ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ (РОСГИДРОМЕТ)

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

РД 52.24.403-2007

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ КАЛЬЦИЯ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ТРИЛОНОМ Б

Ростов-на-Дону
2007

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ «Гидрохимический институт»

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В.Боева, канд. хим. наук, Т.С. Евдокимова

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА и НПО «Тайфун» Росгидромета

4 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Заместителем Руководителя Росгидромета 13.03.2007 г.

5 АТТЕСТОВАН ГУ «Гидрохимический институт» свидетельство об аттестации № 55.24-2006 от 16.05. 2006 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.403-2007 от 30.03.2007 г.

7 ВЗАМЕН РД 52.24.403-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации кальция в водах титриметрическим методом с трилоном Б»

Введение

Кальций является одним из самых распространенным элементом земной коры. В связи с высокой химической активностью в природе кальций встречается только в виде соединений. Карбонат кальция $CaCO_3$ – одно из самых распространенных на земле соединений. Он встречается в виде многих минералов – кальцита, мела, мрамора, известняка, доломита и др.

Основными источниками поступления кальция в природные воды являются процессы химического выветривания и растворения содержащих кальций минералов, прежде всего известняков, доломитов, гипса и других осадочных и метаморфических пород. Растворению способствуют микробиальные процессы разложения органических веществ, сопровождающиеся понижением pH. Большие количества кальция выносятся со сточными водами силикатной, металлургической, стекольной, химической промышленности и стоками с сельскохозяйственных угодий, особенно при использовании кальцийсодержащих минеральных удобрений.

В естественных условиях изменение концентрации растворенного кальция обусловлено главным образом равновесием углекислых солей и двуокиси углерода. В минерализованных водах, содержащих значительное количество сульфатов, концентрация растворенного кальция понижается за счет образования малорастворимого $CaSO_4$.

В водных объектах кальций в заметных количествах может выпадать в осадок в виде $CaCO_3$ при испарении воды, а также в условиях активизации фотосинтеза, сопровождающегося повышением pH воды. Характерной особенностью кальция является его склонность образовывать в поверхностных водах довольно устойчивые пересыщенные растворы $CaCO_3$. Ионная форма кальция характерна только для маломинерализованных вод. При увеличении минерализации ионы кальция образуют нейтральные ($CaSO_4$ и $CaCO_3$) или заряженные ($CaHCO_3^+$) ионные пары. Довольно устойчивые комплексные соединения кальций образует с содержащимися в воде органическими веществами.

В речных и озёрных водах содержание кальция в большинстве случаев находится в пределах от 10 до 100 мг/дм^3. При контакте вод с минералами, содержащими кальций, его содержание может повышаться до нескольких сотен миллиграммов в кубическом дециметре.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) кальция в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет 180 мг/дм^3, для водных объектов хозяйственно-питьевого назначения ПДК не установлена.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ КАЛЬЦИЯ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ТРИЛОНОМ Б

Дата введения
2007-04-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации кальция в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом в диапазоне от 1,0 до 200,0 мг/дм^3.

При анализе проб воды с массовой концентрацией кальция, превышающей 200 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, В.3 и В.4.

3 Приписанные характеристики погрешности измерений

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 2 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Диапазон измерений массовой концентрации кальция 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 при вероятности P=0,95) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 1,0 до 200,0 включ.	0,1+ 0,004·X	0,1+0,031·X	0,1+0,018·X	0,2+0,063 X

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией кальция свыше 200 мг/дм^3 после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta\cdot\eta$, где Δ - погрешность измерения концентрации кальция в разбавленной пробе; η - степень разбавления.

Предел обнаружения кальция 0,6 мг/дм^3.

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

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

4.1.3 Государственный стандартный образец состава водного раствора кальция ГСО 8065-95 (далее – ГСО).

4.1.4 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью:
250 $см^3$ - 4 шт.
500 $см^3$ - 2 шт.

4.1.5 Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью:
1 $см^3$ - 5 шт.
2 $см^3$ - 3 шт.
5 $см^3$ - 1 шт.
10 $см^3$ - 1 шт.

4.1.6 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью:
10 $см^3$ - 2 шт.
25 $см^3$ - 2 шт.
50$см^3$ - 2 шт.
100 $см^3$ - 2 шт.

