РД 52.24.405-2005

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СУЛЬФАТОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ «Гидрохимический институт»

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

3 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета.

4 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выдано ГУ «Гидрохимический институт» 30.12.2004 г N 57.24-2004

5 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ ЦКБ ГМП за номером РД 52.24.405-2005 от 30.06.2005 г.

6 ВЗАМЕН РД 52.24.405-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфатов в водах турбидиметрическим методом»

Введение

Сульфат-ионы являются важнейшим компонентом химического состава поверхностных вод. В маломинерализованных водах сульфаты находятся преимущественно в ионной форме. При увеличении минерализации они склонны к образованию ассоциированных нейтральных ионных пар типа $CaSO_4$, $MgSO_4$.

В поверхностные воды сульфаты поступают главным образом за счет процессов химического выветривания и растворения серосодержащих минералов, в основном гипса и ангидрита, а также окисления сульфидных минералов и серы. Значительные количества сульфатов поступают в водные объекты в процессе отмирания организмов и окисления веществ растительного и животного происхождения, а также с промышленными и бытовыми сточными водами.

Содержание сульфатов в незагрязненных речных водах и водах пресных озер зависит от их географического расположения и обычно находится в пределах от 5 до 500 мг/дм^3, в дождевых водах - от 1 до 10 мг/дм^3. В подземных водах содержание сульфатов нередко достигает значительно более высоких величин. В целом же оно ограничивается сравнительно малой растворимостью сульфата кальция (произведение растворимости 6,1 10^{-5}). Внутригодовые изменения концентрации сульфатов в поверхностных водах суши связаны, в основном, с особенностями гидрологического режима водного объекта.

Повышенное содержание сульфатов ухудшает органолептические свойства воды. Жесткие требования в отношении концентрации сульфатов предъявляются и к воде, питающей паросиловые установки, поскольку в присутствии кальция сульфаты образуют прочную накипь.

ПДК сульфатов для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 500 мг/дм^3, рыбохозяйственного назначения - 100 мг/дм^3.

РД 52 24.405-2005

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СУЛЬФАТОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дата введения 2005-07-01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации сульфатов в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод в диапазоне от 2 до 40 мг/дм^3 турбидиметрическим методом При анализе проб воды с массовой концентрацией сульфатов, превышающей 40 мг/дм^3, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы бидистиллированной водой

2 Характеристики погрешности измерения

2 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.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией сульфатов свыше 40 мг/дм^3 после соответствующего разбавления погрешность измерений не превышает величины $\Delta\eta$ где Δ - погрешность измерения концентрации сульфатов в разбавленной пробе η – степень разбавления.

Предел обнаружения сульфатов турбидиметрическим методом равен 1 мг/дм^3

2 2 Значения показателя точности методики используют при

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений массовой концентрации сульфатов 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 2,0 до 5,0 включ	0,2	0,4	0,3	0,8
Св 5,0 до 40,0 включ	0,1+0,02 X	0,1+0,06 X	0,04 X	0,1+0,12 X

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений,
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории

3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

3.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства

3.1.1 Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-3, КФК-2, СФ-46 (СФ-56 и др.)

3.1.2 Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104-2001

3.1.3 Весы технические лабораторные 4 класса точности по ГОСТ 24104-2001 с пределом взвешивания 200 г

3.1.4 Государственный стандартный образец состава водных

растворов сульфат-ионов ГСО 7480-98

3 1 5 Колбы мерные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью
50 $см^3$ - 8 шт
500 $см^3$ - 1 шт

3 1 6 Пипетки градуированные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью
1 $см^3$ - 1 шт
2 $см^3$ – 1 шт
5 см - 2 шт
10 $см^3$ - 1 шт

3 1 7 Пипетки с одной отметкой не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29169-91 вместимостью
5 $см^3$ - 1 шт
10 $см^3$ - 1 шт
20 $см^3$ - 1 шт
25 $см^3$ - 1 шт

3 1 8 Цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74 вместимостью
50 $см^3$ - 1 шт
100 $см^3$ - 1 шт
500 $см^3$ - 1 шт

3 1 9 Колбы конические по ГОСТ 25336-82 вместимостью
50 см – 10 -15 шт

3 1 10 Колба коническая термостойкая по ГОСТ 25336-82 вместимостью
500 $см^3$ - 1 шт

3 1 11 Стакан химический по ГОСТ 25336-82 вместимостью
500 см - 1 шт

3 1 12 Стаканчик для взвешивания (бюкс) по ГОСТ 25336-82 - 1 шт

3 1 13 Капельница с колпачком по ГОСТ 25336-82 - 1 шт

3 1 14 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром
5-6 см - 1 шт

3 1 15 Колонка хроматографическая диаметром 1 5 2 0 и длиной 25-30см - 1 шт

3 1 16 Часовое стекло диаметром 6-7 см - 1 шт

3 1 17 Палочка стеклянная - 1 шт

3 1 18 Эксикатор по ГОСТ 25336-82 - 1 шт

3 1 19 Шкаф сушильный общелабораторного назначения

3 1 20 Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83

3 1 21 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 3 1

3 2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы

3 2 1 Калий сернокислый (сульфат калия) по ГОСТ 4145-74, х ч

3 2 2 Барий хлорид 2-водный (хлорид бария) по ГОСТ 4108-72, ч д а

3 2 3 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77 ч д а

3 2 4 Натрия гидроокись (натрия гидроксид) по ГОСТ 4328-77 ч д а

3 2 5 Этиленгликоль по ГОСТ 10164-75 ч д а (допускается ч) или глицерин по ГОСТ 6259-75 ч д а

3 2 6 Спирт этиловый по ГОСТ 18300-87

3 2 7 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72, вода бидистиллированная

3 2 8 Универсальная индикаторная бумага (pH 1-10) по ТУ 6-09-1181-76

3 2 9 Уголь активный

3 2 10 Хлорид кальция безводный гранулированный по ТУ 6-09-4711-81, ч (для эксикатора)

3 2 11 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

Допускается использование реактивов изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 3 2

4 Метод измерения

Определение сульфатов турбидиметрическим методом основано на измерении интенсивности помутнения растворов, содержащих сульфаты при добавлении хлорида бария в кислой среде Для стабилизации суспензии $BaSO_4$ в реакционную смесь вводят этиленгликоль или глицерин, а для понижения растворимости сульфата бария - этиловый

спирт.

Оптическую плотность растворов измеряют при 315 нм.

5 Требования безопасности, охраны окружающей среды

5 1 При выполнении измерении массовой концентрации сульфатов в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности установленные в государственных стандартах и соответствующих нормативных документах

5 2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3 классам опасности по ГОСТ 12 1 007-76

5 3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12 1 005-88

5 4 Вредно действующие вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами

5 5 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется

6 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, освоившие методику.

7 Условия выполнения измерений

При выполнении измерении в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия

температура 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 (50+1) Гц

8 Отбор и хранение проб

Отбор и хранение проб производят в соответствии с ГОСТ 17 1.5 05-85 и ГОСТ Р 51592-2000 Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17 1 5 04-81 и ГОСТ Р 51592-2000 Пробы фильтруют через мембранный фильтр 0.45 мкм, промытый дистиллированной водой. Допустимо использование промытых дистиллированной водой бумажных фильтров "синяя лента". При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата следует отбросить

Пробы хранят в полипропиленовой (полиэтиленовой) или стеклянной посуде при температуре 3-4 °С Анализ проб сточных и загрязненных природных вод рекомендуется выполнять в течение 7 дней после отбора Если в воде присутствуют заметные количества других соединений минеральной или органической серы, определение необходимо выполнять не позднее суток после отбора проб.

9 Подготовка к выполнению измерений

9 1 Приготовление растворов и реактивов

9 1 1 Раствор соляной кислоты (1.1)

50 $см^3$ концентрированной соляной кислоты смешивают с 50 $см^3$ бидистиллированной воды Раствор устойчив.

9 1 2 Раствор хлорида бария, 5 %

6 2 г хлорида бария ($BaCl_2$ $2H_2O$) растворяют в 100 $см^3$ бидистиллированной воды

9 1 3 Раствор осадителя

Смешивают 50 $см^3$ 5 %-ного раствора хлорида бария с 150 см этиленгликоля или глицерина и 150 $см^3$ этилового спирта (или другие объемы кратные указанным) в конической колбе вместимостью 500 $см^3$ Доводят величину pH раствора приблизительно до 3 по универсальной индикаторной бумаге раствором соляной кислоты 1 1 и оставляют на 2-3 сут в темном месте, накрыв колбу часовым стеклом. После отстаивания раствор осадителя переносят в темную склянку с притертой стеклянной или полипропиленовой пробкой Если при отстаивании

на дне колбы образовался осадок, перенос осадителя в склянку следует проводить осторожно, так чтобы осадок остался в колбе Раствор осадителя пригоден в течение 1-1.5 месяца Показателем непригодности осадителя являются неудовлетворительные результаты контроля стабильности градуировочной зависимости с использованием градуировочного образца с концентрацией 40 мг/дм^3 (9 4)

9 1 4 Раствор соляной кислоты 4 моль/дм^3

170 см^3 концентрированной соляной кислоты растворяют в 330 см^3 дистиллированной воды

9 1 5 Раствора гидроксида натрия 1 моль/дм^3

20 г гидроксида натрия растворяют в 500 см^3 дистиллированной воды Хранят в полиэтиленовой посуде.

9 1 6 Раствор гидроксида натрия, 0,4 %

2 г гидроксида натрия растворяют в 500 см^3 дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде

9 1 7 Активный уголь

Способ подготовки активного угля приведен в приложении А

9 2 Приготовление градуировочного раствора

9 2.1 Градуировочный раствор готовят из стандартного образца (ГСО) с содержанием сульфатов 10 мг/см^3.

Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку Отбирают 5см^3 образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой и переносят в мерную колбу вместимостью 200 см^3 Доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают Массовая концентрация сульфатов в градуировочном растворе составляет 0,250 мг/см^3.

9 2.2 При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор сульфата, приготовленный из соли сульфата калия. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении Б.

9 3 Установление градуировочных зависимостей

Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 50 см^3 с помощью градуированных пипеток вмести мос-

тью 1, 2, 5 и 10 $см^3$ вносят 0, 0.4, 0,8, 1.2, 1,6; 2,0, 3,0; 4,0; 5.0; 6.0 и 8,0 $см^3$ градуировочного раствора с массовой концентрацией сульфатионов 0,250 $мг/см^3$.

Объемы растворов доводят до меток на колбах бидистиллированной водой и перемешивают Массовая концентрация сульфатов в полученных образцах составит соответственно 0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0, 10,0, 15.0: 20,0. 25.0; 30.0; 40.0 $мг/дм^3$

По 5 $см^3$ каждого из приготовленных образцов вносят в две сухие конические колбы вместимостью 50 $см^3$ и добавляют по 1 капле раствора соляной кислоты 1 1. При непрерывном перемешивании приливают в каждую колбу 5 $см^3$ раствора осадителя и продолжают перемешивание содержимого еще 10-15 с. Через (40 ±5) мин 2-3 раза измеряют оптическую плотность каждого из полученных растворов при длине волны 315 нм в кювете длиной 2 см. Среднее значение оптической плотности холостого опыта вычитают из усредненной оптической плотности растворов, содержащих сульфаты

Градуировочные зависимости оптической плотности от концентрации сульфатов рассчитывают методом наименьших квадратов для диапазонов от 2 до 10 $мг/дм^3$ и от 10 до 40 $мг/дм^3$. Градуировочные зависимости устанавливают при приготовлении нового раствора осадителя, а также при замене измерительного прибора.

9.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

9 4 1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед анализом серии проб. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 9 3 (не менее 3 для каждой градуировочной зависимости). Допускается проводить контроль стабильности одной градуировочной зависимости, если вторая зависимость не будет использована для расчета результатов анализа в данной серии проб. Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующих условий

$$| X - C | \le \sigma_R , \qquad (1)$$

где X - результат контрольного измерения массовой концентрации сульфатов в образце, мг/дм^3

C - приписанное значение массовой концентрации сульфатов в образце, мг/ дм^3,

σ_R - показатель воспроизводимости для концентрации C, мг/дм^3 (таблица 1)

Если условие стабильности не выполняется для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой Если градуировочная характеристика вновь
не будет удовлетворять условию (1) устанавливают новую градуировочную зависимость

9 4 2 При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации сульфатов в образцах Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак это говорит о наличии систематического отклонения В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость

10 Выполнение измерений

10 1 Отбирают по 5 0 см^3 анализируемой воды в две сухие конические колбы вместимостью 50 см^3 добавляют 1 каплю раствора соляной кислоты 1 1 и перемешивают Через 1-2 мин при непрерывном перемешивании приливают в колбы по 5 см^3 раствора осадителя и продолжают перемешивание содержимого еще 10-15 с Через (40 ±5) мин измеряют оптическую плотность полученных растворов при длине волны 315 нм в кювете длиной 2 см относительно дистиллированной воды

Если измеренное значение оптической плотности пробы превышает таковое для последней точки градуировочной зависимости проводят повторное измерение после разбавления пробы Для разбавления

отбирают аликвоту от 5 до 25 $см^3$ исходной воды пипеткой с одной отметкой, помещают аликвоту в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Отбираемую для разбавления аликвоту следует выбирать таким образом, чтобы массовая концентрация сульфатов в пробе после разбавления находилась в пределах от 20 до 40 мг/$дм^3$.

Одновременно выполняют два параллельных определения сульфатов в холостой пробе, используя 5 $см^3$ бидистиллированной воды.

10.2 Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм или бумажный фильтр "синяя лента".

10.3 Если анализируемая вода окрашена или опалесцирует (опалесценция или слабая муть может появиться при подкислении пробы), проводят измерение ее собственной оптической плотности, прибавив к 5 $см^3$ пробы 1 каплю раствора соляной кислоты 1:1 и 5 $см^3$ бидистиллированной воды.

Если оптическая плотность пробы, обусловленная ее окраской, превышает величину 0,2, для устранения влияния цветности воду пропускают через колонку с активным углем. Первую порцию воды, прошедшую через колонку (40-50 $см^3$), отбрасывают.

11 Вычисление и оформление результатов измерений

11.1 Вычисляют значение оптической плотности A_x, соответствующее концентрации сульфатов в пробе воды, по формуле

$$A_x = A - A_1 - A_2, \qquad (2)$$

где A - значение оптической плотности анализируемой пробы воды с осадителем;

A_1 - значение собственной оптической плотности проб;

A_2 - среднее арифметическое значение оптической плотности холостой пробы.

11.2 По соответствующей градуировочной зависимости находят массовую концентрацию сульфатов в анализируемой пробе воды X

согласно полученному значению оптической плотности A_x. Если измерение проводилось после разбавления пробы, то в полученный результат вводят соответствующую поправку.

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

$$x \pm \Delta \quad мг/дм^3 \quad (P = 0,95), \qquad (3)$$

где x - среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77\,\sigma_r$), $мг/дм^3$. Значения σ_r приведены в таблице 1. При превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 12.2,

$\pm \Delta$ - границы характеристик погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации сульфатов (таблица 1), $мг/дм^3$.

Численные значения результата измерений должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

11.4 Допустимо представлять результат в виде

$$x \pm \Delta_л \quad (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (4)$$

где $\pm \Delta_л$ – границы характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений, мг/дм.

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л = 0,84\,\Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

12.1 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)

12.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

12.2.1 Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов контрольных измерений, полученных в соответствии с методикой анализа. Для этого отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют анализ в соответствии с разделом 10.

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

$$r_к = |X_1 - X_2|, \qquad (5)$$

где X_1, X_2 – результаты контрольных измерений массовой концентрации определяемого компонента, мг/дм^3.

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

$$r_п = 2{,}77\,\sigma_r, \qquad (6)$$

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

12.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п \qquad (7)$$

12 2 5 При несоблюдении условия (7) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным 3,6 σ_r В случае повторного превышения предела повторяемости поступают в соответствии с разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002

12 3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

12 3 1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К

12 3 2 Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = | \quad - \quad - C |, \qquad (8)$$

где – результат контрольного измерения массовой концентрации сульфатов в пробе с известной добавкой, мг/дм^3,

– результат контрольного измерения массовой концентрации сульфатов в рабочей пробе, мг/дм^3.

С – величина добавки, мг/дм^3

12 3 3 Норматив контроля погрешности К рассчитывают по формуле

$$К = 0\,84 \sqrt{(\Delta \quad)^2 + (\Delta \quad)^2}, \qquad (9)$$

где Δ - значение погрешности методики анализа соответствующее массовой концентрации сульфатов в пробе с добавкой, мг/дм^3,

Δ_X - значение погрешности методики анализа соответствующее массовой концентрации сульфатов в рабочей пробе, мг/дм

12.3.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \leq K, \qquad (10)$$

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.

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

13 Оценка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. 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

$$R = 2{,}77\sigma_R \qquad (11)$$

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Примечание – Оценка 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, затем промывают бидистиллированной водой. Хранят в склянке с бидистиллированной 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, после чего промывают бидистиллированной водой.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованного раствора сульфат-ионов для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации сульфатов турбидиметрическим методом АР1-SO_4^{2-}

Б.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора сульфат-ионов, предназначенного для установления градуировочных зависимостей и контроля точности результатов измерений массовой концентрации сульфатов в природных и очищенных сточных водах турбидиметрическим методом

Б.2 Метрологические характеристики

Б 2 1 Аттестованное значение массовой концентрации сульфат-ионов в аттестованном растворе составляет 0,250 мг/см^3

Б 2 2 Абсолютная величина погрешности аттестованного значения массовой концентрации сульфат-ионов в аттестованном растворе с вероятностью 0,95 не превышает 0 0025 мг/см

Б.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Б 3 1 Весы аналитические не ниже 2 класса точности по ГОСТ 24104-2001

Б 3 2 Шкаф сушильный общелабораторного назначения

Б 3 3 Колба мерная не ниже 2 класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью 500 см^3

Б 3 4 Стаканчик для взвешивания (бюкс) по ГОСТ 25336-82
Ь 3 5 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм
Ь 3 6 Шпатель
Б 3 7 Промывалка
Ь 3 8 Калий сернокислый (сульфат калия) по ГОСТ 4145-74, х ч
Ь 3 9 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72

Б.4 Процедура приготовления аттестованного раствора сульфат-ионов

Для приготовления аттестованного раствора сульфат-ионов на аналитических весах взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,227 г K_2SO_4, предварительно высушенного в сушильном шкафу при 105 °С в течение 1 ч. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора до метки и перемешивают.

Переносят раствор в склянку с хорошо пригертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию сульфат-ионов 0,250 мг/$см^3$.

Б.5 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора

Аттестованное значение массовой концентрации сульфат-ионов С, мг/$см^3$, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{1000 \cdot m \cdot 96,0}{V \cdot 176}, \qquad (Б.1)$$

где m – масса навески сульфата калия, г;
V – вместимость мерной колбы, $см^3$.

Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора сульфат-ионов с массовой концентрацией 0,250 мг/см выполняют по формуле

$$\Delta = C \sqrt{(\frac{\Delta_\mu}{\mu})^2 + (\frac{\Delta_m}{m})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2}, \qquad (Б\ 2)$$

где С – приписанное раствору значение массовой концентрации сульфат- ионов, мг/см^3,

μ – массовая доля основного вещества (K_2SO_4) в реактиве, приписанная реактиву квалификации «х.ч.»:

Δ_μ - предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ;

m - масса навески сульфата калия, г;

Δ_m - предельная возможная погрешность взвешивания, равная 0,0002 г;

V - вместимость мерной колбы, равный 500 см^3;

Δ_V - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, равное 0,4 см^3.

Значение величины погрешности приготовления аттестованного раствора равно.

$$\Delta_{0,95} = 0,250 \sqrt{(\frac{1,0}{100})^2 + (\frac{0,0002}{0,227})^2 + (\frac{0,40}{500})^2} = 0,0025 \text{ мг/см}^3$$

Б.6 Требования безопасности

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

Б.7 Требования к квалификации операторов

Аттестованный раствор может готовить инженер или лаборант со средним специальным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 мес.

Б.8 Требования к маркировке

На склянку с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием массовой концентрации сульфат-ионов, погрешности ее установления и даты приготовления

Б.9 Условия хранения

Аттестованный раствор следует хранить в стеклянной склянке притертой стеклянной или пластиковой пробкой при комнатной температуре не более 6 месяцев.

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 57.24-2004

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации сульфатов в водах турбидиметрическим методом*
разработанная ГУ *«Гидрохимический институт» (ГУ ГХИ)*
и регламентированная *РД 52 24 405-2005*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8 563-96 с изменениями 2002 г

Аттестация осуществлена по результатам *экспериментальных исследований*

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками

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

Диапазон измерений массовой концентрации сульфатов 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 2,0 до 5,0 включ	0,2	0,4	0 3	0 8
Св 5,0 до 40,0 включ	0,1+0,02 X	0,1+0,06 X	0,04 X	0,1+0,12 X

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

Диапазон измерений массовой концентрации сульфатов 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 2.0 до 5.0 включ	0,6	1,1
Св 5.0 до 40,0 включ	0,3+0,06 X	0.3+0,17 X

3 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 контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52 24 405-2005

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

Дата выдачи свидетельства 30 декабря 2004 г.

Главный метролог ГУ ГХИ А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru