

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды



А. А. Соловьянов

21 " марта 1997 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИДОВ
В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД
АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2.96-97

Методика допущена для целей государственного экологического
контроля

МОСКВА 1997 г.
(издание 2004 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб природных и очищенных сточных вод для определения в них массовой концентрации хлоридов в диапазоне от 10,0 до 250 мг/дм³ титриметрическим методом без разбавления и концентрирования пробы.

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

Определению мешают высокая цветность, мутность, сероводород и сульфиды, сульфиты, тиосульфаты, цианиды, карбонаты (> 100 мг/дм³), фосфаты (> 25 мг/дм³), аммиак (> 5 мг/дм³), а также высокие (> 10 мг/дм³), концентрации металлов - свинца, железа и др.

Устранение мешающих влияний осуществляется в соответствии с п. 10.

Бромиды и иодиды титруются совместно с хлоридами, однако в воде концентрации их, как правило, не превышают 0,5 мг/дм³ и их влиянием обычно пренебрегают.

2. ПРИНЦИП МЕТОДА

Титриметрический метод определения массовой концентрации хлоридов основан на образовании труднорастворимого осадка хлорида серебра при прибавлении раствора нитрата серебра к анализируемой воде. После полного осаждения хлоридов избыток ионов серебра реагирует с индикатором - хроматом калия - с образованием красновато-оранжевого осадка хромата серебра. Титрование проводят в нейтральной или слабощелочной среде (рН 7 - 10), поскольку в кислой среде не образуется хромат серебра, а в сильнощелочной возможно образование оксида серебра Ag₂O.

3. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Значения показателя точности методики используют при:

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

Таблица 1

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

| Диапазон измерений массовой концентрации хлоридов, мг/дм ³ | Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, % | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , % | Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta_c$, % |
|---|---|--|--|---|
| от 10.0 до 25.0 вкл. | 16 | 5 | 7 | 7 |
| св. 25.0 до 50.0 вкл. | 11 | 3 | 5 | 5 |
| св. 50.0 до 250.0 вкл. | 9 | 2 | 4 | 3 |

4. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

4.1. Средства измерений

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 0,1 мг любого типа ГОСТ 24104-2001

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 10 мг любого типа ГОСТ 24104-2001

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

Колбы мерные, наливные 2-500-2 ГОСТ 1770

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

Пипетки с одной меткой 2-2-5 ГОСТ 29169

2-2-10

2-2-25

2-2-50

2-2-100

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

4.2. Вспомогательные устройства

| | |
|---|-------------------------|
| Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева | ГОСТ 14919 |
| Печь муфельная, обеспечивающая температуру нагрева до 900°C | |
| Стаканчики для взвешивания (бюксы) | ГОСТ 25336 |
| СВ-14/8 | |
| СВ-34/12 | |
| Стаканы химические | ГОСТ 25336 |
| В-1-250 ХС | |
| В-1-1000 ТХС | |
| Колбы конические или плоскодонные | ГОСТ 25336 |
| Кн-2-250-34 ТХС | |
| Кн-2-500-34 ТС | |
| Чашка выпарительная № 1(2) | ГОСТ 25336 |
| Эксикатор | ГОСТ 25336 |
| Колонка хроматографическая диаметром 1,5–2,0 см и длиной 25–30 см | |
| Стекло часовое диаметром 5–7 см | |
| Палочка стеклянная | |
| Прибор вакуумного фильтрования ПВФ-35 или ПВФ-47 | ТУ-3616-001-32953279-97 |

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

Допускается использование других, в том числе импортных, средств измерений и вспомогательных устройств с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п.п. 4.1 и 4.2.

4.3. Реактивы и материалы

| | |
|---|--------------------|
| Хлорид натрия | ГОСТ 4233 |
| Нитрат серебра | ГОСТ 1277 |
| Хромат калия | ГОСТ 4459 |
| Азотная кислота концентрированная | ГОСТ 4461 |
| Соляная кислота | ГОСТ 3118 |
| Гидроксид натрия | ГОСТ 4328 |
| Пероксид водорода | ГОСТ 10929 |
| Алюмокалиевые квасцы | ГОСТ 4329 |
| Аммиак водный, концентрированный | ГОСТ 3760 |
| Уголь активированный | ГОСТ 6217 |
| Хлорид кальция безводный (для эксикатора) | ТУ 6-09-4711 |
| Бумага индикаторная универсальная | ТУ 6-09-1181 |
| Фильтры мембранные Владипор типа МФАС-МА или МФАС-ОС-2 (0,45 мкм) | ТУ6-55-221-1029-89 |
| или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» | ТУ 6-09-1678 |
| Вода дистиллированная | ГОСТ 6709 |

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

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

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

5.2. Электробезопасность при работе с электроустановками обеспечивается по ГОСТ 12.1.019.

5.3. Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004

5.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12 1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой титриметрического метода анализа.

7. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха $(22\pm 6)^{\circ}\text{C}$;
- атмосферное давление $(84-106)$ кПа;
- относительная влажность не более 80% при температуре 25°C ;
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц;
- напряжение в сети (220 ± 22) В.

8. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

8.1. Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб».

8.2. Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают раствором азотной кислоты 1:1, а затем дистиллированной водой.

8.3. Пробы воды отбирают в стеклянные бутыли. При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата отбрасывают.

Объем отбираемой пробы должен быть не менее 300 см^3 для неокрашенных вод и 400 см^3 для окрашенных.

8.4. Пробы не консервируют, хранят при комнатной температуре.

8.5. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа, предполагаемые загрязнители;
- место, время отбора;
- номер пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Приготовление растворов и реактивов

9.1.1. Раствор хлорида натрия, $0,05\text{ моль/дм}^3$ эквивалента.

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

9.1.2. Раствор нитрата серебра, 0,02 моль/дм³ эквивалента.

3,40 г AgNO_3 растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³, доводят до метки и перемешивают. При наличии муты раствор отстаивают в течение нескольких дней и затем сливают с помощью сифона прозрачную жидкость в склянку из темного стекла для хранения. Срок хранения не более 2 мес.

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

9.1.3. Раствор нитрата серебра, 0,05 моль/дм³ эквивалента.

8,49 г AgNO_3 растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³, доводят до метки и перемешивают. При наличии муты раствор отстаивают в течение нескольких дней и затем с помощью сифона переливают прозрачную жидкость в склянку из темного стекла для хранения. Срок хранения не более 2 мес.

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

9.1.4. Раствор нитрата серебра, 10 %.

10 г нитрата серебра AgNO_3 растворяют в 90 см³ дистиллированной воды и прибавляют 1-2 капли концентрированной азотной кислоты. При появлении муты раствор отстаивают не менее суток, затем с помощью сифона переливают прозрачную жидкость в склянку из темного стекла для хранения. Срок хранения не более 3 мес.

9.1.5. Раствор хромата калия, 10 %.

50 г K_2CrO_4 растворяют в 150 см³ дистиллированной воды, добавляют для удаления хлоридов 10 % раствор AgNO_3 до появления слабого красновато-оранжевого осадка, дают отстояться в течение суток и затем фильтруют через фильтр «белая лента». К фильтрату добавляют 300 см³ дистиллированной воды и перемешивают. Хранят в склянке из темного стекла не более 3 мес.

9.1.6. Раствор азотной кислоты, 0,1 моль/дм³.

3,5 см³ концентрированной азотной кислоты HNO_3 растворяют в 500 см³ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой склянке в течение 3 мес.

9.1.7. Раствор азотной кислоты, 2 моль/дм³.

35 см³ концентрированной азотной кислоты HNO_3 растворяют в 215 см³ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой склянке в течение 3 мес.

9.1.8. Раствор соляной кислоты, 1:3.

100 см³ концентрированной соляной кислоты HCl добавляют к 300 см³ дистиллированной воды и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой склянке в течение 3 мес.

9.1.9. Раствор гидроксида натрия, 0,4 %.

2 г NaOH растворяют в 500 см³ дистиллированной воды.

9.1.10. Раствор гидроксида натрия, 8 %.

40 г гидроксида натрия растворяют в 460 см³ дистиллированной воды.

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

9.1.11. Суспензия гидроксида алюминия.

Подготовку гидроксида алюминия осуществляют в соответствии с Приложением А.

9.1.12. Активированный уголь.

Подготовку активированного угля осуществляют в соответствии с Приложением А.

9.2. Установление точной концентрации рабочих растворов нитрата серебра

Для определения точной концентрации рабочего раствора нитрата серебра с приблизительной концентрацией 0,05 моль/дм³ эквивалента в коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают пипеткой 10 см³ стандартного раствора хлорида натрия, добавляют 90 см³ дистиллированной воды и 1 см³ раствора хромата калия. Тщательно перемешивают и титруют раствором нитрата серебра с концентрацией 0,05 моль/дм³ эквивалента до появления красновато-оранжевого осадка. Титрование повторяют 2-3 раза и при отсутствии расхождения в объемах раствора AgNO₃ более 0,05 см³ за результат принимают среднюю величину. Одновременно выполняют холостое определение, используя для титрования 100 см³ дистиллированной воды.

Для определения точной концентрации рабочего раствора нитрата серебра с приблизительной концентрацией 0,02 моль/дм³ эквивалента в коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают пипеткой 5 см³ раствора хлорида натрия, добавляют 95 см³ дистиллированной воды и 1 см³ раствора хромата калия. Тщательно перемешивают и титруют раствором нитрата серебра с концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм³ до появления красновато-оранжевого осадка. Титрование повторяют 2-3 раза и при отсутствии расхождения в объемах раствора AgNO₃, более 0,05 см³ за результат принимают среднюю величину. Одновременно выполняют холостое определение, используя для титрования 100 см³ дистиллированной воды. Точную концентрацию растворов AgNO₃ находят по формуле:

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

где C_1 - концентрация раствора хлорида натрия, моль/дм³ эквивалента;
 C_2 - концентрация раствора нитрата серебра, моль/дм³ эквивалента;
 V_1 - объем раствора хлорида натрия, см³;
 V_2 - объем раствора нитрата серебра, пошедший на титрование раствора хлорида натрия, см³;
 $V_{\text{хол}}$ - объем раствора нитрата серебра, пошедший на титрование холостой пробы, см³.

10. УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

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

Способ 1. Анализируемую воду пропускают через колонку с активированным углем со скоростью 4 - 6 см³/мин, при этом первые 30-40 см³ воды, прошедшие через колонку, следует отбросить.

Способ 2. 200 см³ анализируемой воды помешают в коническую колбу вместимостью 500 см³, приливают 6 см³ суспензии гидроксида алюминия и встряхивают до обесцвечивания жидкости. Дают пробе отстояться несколько минут и фильтруют через бумажный фильтр «белая лента». Первые порции фильтрата отбрасывают.

Для удаления карбонатов отмеренную для анализа пробу подкисляют раствором азотной кислоты 2 моль/дм³ до pH 2 и нагревают несколько минут. После охлаждения доводят pH пробы до величины 7 - 8, добавляя 8 % раствор NaOH. При этом удаляются также сульфиды и сульфиты.

Аммиак удаляют нагреванием пробы, к которой добавлен 8 % раствор гидроксида натрия до pH > 12. После охлаждения пробу нейтрализуют раствором азотной кислоты 2 моль/дм³.

Сульфиды, сульфиты, тиосульфаты, цианиды удаляют, прибавляя к отмеренной для анализа слабощелочной пробе 1 см³ пероксида водорода и перемешивая 1 мин.

11. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1. Предварительная оценка содержания хлоридов в воде

Перед выполнением определения хлоридов в пробе воды неизвестного состава проводят качественную оценку их содержания. Для этого к 5 см³ анализируемой воды добавляют 3 капли 10 % раствора AgNO₃ и перемешивают. О содержании хлоридов судят по интенсивности помутнения пробы. В зависимости от предполагаемого содержания хлоридов выбирают объем пробы, отбираемый для титрования (таблица 2).

Таблица 2

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

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

11.2. Титрование

В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают пробу воды, объем которой зависит от предполагаемого содержания хлоридов (см. табл. 2.). Если объем пробы меньше 100 см³, то ее разбавляют до 100 см³ дистиллированной водой. Проба должна иметь величину рН 7-10, в противном случае доводят рН до этих значений с помощью раствора азотной кислоты 0,1 моль/дм³, или 0,4 % раствором гидроксида натрия по универсальной индикаторной бумаге. Добавляют 1 см³ раствора хромата калия и при непрерывном перемешивании медленно титруют из бюретки рабочим раствором нитрата серебра. При содержании хлоридов 50 мг/дм³ и менее для титрования используют раствор нитрата серебра с концентрацией 0,02 моль/дм³, более 50 мг/дм³ - 0,05 моль/дм³ эквивалента.

При титровании вначале появляется белый осадок AgCl. При приближении к концу титрования возникает оранжевая окраска, скорость исчезновения которой замедляется по мере титрования. Конец титрования определяют по исчезающей при перемешивании оранжевой окраске, появляющейся от одной капли раствора AgNO₃. Для установления конечной точки титрования целесообразно использовать «свидетель», в качестве которого используют недотитрованную пробу приблизительно с таким же содержанием хлоридов, как и в анализируемой пробе.

Повторяют титрование и если расхождение между параллельными титрованиями не более 0,05 см³ при объеме нитрата серебра до 5 см³ и не более 0,1 см³ при объеме нитрата серебра более 5 см³, за результат принимают среднее значение объема раствора нитрата серебра. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

Одновременно с титрованием анализируемых проб для учета индикаторной ошибки выполняют титрование холостой пробы - 100 см³ дистиллированной воды

12. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

где X - массовая концентрация хлоридов в воде, мг/дм³;
 V - объем раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование пробы, см³;
 $V_{\text{хол}}$ - объем раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование холостой пробы, см³;
 C_{Ag} - концентрация раствора нитрата серебра, моль/дм³ эквивалента;
 V_1 - объем пробы воды, взятой для определения, см³;
 35,45 - молярная масса эквивалента Cl⁻, г/моль.

Если массовая концентрация хлоридов в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона (250 мг/дм³), разбавляют пробу с таким расчетом, чтобы массовая концентрация хлоридов входила в регламентированный диапазон, и выполняют титрование в соответствии с п. 11.2.

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

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

где X_V - массовая концентрация хлоридов в разбавленной пробе воды, мг/дм³;
 v - объем аликвоты пробы воды, взятой для разбавления, см³;
 V_V - объем пробы воды после разбавления, см³.

12.2. За результат анализа $X_{\text{ср}}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2 :

$$X_{\text{ср}} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq r \cdot (X_1 + X_2)/200 \quad (1)$$

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

Таблица 3

Значения предела повторяемости при вероятности $P=0,95$

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

При невыполнении условия (1) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

Таблица 4

Значения предела воспроизводимости при вероятности $P=0,95$

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

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

13. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат анализа X_{cp} в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$$X_{cp} \pm \Delta, P=0,95,$$

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X_{cp}.$$

Значение δ приведено в таблице 1.

Если проводилось разбавление пробы воды из-за превышения массовой концентрации хлоридов верхней границы диапазона, значение δ выбирают из таблицы 1 для массовой концентрации хлоридов в разбавленной пробе воды X_v .

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$$X_{cp} \pm \Delta_n, P=0,95,$$

при условии $\Delta_n < \Delta$,

где X_{cp} - результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_n$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

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

Примечание. При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;
- способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

14. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

14.1. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_x с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_x рассчитывают по формуле.

$$K_x = | X'_{cp} - X_{cp} - C_d |,$$

где X'_{cp} - результат анализа массовой концентрации хлоридов в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 12.2;

X_{cp} - результат анализа массовой концентрации хлоридов в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 12.2;

C_d - величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{л, X'_{cp}}^2 + \Delta_{л, X_{cp}}^2},$$

где $\Delta_{л, X'_{cp}}$, $\Delta_{л, X_{cp}}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации хлоридов в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_d = 0.84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_{\kappa} \leq K \quad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_{κ} с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_{κ} рассчитывают по формуле:

$$K_{\kappa} = | C_{cp} - C |,$$

где C_{cp} - результат анализа массовой концентрации хлоридов в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 12.2;

C - аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_n$$

где $\pm \Delta_n$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_{\kappa} \leq K \quad (3)$$

При невыполнении условия (3) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (3) выясняют причины, приводя-

щие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Приложение А (обязательное)

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

А.1. Суспензия гидроксида алюминия

63 г алюмокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 500 см³ дистиллированной воды в стакане вместимостью 1 дм³, нагревают раствор до 60°C и при постоянном перемешивании медленно прибавляют 28 см³ концентрированного раствора аммиака. Дают смеси отстояться в течение 1 ч, а затем промывают несколько раз дистиллированной водой, декантируя жидкость над осадком. Последняя промывная вода не должна давать положительной реакции на хлориды (проба с 10 % раствором нитрата серебра).

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

А.2. Активированный уголь

Порцию активированного угля, достаточную для заполнения колонки, помещают в коническую колбу, добавляют 100-150 см³ раствора соляной кислоты 4 моль/дм³ и кипятят 2 - 3 ч. Если раствор кислоты окрашивается, повторяют операцию до тех пор, пока он не останется бесцветным. Уголь отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге, добавляют 100-150 см³ раствора гидроксида натрия 1 моль/дм³ и выдерживают 8 - 10 ч. Если появляется окраска, операцию повторяют.

Очищенный уголь отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. Хранят в склянке с дистиллированной водой до 6 месяцев.

Для заполнения колонки склянку встряхивают и переносят уголь вместе с водой в колонку, избыток воды сливают через кран. Высота слоя угля должна быть 12 - 15 см. Перед пропусканием пробы воду из колонки удаляют.

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



2222

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
Государственный научный метрологический центр
ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.02.106/2008

Методика выполнения измерений массовой концентрации хлоридов в пробах природных
и очищенных сточных вод аргентометрическим методом,
и метода измерений

разработанная ООО НПП «Акватест» (г. Ростов-на-Дону),
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов
вид работ метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ,
по разработке методики выполнения измерений
теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе

Зав. лабораторией

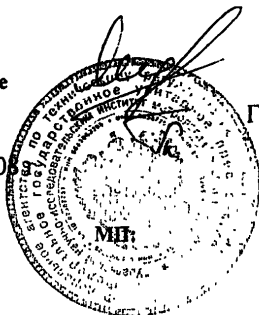
Дата выдачи:

Срок действия:

27.10.2008

С.В. Медведевских

Г.И. Терентьев



**Приложение к свидетельству № 223.1.01.02.106/2008
об аттестации методики выполнения измерений
массовой концентрации хлоридов
в пробах природных и очищенных сточных вод
аргентометрическим методом**

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

| Диапазон измерений, мг/дм ³ | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , % | Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности $P=0,95$), $\pm \delta_c$, % | Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$), $\pm \delta$, % |
|--|--|--|---|--|
| от 10 до 25 включ. | 5 | 7 | 7 | 16 |
| св. 25 до 50 включ. | 3 | 5 | 5 | 11 |
| св. 50 до 250 включ. | 2 | 4 | 3 | 9 |

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

| Диапазон измерений, мг/дм ³ | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , % |
|--|---|
| от 10 до 25 включ. | 20 |
| св. 25 до 50 включ. | 14 |
| св. 50 до 250 включ. | 11 |

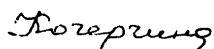
3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Старший научный сотрудник
лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ»

 О.В. Кочергина

* соответствует относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата $k=2$