4.1.7 Бюретки 2 класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью:
5 $см^3$ - 1 шт.
10 $см^3$ – 1 шт.
25 $см^3$ – 1 шт.

4.1.8 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью:
25 $см^3$ - 1 шт.
50 $см^3$ - 1 шт.
100 $см^3$ - 2 шт.
500 $см^3$ - 1 шт.
1000 $см^3$ - 1 шт.

4.1.9 Пробирки коническая исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 $см^3$ - 2 шт.

4.1.10 Колбы конические Кн исполнения 2, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью
250 $см^3$ - 10 шт.
500 $см^3$ - 2 шт.

4.1.11 Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью:
100 $см^3$ - 3 шт.
250 $см^3$ - 2 шт.
400 $см^3$ - 2 шт.
600 $см^3$ - 2 шт.
1000 $см^3$ - 2 шт.

4.1.12 Стакан полипропиленовый 250 $см^3$ - 1 шт.

4.1.13 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром:
56 мм - 1 шт.
75 мм - 4 шт.

4.1.14 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82:
СВ-19/9 - 2 шт.
СВ-24/10 - 1 шт.
СВ-34/12 - 1 шт.

4.1.15 Ступка № 3 или 4 по ГОСТ 9147-80 - 1 шт.

4.1.16 Колонка хроматографическая диаметром 1,5-2,0 см и длиной 25-30 см - 1 шт.

4.1.17 Стекло часовое - 1 шт.

4.1.18 Палочки стеклянные - 2 шт.

4.1.19 Склянки для хранения проб и растворов из светлого и темного стекла с завинчивающимися или притертыми пробками вместимостью 100 $см^3$, 250 $см^3$, 500 $см^3$, 1000 $см^3$.

4.1.20 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 100 $см^3$, 250 $см^3$, 500 $см^3$, 1000 $см^3$.

4.1.21 Холодильник бытовой.

4.1.22 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.23 Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

4.1.24 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

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 Кальций углекислый (карбонат кальция) по ГОСТ 4530-76, х.ч.

4.2.2 Соль динатриевая этилендиамин -N,N,N,N-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652-73, ч.д.а.

4.2.3 Цинк гранулированный по ТУ 6-09-5294-86, ч.д.а.

4.2.4 Аммоний хлористый (хлорид аммония) по ГОСТ 3773-72, ч.д.а.

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

4.2.6 Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, ч.д.а.

4.2.7 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

4.2.8 Натрий сернистый 9-водный (сульфид натрия) по ГОСТ 2053-77, ч.д.а., или натрия N,N-диэтилдитиокарбамат 3-водный (диэтилдитиокарбамат натрия) по ГОСТ 8864-71, ч.д.а.

4.2.9 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

4.2.10 Пурпурат аммония (мурексид) по ТУ 6-09-1657-72, ч.д.а.

4.2.11 Нафтоловый зеленый Б.

4.2.12 Эриохром черный Т (хромоген черный ЕТ).

4.2.13 Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456-79, ч.д.а.

4.2.14 Уголь активный.

4.2.15 Квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329-77, ч.д.а.

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

4.2.17 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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

4.2.18 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

4.2.19 Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента" по ТУ 6-09-1678-86.

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

5 Метод измерений

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

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

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации кальция 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 ПДК в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием или без профессионального образования, но имеющие стаж работы в лаборатории не менее года и 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 выполнения измерений массовой концентрации кальция 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. Мутные пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм или бумажный фильтр «синяя лента». Первую порцию фильтрата следует отбросить. Пробы хранят в стеклянной или полиэтиленовой посуде не более 6 мес.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор трилона Б с молярной концентрацией 0,02 моль/дм^3 количества вещества эквивалента (далее - КВЭ)

Растворяют 3,72 г трилона Б в 1 дм^3 дистиллированной воды. Точную концентрацию раствора устанавливают по раствору хлорида цинка в соответствии с 10.2 не реже 1 раза в месяц.

Раствор хранят в плотно закрытой посуде.

10.1.2 Раствор хлорида цинка с молярной концентрацией 0,02 моль/дм^3 КВЭ

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

Навеску цинка количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, в которую предварительно вносят 10 - 15 см^3 бидистиллированной воды и 1,5 см^3 концентрированной соляной кислоты. Цинк растворяют. После растворения объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Рассчитывают молярную концентрацию хлорида цинка C_{Zn}, моль/дм^3 КВЭ, в полученном растворе по формуле

$$C_{Zn} = \frac{q}{32{,}69 \cdot V}, \qquad (1)$$

где q - навеска металлического цинка, г;

32,69 - молярная масса эквивалента цинка (1/2 Zn^{2+}), г/моль;

V - вместимость мерной колбы, дм^3.

При расчете значение C_{Zn} округляют таким образом, чтобы оно содержало 4 значащих цифры.

10.1.3 Аммонийно-аммиачный буферный раствор

В мерной колбе вместимостью 500 см^3 растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды 7,0 г хлорида аммония и добавляют 75 см^3 концентрированного раствора аммиака. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Буферный раствор хранят в полиэтиленовой посуде не более 2 мес.

10.1.4 Индикатор эриохром черный Т

В ступке с 50 г хлорида натрия тщательно растирают 0,5 г эриохрома черного Т . Хранят в склянке из темного стекла не более 6 мес.

10.1.5 Индикатор мурексид

В ступке со 100 г хлорида натрия тщательно растирают 0,2 г мурексида. Хранят в склянке из темного стекла не более 6 мес.

10.1.6 Смешанный индикатор

В ступке со 100 г хлорида натрия тщательно. растирают 0,2 г мурексида и 0,4 г нафтолового зеленого Б Хранят в склянке из темного стекла не более 6 мес.

10.1.7 Раствор нафтолового зеленого Б, 0,8 %-ный

В 50 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 0,4 г нафтолового зеленого Б. Раствор хранят в темной склянке в течение 3 мес.

10.1.8 Раствор нафтолового зеленого Б, 0,08 %-ный

К 5 $см^3$ 0,8 %-ного раствора нафтолового зеленого Б добавляют 45 $см^3$ дистиллированной воды и перемешивают. Раствор хранят не более 3 дней.

10.1.9 Раствор гидроксида натрия, 20 %-ный

Растворяют 20 г гидроксида натрия в 80 $см^3$ дистиллированной воды.

10.1.10 Раствор гидроксида натрия, 8 %-ный

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

10.1.11 Раствор гидроксида натрия, 0,4 %-ный

Растворяют 2 г гидроксида натрия в 500 $см^3$ дистиллированной воды.

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

10.1.12 Раствор сульфида натрия

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

10.1.13 Раствор диэтилдитиокарбамата натрия

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

10.1.14 Раствор гидрохлорида гидроксиламина

В 100 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 5 г гидрохлорида гидроксиламина. Хранят в плотно закрытой темной склянке в холодильнике в течение месяца.

10.1.15 Раствор соляной кислоты, 1:3

Смешивают 200 $см^3$ концентрированной соляной кислоты с 600 $см^3$ дистиллированной воды.

10.1.16 Активный уголь

Подготовка активного угля приведена в приложении А.

10.1.17 Суспензия гидроксида алюминия

Приготовление суспензии гидроксида алюминия приведено в приложении Б.

10.2 Установление точной молярной концентрации раствора трилона Б

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ с помощью пипетки с одной отметкой вносят 10,0 $см^3$ раствора хлорида цинка (10.1.2), добавляют 90 $см^3$ дистиллированной воды, 5 $см^3$ аммонийно-аммиачного буферного раствора и 70-100 мг индикатора эриохрома черного Т. Содержимое колбы тщательно перемешивают и титруют из бюретки вместимостью 25 $см^3$ раствором трилона Б до перехода окраски из фиолетово-красной в голубую (синюю).

Молярную концентрацию раствора трилона Б $С_{Тр}$, моль/$дм^3$ КВЭ, рассчитывают по формуле

$$С_{Тр} = С_{Zn} \cdot \frac{V_{Zn}}{V_{Тр}}, \qquad (2)$$

где $С_{Zn}$ – молярная концентрация раствора хлорида цинка, моль/$дм^3$ КВЭ;

V_{Zn} - объем раствора хлорида цинка, $см^3$.

$V_{Тр}$ – объем раствора трилона Б, пошедший на титрование, $см^3$.

11 Выполнение измерений

11.1 Выбор условий титрования

Объём аликвоты пробы воды для выполнения измерений массовой концентрации кальция выбирают исходя из известной величины жёсткости воды или по результатам оценочного титрования.

Для оценочного титрования отбирают 10 $см^3$ воды, добавляют 0,2 $см^3$ 8 %-ного раствора гидроксида натрия, 20-30 мг индикатора мурексида и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из розовой в красно-фиолетовую. По величине израсходованного на титрование объёма раствора трилона Б выбирают из таблицы 2 соответствующий объем аликвоты пробы воды для выполнения измерений массовой концентрации кальция.

Таблица 2 - Объём пробы воды, рекомендуемый для выполнения измерений массовой концентрации кальция

Величина жесткости воды, ммоль/дм^3 КВЭ	Менее 5	От 5 до 10 включ.	От 10 до 20 включ.	Более 20
Объем раствора трилона Б, израсходованный при оценочном титровании, см^3	Менее 2	От 2 до 4 включ.	От 4 до 8 включ.	Более 8
Рекомендуемый объем аликвоты пробы воды, см^3	100	50	25	10

В зависимости от концентрации кальция титрование следует проводить из бюретки подходящей вместимости. Если по результатам оценочного титрования объем трилона Б менее 0,4 см^3 или величина жесткости менее 1 ммоль/дм^3 КВЭ, используют бюретку вместимостью 5 см^3; при объеме трилона менее 0,8 см^3 или величине жесткости от 1 до 2 ммоль/дм^3 КВЭ - бюретку вместимостью 10 см^3; при более высокой концентрации кальция или величины жесткости – бюретку вместимостью 25 см^3. При отсутствии бюретки вместимостью 10 см^3 можно использовать бюретку вместимостью 25 см^3; допускается замена бюретки вместимостью 5 см^3 бюреткой вместимостью 10 см^3, однако замена микробюретки вместимостью 5 см^3 бюреткой вместимостью 25 см^3 недопустима.

11.2 Титрование

11.2.1 В коническую колбу вместимостью 250 см^3 отмеривают пипеткой требуемый объем аликвоты пробы, доводят, если необходимо, до 100 см^3 дистиллированной водой, добавляют 2 см^3 8 %-ного раствора гидроксида натрия, 0,2-0,3 г индикатора мурексида (см. 10.1.5) или смешанного индикатора (см. 10.1.6) и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из розовой в красно-фиолетовую при использовании мурексида или из грязно-зелёной в синюю при титровании со смешанным индикатором. Повторяют титрование и, если расхождение объемов трилона Б между параллельными титрованиями не превышает приведенных в таблице 3, за результат принимают среднее значение объёма трилона Б. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

11.2.2 Если в период хранения в пробе выпал осадок карбоната кальция, непосредственно перед выполнением измерений прозрачную часть пробы декантируют (или сливают посредством сифона) в чистую сухую колбу. Оставшийся в склянке осадок растворяют, добавив 0,5 - 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. Затем прозрачную часть пробы и жидкость с растворенным осадком соединяют вместе и нейтрализуют 20 %-ным раствором гидроксида натрия, добавляя его по каплям и контролируя pH по индикаторной бумаге. Далее отбирают аликвоту полученного раствора и проводят титрование.

Таблица 3 - Допустимые расхождения между параллельными титрованиями в зависимости от объема раствора трилона Б

Объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, $см^3$	До 3 включ.	Св. 3 до 8 включ.	Св. 8 до12 включ.	Св.12
Допустимое расхождение объемов трилона Б, $см^3$	0,05	0,10	0,15	0,20

11.2.3 Для получения достаточно четкого перехода окраски при титровании со смешанным индикатором важно соотношение мурексида и нафтолового зеленого в смеси. Для разных партий индикаторов это соотношение может быть разным. Если при использовании сухого смешанного индикатора не удается получить четкий переход окраски в конечной точке титрования, следует использовать нафтоловый зеленый в виде 0,08 %-ного раствора (см. 10.1.8). Титрование проводят следующим образом. Отбирают аликвоту воды в коническую колбу, добавляют 2 $см^3$ 8 %-ного раствора гидроксида натрия, 0,2 – 0,3 г индикатора мурексида (см. 10.1.5), перемешивают и приливают раствор нафтолового зеленого Б до тех пор, пока раствор приобретет грязно-зеленую окраску (всего идет примерно 0,9-1,2 $см^3$ раствора). После этого титруют пробу в соответствии с 11.2.1.

11.3 Устранение мешающих влияний

11.3.1 Выполнению измерений массовой концентрации кальция мешают ионы железа (больше 10 $мг/дм^3$), кобальта, никеля (больше 0,1 $мг/дм^3$), алюминия (больше 10 $мг/дм^3$), меди (>0,05 $мг/дм^3$), вызывая нечеткое изменение окраски в точке эквивалентности, либо полностью исключая возможность индикации конечной точки титрования.

Другие катионы, например, свинец, кадмий, марганец (II), цинк, стронций, барий при высоких концентрациях (как правило не встречающихся в природных водах) могут частично титроваться вместе с кальцием и магнием и повышать расход трилона Б. Для устранения или уменьшения мешающего влияния катионов металлов к пробе перед титрованием прибавляют 0,5 $см^3$ раствора сульфида или диэтилдитиокарбамата натрия и 0,5 $см^3$ раствора гидрохлорида гидроксиламина.

11.3.2 Результаты титрования могут быть искажены в присутствии значительных количеств анионов (HCO_3^-, CO_3^-, PO_4^-, SiO_3^{2-}). Для уменьшения их влияния пробу следует титровать сразу после добавления гидроксида натрия и индикатора.

11.3. 3 Мешающее влияние взвешенных веществ устраняется фильтрованием пробы.

11.3.4 Если проба воды заметно окрашена за счёт присутствия веществ природного или антропогенного происхождения, затрудняется фиксация конечной точки титрова-ния. В этом случае пробу перед выполнением измерений следует пропустить со скоростью 3 - 5 $см^3$/мин через хроматографическую колонку, заполненную активным углем (высота слоя 15-20 см). Первые 25-30 $см^3$ пробы, прошедшей через колонку, отбрасывают.

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

11.3.5 Если высокая цветность не позволяет установить конечную точку титрования, для устранения цветности можно использовать суспензию гидроксида алюминия. Для этого в стакан вместимостью 400 - 600 $см^3$ с помощью пипетки вместимостью 100 $см^3$ помещают 200 $см^3$ пробы, приливают к ней градуированной пробиркой 6 $см^3$ суспензии гидроксида алюминия, перемешивают до обесцвечивания пробы и дают отстояться. Фильтруют пробу через бумажный фильтр "белая лента", промытый дистиллированной водой в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$.

Осадок в стакане и фильтр промывают 2-3 раза небольшими порциями дистиллированной воды, собирая промывные воды в ту же колбу. После этого доводят раствор в колбе до метки, перемешивают, отбирают из колбы необходимую аликвоту и титруют ее в соответствии с 11.2.

11.3.6 При достаточно высокой концентрации кальция устранить мешающие влияния можно разбавлением пробы дистиллированной водой.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Массовую X, мг/дм^3, и молярную $X_м$, ммоль/дм^3 КВЭ, концентрацию кальция в анализируемой пробе воды находят по формулам

$$X = \frac{20{,}04 \cdot C_{тр} \cdot V_{тр} \cdot 1000}{V} \quad \text{или} \quad X_м = \frac{C_{тр} \cdot V_{тр} \cdot 1000}{V}, \qquad (3)$$

где 20,04 - масса моля КВЭ кальция ($1/2Ca^{2+}$), г/моль;

$C_{тр}$ - молярная концентрация раствора трилона Б, моль/дм^3 КВЭ;

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

V - объем пробы воды, взятый для титрования, см^3.

Если устранение цветности пробы осуществлялось с помощью суспензии гидроксида алюминия (см.11.3.5), полученный результат умножают на 1,25.

12.2 Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

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

где $\overline{X}$ - среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r (2,77 σ_r). Значения σ_r приведены в таблице 1;

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

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

12.3 Допустимо представлять результат в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_л \quad (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (5)$$

где $\pm\Delta_л$ - границы характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений.

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений 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 измерений.

12.4 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 оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют 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 две части, и выполняют измерения в соответствии с разделом 11.

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

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (6)$$

где X_1, X_2 – результаты измерений массовой концентрации кальция в пробе, мг/дм^3.

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

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \quad (7)$$

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

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п. \quad (8)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (8) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным $3{,}6 \cdot \sigma_r$. 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 кальция в рабочей пробе составляет 10 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 кальция (приложение В).

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 $К_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = \overline{X}^{//} + (\eta - 1) \cdot \overline{X'} - \overline{X} - C, \quad (9)$$

где $\overline{X''}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации кальция в пробе, разбавленной в η раз, с известной добавкой, мг/дм^3;

$\overline{X'}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации кальция в пробе, разбавленной в η раз, мг/дм^3;

$\overline{X}$ - результат измерения массовой концентрации кальция в рабочей пробе, мг/дм^3;

С - концентрация добавки, мг/дм^3.

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

$$K = \sqrt{\Delta^2_{лх''} + (\eta - 1)^2 \cdot \Delta^2_{лх'} + \Delta^2_{лх}}, \qquad (10)$$

где $\Delta_{лх''}$($\Delta_{лх'}$ и $\Delta_{лх}$) – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации кальция в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), мг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лх'}=0{,}84\cdot\Delta_{x'}$ и $\Delta_{лх}=0{,}84\cdot\Delta_{x}$.

13.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \le K, \qquad (11)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11), 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

$$К_к = \overline{X'} - \overline{X} - С, \qquad (12)$$

где $\overline{X'}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации кальция в пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

$\overline{X}$ – результат измерения массовой концентрации кальция в рабочей пробе, мг/дм^3;

С – концентрация добавки, мг/дм^3.

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

$$К = \sqrt{(\Delta_{лх'})^2 + (\Delta_{лх})^2}, \qquad (13)$$

где $\Delta_{лх'}$ ($\Delta_{лх}$) - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации кальция в пробе с добавкой (рабочсй пробе), мг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лх/} = 0{,}84\ \Delta_{х/}$ и $\Delta_{лх} = 0{,}84 \cdot \Delta_х$

3.4.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| К_к | \leq К, \qquad (14)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (14) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, получаемых в условиях воспроизводимости

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 R рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R \,. \qquad (15)$$

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

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

Приложение А
(обязательное)

Подготовка активного угля

Порцию активного угля, достаточную для заполнения колонки, помещают в термостойкую коническую колбу, добавляют 100- 150 $см^3$ раствора соляной кислоты 4 моль/$дм^3$ и кипятят 2-3 ч, накрыв колбу часовым стеклом. Если раствор кислоты окрашивается, повторяют операцию до тех пор, пока он не останется бесцветным. Уголь отмывают дистиллированной водой до значения pH, соответствующего pH дистиллированной воды 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 по универсальной индикаторной бумаге. Хранят в склянке с дистиллированной водой.

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

Приложение Б
(обязательное)

Приготовление суспензии гидроксида алюминия

В стакан вместимостью 1 $дм^3$ помещают 500 $см^3$ дистиллированной воды и растворяют в ней 63 г алюмокалиевых квасцов ($KAl(SO_4)_2\,12H_20$). Нагревают раствор примерно до 60 ^0C и при постоянном перемешивании медленно прибавляют 28 $см^3$ 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 В
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов кальция АР1-Са и АР2-Са

В.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов кальция, предназначенных для контроля точности результатов измерений массовой концентрации кальция в природных и очищенных сточных водах титриметрическим методом.

В.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице В.1.

Таблица В.1 - Метрологические характеристики аттестованных растворов кальция

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора	
	АР1-Са	АР2-Са
Аттестованное значение массовой концентрации кальция, мг/см^3	50,00	5,000
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации кальция (Р=0,95), мг/см^3	0,50	0,052

В. 3 Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

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

В.3.4 Цилиндр мерный по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 см^3.

В 3.5 Стакан химический полипропиленовый вместимостью 250 $см^3$.

В.3.6 Стакан В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 $см^3$.

В.3.7 Промывалка

В.3.8 Палочка стеклянная.

В.3.9 Стекло часовое.

В.3.10 Шпатель.

В. 4 Исходные компоненты аттестованных растворов

В.4.1 Кальций углекислый (карбонат кальция) по ГОСТ 4530-76, х.ч. Основной компонент – $CaCO_3$, массовая доля которого не менее 99 %, молекулярная масса – 100,09.

В.4.2 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

В.4.3 Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

В. 5 Процедура приготовления аттестованных растворов

В.5.1 Приготовление аттестованного раствора кальция АР1-Са

На весах высокого класса точности взвешивают в полипропиленовом стакане вместимостью 250 $см^3$ 31,216 г карбоната кальция с точностью до четвертого знака после запятой. Навеску смачивают дистиллированной водой и добавляют постепенно 120 $см^3$ соляной кислоты (1:1) при перемешивании. Накрывают стакан чистым часовым стеклом и оставляют стоять до растворения.

После растворения осторожно, по палочке, переносят раствор через воронку в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$. Три-четыре раза ополаскивают стакан и воронку дистиллированной водой и переносят смывы в ту же колбу. Доводят раствор в колбе дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию кальция 50,0 $мг/см^3$.

В.5.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-Са

В мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ вносят 25,0 $см^3$ раствора кальция АР1-Са пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 $см^3$. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию кальция 5,00 мг/см^3.

В.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

В.6.1 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР1-Са

Аттестованное значение массовой концентрации кальция C_1, мг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{m \cdot 40{,}08 \cdot 1000}{V \cdot 100{,}09}, \qquad (В.1)$$

где m – масса навески карбоната кальция, г;

V – вместимость мерной колбы, см^3;

40,08 и 100,09 – масса моля кальция и карбоната кальция, соответственно, г/моль.

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации кальция в растворе АР1-Са Δ_1, мг/см^3, проводится по формуле:

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_\mu}{\mu})^2 + (\frac{\Delta_m}{m})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2} \qquad (В.2)$$

где C_1 – приписанное раствору значение массовой концентрации кальция, мг/см^3;

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 х.ч., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески карбоната кальция, г;

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

V – номинальный объем используемой мерной колбы, см^3.

Погрешность установления массовой концентрации кальция в растворе АР1-Са равна

$$\Delta_1 = 50{,}0 \cdot \sqrt{(\frac{1{,}0}{100})^2 + (\frac{0{,}0006}{31{,}216})^2 + (\frac{0{,}3}{250})^2} = 0{,}50 \text{ мг/см}^3.$$

В.6.2 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР2-Са

Аттестованное значение массовой концентрации кальция C_2, мг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}, \qquad (В.3)$$

где C_1 – приписанное раствору АР1-Са значение массовой концентрации кальция, мг/см^3;

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

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3.

Расчет погрешности установления массовой концентрации кальция в растворе АР2-Са Δ_2, мг/см^3, проводится по формуле:

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_1}{C_1})^2 + (\frac{\Delta_{V_1}}{V_1})^2 + (\frac{\Delta_{V_2}}{V_2})^2}, \qquad (В.4)$$

где C_2 – приписанное раствору АР2-Са значение массовой концентрации кальция, мг/см^3;

Δ_1 – погрешность приготовления аттестованного раствора АР1-Са, мг/см^3;

C_1 – приписанное раствору АР1-Са значение массовой концентрации кальция, мг/дм^3;

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

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

Δ_{V_2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3.

Погрешность установления массовой концентрации кальция в растворе АР2-Са равна

$$\Delta_1 = 5{,}00 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}50}{50{,}0})^2 + (\frac{0{,}06}{25})^2 + (\frac{0{,}3}{250})^2} = \ 0{,}052 \text{ мг/см}^3.$$

В.7 Требования безопасности

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

В.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.

В.9 Требования к маркировке

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

В.10 Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-Са хранят в плотно закрытой склянке в течение года.

Аттестованный раствор АР2-Са хранят в плотно закрытой склянке не более 3 мес.

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 ghi@aaanet.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 55.24-2006 об аттестации МВИ

Методика выполнения измерений *массовой концентрации кальция в воде титриметрическим методом с трилоном Б.*

разработанная ГУ *«Гидрохимический институт» (ГУ ГХИ)*

и регламентированная *РД 52.24.403-2007*

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 с изменениями 2002 г.

Аттестация осуществлена по результатам *экспериментальных исследований*

В результате аттестации МВИ установлено:

1. МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Диапазон измерений массовой концентрации кальция 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 при вероятности P=0,95) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 1,0 до 200,0 включ.	0,1+ 0,004·X	0,1+0,031·X	0,1+0,018·X	0,2+0,063 X

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации кальция, X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, при вероятности P=0,95), R, мг/дм^3
От 1,0 до 200,0 включ.	0,3+0,011·X	0,3+0,086·X

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

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

Дата выдачи свидетельства 16 мая 2006 г.

Главный метролог ГУ ГХИ А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru