РД 52.24.468-2005

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

ВЗВЕШЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА И ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ «Гидрохимический институт»

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

3 УТВЕРЖДЕН Заместителем руководителя Росгидромета 15.06.2005 г.

4 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выдано метрологической службой ГУ «Гидрохимический институт» 30.12.2004 г. N 112.24-2004.

5 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ ЦКБ ГМП за номером РД 52.24.468-2005 от 30.06.2005 г.

6 ВЗАМЕН РД 52.24.468-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации взвешенных веществ и общего содержания примесей в водах весовым методом»

Введение

Все содержащиеся в воде вещества можно разделить на растворённые и взвешенные. К растворённым относятся вещества, не задерживающиеся на фильтре при фильтровании пробы. Сумму растворенных веществ называют также сухим остатком. Их можно определить выпариванием профильтрованной пробы, высушиванием остатка при 105 °С до постоянной массы и взвешиванием.

Взвешенные вещества - это вещества, которые остаются на фильтре при использовании того или иного способа фильтрования. Общепринятым является отнесение к ним частиц минерального и органического происхождения, остающихся на фильтре при фильтровании пробы через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм.

Общее содержание примесей - сумма всех растворённых и взвешенных веществ, которые определяют выпариванием нефильтрованной пробы воды, высушиванием полученного остатка при 105 °С до постоянной массы и взвешиванием.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

ВЗВЕШЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА И ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дата введения 2005-07-01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации взвешенных веществ (более 5 мг/дм^3) и общего содержания примесей (более 10 мг/дм^3) в поверхностных водах суши и очищенных сточных водах гравиметрическим методом.

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.

2.2 Значения показателя точности методики используют при:

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

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

Диапазон измеряемых массовых концентраций 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 точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) ±Δ, мг/дм^3
Взвешенные вещества			
От 5 до 50 включ.	1	2	4
Св. 50	2	3	7
Общее содержание примесей			
От 10 до 100 включ.	2	3	7
Св. 100	3	5	10

3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

3.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства

3.1.1 Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104-2001.

3.1.2 Цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74 вместимостью:

100 см^3 – 6 шт.
250 см^3 - 6 шт.
500 см^3 - 1 шт.
1 дм^3 - 1 шт.

3.1.3 Колбы конические по ГОСТ 25336-82 вместимостью:

500 $см^3$ - 6 шт.

1 $дм^3$ - 6 шт.

3.1.4 Стакан термостойкий по ГОСТ 25336-82 вместимостью:

500 $см^3$ - 1 шт.

3.1.5 Стаканчики для взвешивания (бюксы) низкие по ГОСТ 25336-82 диаметром не более 6 см - 6 шт.

3.1.6 Чашки фарфоровые по ГОСТ 9147-80 вместимостью

100-150 $см^3$ - 6 шт.

3.1.7 Тигли фарфоровые с крышками по ГОСТ 9147-80 диаметром

25-35 мм - 6 шт.

3.1.8 Чашки биологические низкие (Петри) по ГОСТ 25336-82 диаметром 100-150 мм - 2 шт.

3.1.9 Эксикатор по ГОСТ 25336-82.

3.1.10 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

3.1.11 Печь муфельная по ТУ 79 РСФСР 337-72.

3.1.12 Плитки электрические по ГОСТ 14919-83.

3.1.13 Баня водяная.

3.1.14 Устройство для фильтрования проб под вакуумом с использованием мембранных фильтров или воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром 6-8 см - 6 шт.

3.1.15 Пинцет.

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

3.2.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

3.2.3 Фильтры мембранные любого типа, устойчивые к нагреванию до 110 °С, диаметром не более 6 см, с диаметром пор 0,45 мкм или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента", диаметром не более 11 см по ТУ 6-09-1678-86.

3.2.4 Бумага фильтровальная.

4 Метод измерения

Гравиметрический метод определения массовой концентрации взвешенных веществ основан на фильтровании пробы воды через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм и взвешивании полученного осадка после высушивания его до постоянной массы.

Гравиметрический метод определения суммарной массовой концентрации растворенных и взвешенных веществ (общего содержания примесей) основан на выпаривании известного объёма нефильтрованной анализируемой воды на водяной бане, высушивании остатка при 105 °С до постоянной массы и взвешивании. Массовую концентрацию растворенных веществ (сухой остаток) можно определить расчетным методом.

5 Требования безопасности, охраны окружающей среды

5.1 При выполнении измерений массовой концентрации взвешенных веществ 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 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

6 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов

допускаются лица со средним профессиональным образованием, освоившие методику.

7 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха (22±5) °С ;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630до 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 проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05-85, ГОСТ Р 51592-2000. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04-81 и ГОСТ Р 51592-2000.

Пробы не консервируют. Определение взвешенных веществ и общего содержания примесей следует проводить в возможно более короткий срок после отбора. При невозможности этого пробы хранят в холодильнике не более 7 сут.

При отборе следует избегать попадания в пробу нефтяной пленки, масел и жиров, присутствие которых может исказить результаты определения взвешенных веществ и общего содержания примесей

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Подготовка мембранных фильтров

Фильтры кипятят в дистиллированной воде 5-10 мин. Кипячение проводят 3 раза, сливая после каждого раза воду и заменяя её свежей.

Затем фильтры помещают в чашки Петри и сушат в сушильном

шкафу при 60 °С в течение часа. Чистые фильтры хранят в закрытых чашках Петри.

Перед использованием фильтр маркируют мягким карандашом, с помощью пинцета помещают в маркированный бюкс, сушат при 105 °С в течение часа, охлаждают в эксикаторе и взвешивают закрытый бюкс с фильтром на аналитических весах.

9.2 Подготовка бумажных фильтров

Бумажные обеззоленные фильтры "синяя лента" маркируют, складывают, помещают в воронки и промывают 100-150 $см^3$ дистиллированной воды. Затем пинцетом вынимают фильтр из воронки, помещают в сложенном виде в маркированный бюкс и высушивают в сушильном шкафу при 105 °С в течение часа. Охлаждают бюксы с фильтрами в эксикаторе и, закрыв их крышками, взвешивают на аналитических весах. Повторяют процедуру сушки до тех пор, пока разница между взвешиваниями будет не более 0,5 мг.

9.3 Подготовка тиглей

Фарфоровые тигли с крышками промывают раствором соляной кислоты, затем дистиллированной водой, сушат, прокаливают при 600 °С в течение 2 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Повторяют прокаливание до тех пор, пока разница между взвешиваниями будет не более 0,5 мг.

9.4 Приготовление раствора соляной кислоты

30 $см^3$ соляной кислоты смешивают с 170 $см^3$ дистиллированной воды.

10 Выполнение измерений

10.1 Выполнение измерений взвешенных веществ с использованием мембранного фильтра

Подготовленный и взвешенный мембранный фильтр закрепляют в устройстве для фильтрования. Тщательно перемешивают пробу воды и сразу же отметривают цилиндром необходимый для анализа объем. Последний зависит от количества взвешенных веществ. Масса осадка взвешенных веществ на фильтре должна быть не менее 2 мг и не более 200 мг. Пропускают воду через фильтр, добавляя ее порциями из цилиндра. Приставший к стенкам воронки для фильтрования осадок смывают на мембранный фильтр порцией фильтрата.

По окончании фильтрования фильтр с осадком дважды промывают охлажденной дистиллированной водой порциями не более 10 $см^3$, извлекают пинцетом из устройства для фильтрования, помещают в тот же бюкс, подсушивают сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 105 °С в течение часа, после чего взвешивают. Повторяют процедуру сушки до тех пор, пока разница между взвешиваниями будет не более 0,5 мг при массе осадка менее 50 мг и 1 мг при массе более 50 мг.

10.2 Выполнение измерений взвешенных веществ с использованием бумажного фильтра

Использование бумажных фильтров допускается в случае отсутствия в лаборатории устройств для мембранного фильтрования. При использовании бумажных фильтров в протоколе делают соответствующую запись.

Взвешенный бумажный фильтр помещают в воронку, смачивают небольшим количеством дистиллированной воды для хорошего прилипания и фильтруют отмеренный объем тщательно перемешанной анализируемой воды (см. 10.1).

По окончании фильтрования дают воде полностью стечь, затем фильтр с осадком трижды промывают охлажденной дистиллированной водой порциями не более 10 $см^3$, осторожно вынимают пинцетом и помещают в тот же бюкс, в котором его взвешивали до фильтрования. Фильтр высушивают 2 ч при 105 °С, охлаждают в эксикаторе и, закрыв бюкс крышкой, взвешивают. Повторяют процедуру сушки, пока разница между взвешиваниями будет не более 0,5 мг при массе осадка менее 50 мг и 1 мг при массе более 50 мг.

10.3 Выполнение измерений общего содержания примесей

Чашки для упаривания помещают на водяную баню, заполненную дистиллированной водой в них постепенно приливают тщательно перемешанный отмеренный объём анализируемой воды, содержащий от 10 до 250 мг примесей, и упаривают до объема 5 - 10 $см^3$. Упаренную пробу количественно переносят в тигель, промывая чашку 2-3 раза дистиллированной водой порциями по 4-5 $см^3$. Упаривают пробу в тигле досуха.

После выпаривания дно тигля для удаления загрязнения обтирают фильтровальной бумагой, смоченной раствором соляной кислоты, и ополаскивают дистиллированной водой.

Тигли переносят в сушильный шкаф, сушат при 105 °С в течение 2 ч, охлаждают в эксикаторе, закрывают крышками и взвешивают. Повторяют процедуру сушки и взвешивания до тех пор, пока разница между взвешиваниями не будет менее 0,5 мг.

11 Вычисление и оформление результатов измерений

11.1 Массовую концентрацию взвешенных веществ в воде X, $мг/дм^3$, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(m_1' - m_2'')\ 1000}{V}, \qquad (1)$$

где m_1' - масса бюкса с мембранным или бумажным фильтром с осадком взвешенных веществ, г;

m_2'' - масса бюкса с мембранным или бумажным фильтром без осадка, г;

V - объём профильтрованной пробы воды, $дм^3$.

11.2 Общее содержание примесей (суммарная концентрация растворенных и взвешенных веществ) X_1, $мг/дм^3$, рассчитывают по формуле

$$X_1 = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V}, \qquad (2)$$

где m_1- масса тигля, г;

m_2- масса тигля с высушенным остатком, г;

V - объём пробы воды, взятый для упаривания, $дм^3$.

11.3 Сухой остаток X_2, $мг/дм^3$, рассчитывают по формуле

$$X_2 = X_1 - X, \qquad (3)$$

где: X_1 - общее содержание примесей, $мг/дм^3$;

X – массовая концентрация взвешенных веществ, $мг/дм^3$.

11.4 Результаты измерения определяемых показателей X, X_1, X_2, $мг/дм^3$, в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде:

$$X \pm \Delta; \quad X_1 \pm \Delta_1, \; X_2 \pm \Delta_2 \quad (P = 0{,}95), \qquad (4)$$

где $\pm \Delta$, $\pm \Delta_1$- границы характеристик погрешности измерения взвешенных веществ и общего содержания примесей, $мг/дм^3$ (таблица 1);

$\pm \Delta_2$ - границы характеристик погрешности расчета сухого остатка, $мг/дм^3$.

Δ_2 рассчитывают по формуле

$$\Delta_2 = X_2\sqrt{(\frac{\Delta}{X})^2 + (\frac{\Delta_1}{X_1})^2} \qquad (5)$$

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

11.4 Допустимо представлять результат в виде:

$X \pm \Delta_л$, $X_1 \pm \Delta_{1л}$, $X_2 \pm \Delta_{2л}$ (P=0,95)
при условии $\Delta_л$ ($\Delta_{1л}$, $\Delta_{2л}$) < Δ(Δ_1, Δ_2), (6)

где $\pm \Delta_л$ – границы характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/дм^3.

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л$= 0,84·Δ 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 при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости).

12.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

12.2.1 Контрольную процедуру при контроле повторяемости осуществляют с использованием рабочей пробы. Для этого отобранную пробу воды тщательно взбалтывают, делят на две части, и выполняют процедуру измерений в соответствии с 10.2 или 10.3.

12.2.2 Результат контрольной процедуры для взвешенных веществ (общего содержания примесей) $r_к$ ($r_к^/$) рассчитывают по формуле

$$r_к = |X - X^/|, \quad r_к^/ = |X_1 - X_1^/| \qquad (7)$$

где $X, X^/ (X_1, X_1^/)$ – результаты контрольных измерений массовой концентрации определяемого показателя, мг/дм^3.

12.2.3 Норматив контроля повторяемости $r_п$ рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77\ \sigma_r \qquad (8)$$

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

12.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п \quad \text{или} \quad r_к^/ \le r_п \qquad (9)$$

12.2.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию (9) процедуру измерения признают удовлетворительной.

При несоблюдении условия (9) 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 выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.3 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

$$R = 2{,}77\sigma_R \qquad (10)$$

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

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 112.24-2004

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации взвешенных веществ и общего содержания примесей в водах весовым методом*.
разработанная ГУ *«Гидрохимический институт» (ГУ ГХИ)*
и регламентированная *РД 52.24.468-2005*
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 измеряемых массовых концентраций 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 точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм^3
Взвешенные вещества			
От 5 до 50 включ.	1	2	4
Св. 50	2	3	7

Диапазон измеряемых массовых концентраций 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 точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм^3
Общее содержание примесей			
От 10 до 100 включ.	2	3	7
Св. 100	3	5	10

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

Диапазон измеряемых массовых концентраций X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мг/дм^3
Взвешенные вещества	
От 5 до 50 включ.	3
Св. 50	6
Общее содержание примесей	
От 10 до 100 включ.	6
Св. 100	8

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.468-2005.

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