости. Массовую концентрацию ионов калия X, мг/дм^3, рассчитывают по следующим соотношениям

$$pK = -\lg [K^+]; \quad [K^+] = 10^{-pK} \text{ моль/дм}^3; \quad X = 10^{-pK} \cdot 39{,}1 \cdot 10^3 \text{ мг/дм}^3 \qquad (3)$$

или находят по таблице, приведенной в приложении В для значений pK в диапазоне 3,0-5,0. Концентрацию ионов калия в мг/дм^3 при значении pK от 2,0 до 3,0 получают,

увеличивая табличные значения в диапазоне от 3,0 до 4,0 в 10 раз. Например, pK, равный 3,4, соответствует 15,6 мг/дм^3, pK, равный 2,4 - 156,0 мг/дм^3.

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

Если для устранения мешающих влияний применяли обработку суспензией гидроксида алюминия, полученный результат умножают на 1,03 для учета разбавления пробы.

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

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

где $\overline{X}$ - среднее арифметическое значение трех результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости $r_п$ ($3{,}31 \cdot \sigma_r$). При превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 13.2.

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

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

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

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

13.1.2 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на три части, и выполняют измерения в соответствии с разделом 11.

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

$$r_к = \left| X_{макс} - X_{мин} \right|, \qquad (5)$$

где $X_{макс}$, $X_{мин}$ – максимальный и минимальный результаты измерений массовой концентрации ионов калия в пробе, мг/дм^3.

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

$$r_n = 3{,}317 \cdot \sigma_r , \qquad (6)$$

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

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_n . \qquad (7)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (7) выполняют еще три измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным $4{,}03 \cdot \sigma_r$. В случае повторного превышения предела повторяемости, поступают в соответствии с разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

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

13.3.1 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если массовая концентрация калия в рабочей пробе составляет 1,0 мг/дм^3 и более. В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно 13.4. Для введения добавок используют ГСО или аттестованный раствор калия (приложение Б).

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

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

$$К_{к_1} = \overline{X}'' + (\eta - 1) \cdot \overline{X}' + \overline{X} + C , \qquad (8)$$

где $\overline{X}''$ - среднее арифметическое результатов контрольных измерений массовой концентрации ионов калия в пробе, разбавленной в η раз, с известной добавкой, мг/дм^3;

$\overline{X}'$ - среднее арифметическое результатов контрольных измерений массовой концентрации ионов калия в пробе, разбавленной в η раз, мг/дм^3;

$\overline{X}$ - среднее арифметическое результатов контрольных измерений массовой концентрации ионов калия в рабочей пробе, мг/дм^3;

С - концентрация добавки, мг/дм^3.

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

$$K_l = \sqrt{\Delta_{л_{X''}}^2 + (\eta-1)^2 \Delta_{л_{X'}}^2 + \Delta_{л_X}^2}, \quad (9)$$

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

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

13.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$| K_{к_l} | \le K_l, \quad (10)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.4.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

13.4.2 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_{к_2} = \overline{X}''' - \overline{X} - С, \qquad (11)$$

где $\overline{X}'''$ – среднее арифметическое результатов контрольных измерений массовой концентрации ионов калия в пробе с известной добавкой, мг/дм^3.

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

$$К_2 = \sqrt{\Delta^2_{л_{X''}} + \Delta^2_{л_X}}, \qquad (12)$$

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

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{л_{X''}} = 0{,}84 \acute{y}_{X''}$ и $\Delta_{л_X} = 0{,}84 \cdot \Delta_X$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

13.4.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| К_{к_2} | \leq К_2, \qquad (13)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (13) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (13), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R. \qquad (14)$$

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

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

Приложение А
(обязательное)

Приготовление суспензии гидроксида алюминия

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

Приложение Б
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов калия АР1-К и АР2-К

Б.1 Назначение и область применения

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

Б.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1 - Метрологические характеристики аттестованных растворов ионов калия

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора	
	АР1-К	АР2-К
Аттестованное значение молярной концентрации ионов калия, моль/дм^3	1,0000	0,1000
Границы погрешности установления аттестованного значения молярной концентрации ионов калия (Р=0,95), моль/дм^3	0,0023	0,0004
Аттестованное значение массовой концентрации ионов калия, г/дм^3	39,100	3,910
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации ионов калия (Р=0,95), г/дм^3	0,091	0,014

Б. 3 Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

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

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

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

Б.3.6 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Б. 4 *Исходные компоненты аттестованных растворов*

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

Б.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Б. 5 Процедура приготовления аттестованных растворов

Б.5.1 Приготовление аттестованного раствора ионов калия АР1-К

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

Полученному раствору приписывают молярную концентрацию ионов калия 1,000 моль/$дм^3$, массовую концентрацию - 39,10 г/$дм^3$.

Б.5.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-К

В мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ вносят 25,0 $см^3$ раствора ионов калия АР1-К пипеткой с одной отметкой. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают молярную концентрацию ионов калия 0,1000 моль/$дм^3$, массовую концентрацию – 3,910 г/$дм^3$.

Б.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Б.6.1 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР1-К

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

$$M_1 = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot 74{,}55}, \quad C_1 = \frac{m \cdot 39{,}10 \cdot 1000}{V \cdot 74{,}55}, \qquad (Б.1)$$

где m – масса навески хлорида калия, г;

V – вместимость мерной колбы, см^3;

39,10 и 74,55 – масса моля калия и хлорида калия, соответственно, г/моль.

Расчет предела возможных значений погрешности установления молярной Δ_{1M}, моль/дм^3, и массовой Δ_1, г/дм^3, концентрации ионов калия в растворе АР1-К проводится по формулам:

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

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества в реактиве, приписанная реактиву квалификации ч.д.а., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

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

Погрешности установления молярной и массовой концентрации ионов калия в растворе АР1-К равны

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

$$\Delta_1 = 39{,}10 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}2}{100})^2 + (\frac{0{,}0006}{18{,}638})^2 + (\frac{0{,}3}{250})^2} = 0{,}091 \text{ г/дм}^3.$$

В.6.2 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР2-К

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

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

где V_1 – объем раствора АР1-К, отбираемый пипеткой, см^3;

Расчет предела возможных значений погрешности установления молярной Δ_{2M}, моль/дм^3, и массовой Δ_2, г/дм^3, концентрации ионов калия в растворе АР2-К проводится по формулам:

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

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

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

Погрешности установления молярной и массовой концентрации ионов калия в растворе АР2-К равны

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

$$\Delta_2 = 3{,}910 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}091}{39{,}10})^2 + (\frac{0{,}06}{25})^2 + (\frac{0{,}3}{250})^2} = 0{,}014 \text{ г/дм}^3.$$

Б.7 Требования безопасности

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

Б.8 Требования к квалификации исполнителей

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

Б.9 Требования к маркировке

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

Б.10 Условия хранения

Аттестованные растворы хранят в плотно закрытых склянках из темного стекла не более:

АР1-К - 6 мес.;

АР2-К - 1 мес.

Приложение В
(рекомендуемое)

Пересчет значений pK в массовую концентрацию ионов калия

pK	X, мг/дм^3	pK	X, мг/дм^3	pK	X, мг/дм^3	pK	X, мг/дм^3	pK	X, мг/дм^3
3,00	39,1	3,44	14,2	3,88	5,15	4,32	1,87	4,76	0,68
3,01	38,2	3,45	13,9	3,89	5,04	4,33	1,83	4,77	0,66
3,02	37,3	3,46	13,6	3,90	4,92	4,34	1,79	4,78	0,65
3,03	36,5	3,47	13,2	3,91	4,81	4,35	1,75	4,79	0,63
3,04	35,7	3,48	12,9	3,92	4,70	4,36	1,71	4,80	0,62
3,05	34,8	3,49	12,6	3,93	4,59	4,37	1,67	4,81	0,61
3,06	34,1	3,50	12,4	3,94	4,48	4,38	1,63	4,82	0,59
3,07	33,3	3,51	12,1	3,95	4,39	4,39	1,59	4,83	0,58
3,08	32,5	3,52	11,8	3,96	4,29	4,40	1,56	4,84	0,56
3,09	31,8	3,53	11,5	3,97	4,19	4,41	1,52	4,85	0,55
3,10	31,1	3,54	11,3	3,98	4,09	4,42	1,49	4,86	0,54
3,11	30,4	3,55	11,0	3,99	4,00	4,43	1,45	4,87	0,53
3,12	29,7	3,56	10,8	4,00	3,91	4,44	1,42	4,88	0,52
3,13	28,9	3,57	10,5	4,01	3,83	4,45	1,39	4,89	0,50
3,14	28,3	3,58	10,3	4,02	3,73	4,46	1,36	4,90	0,49
3,15	27,7	3,59	10,1	4,03	3,65	4,47	1,32	4,91	0,48
3,16	27,1	3,60	9,82	4,04	3,57	4,48	1,29	4,92	0,47
3,17	26,4	3,61	9,60	4,05	3,48	4,49	1,26	4,93	0,46
3,18	25,8	3,62	9,38	4,06	3,41	4,50	1,24	4,94	0,45
3,19	25,2	3,63	9,17	4,07	3,33	4,51	1,21	4,95	0, 44
3,20	24,7	3,64	8,96	4,08	3,25	4,52	1,18	4,96	0,43
3,21	24,1	3,65	8,75	4,09	3,18	4,53	1,15	4,97	0,42
3,22	23,6	3,66	8,55	4,10	3,11	4,54	1,13	4,98	0,41
3,23	23,0	3,67	8,36	4,11	3,04	4,55	1,10	4,99	0,40
3,24	22,5	3,68	8,17	4,12	2,97	4,56	1,08	5,00	0,39
3,25	22,0	3,69	7,98	4,13	2,89	4,57	1,05		
3,26	21,5	3,70	7,80	4,14	2,83	4,58	1,03		
3,27	21,0	3,71	7,62	4,15	2,77	4,59	1,01		
3,28	20,5	3,72	7,45	4,16	2,71	4,60	0,98		
3,29	20,1	3,73	7,28	4,17	2,64	4,61	0,96		
3,30	19,6	3,74	7,12	4,18	2,58	4,62	0,94		
3,31	19,2	3,75	6,95	4,19	2,52	4,63	0,92		
3,32	18,7	3,76	6,79	4,20	2,47	4,64	0,90		

рК	X, мг/дм^3	рК	X, мг/дм^3	рК	X, мг/дм^3	рК	X, мг/дм^3	рК	X, мг/дм^3
3,33	18,3	3,77	6,64	4,21	2,41	4,65	0,88		
3,34	17,9	3,78	6,49	4,22	2,36	4,66	0,86		
3,35	17,5	3,79	6,34	4,23	2,30	4,67	0,84		
3,36	17,1	3,80	6,20	4,24	2,25	4,68	0,82		
3,37	16,7	3,81	6,06	4,25	2,20	4,69	0,80		
3,38	16,3	3,82	5,92	4,26	2,15	4,70	0,78		
3,39	15,9	3,83	5,78	4,27	2,10	4,71	0,76		
3,40	15,6	3,84	5,65	4,28	2,05	4,72	0,74		
3,41	15,2	3,85	5,52	4,29	2,01	4,73	0,73		
3,42	14,9	3,86	5,40	4,30	1,96	4,74	0,71		
3,43	14,5	3,87	5,27	4,31	1,92	4,75	0,70		

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

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

Факс: (8632) 22-44-70
Телефон (8632) 22-66-68
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений (МВИ) **№ 69.24-2006**

Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов калия в водах потенциометрическим методом с ионселективным электродом,

разработанная Государственным учреждением «Гидрохимический институт» (ГУ ГХИ)

и регламентированная РД 52.24.415-2007. Массовая концентрация ионов калия в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическимским методом с ионселективным электродом

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации МВИ установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах 1 и 2.

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

Диапазон измерений массовых концентраций ионов калия, X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,40 до 10,00 включ.	0,01+ 0,018·X	0,05+0,049· X	0,066· X	0,04+0,14·X
Св.10,0 до 320,0 включ.	0,0094· X	0,1+0,034· X	0,7+0,018· X	0,7+0,067·X

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

Диапазон измерений массовых концентраций ионов калия, X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для трех результатов параллельных определений) r, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) R, мг/дм^3
От 0,40 до 10,00 включ.	0,03+ 0,060·X	0,14+0,14· X
Св.10,0 до 320,0 включ.	0,031· X	0,3+0,094· X

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.415-2007.

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

Дата выдачи 12 марта 2007 г.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru