

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды



А. А. Соловьянов

21 " *мая* 1997 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
ЖЕСТКОСТИ
В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД
ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2.98-97

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 величины их общей жесткости в диапазоне от 0,1 до 8,0 ммоль/дм³ эквивалента (мг-экв/дм³) титриметрическим методом без разбавления и концентрирования пробы.

Если величина общей жесткости анализируемой пробы превышает верхнюю границу, допускается разбавление пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы величина общей жесткости соответствовала регламентированному диапазону.

Определению мешают мутность, цветность, а также ионы металлов: алюминия (> 10 мг/дм³), железа (> 10 мг/дм³), меди ($> 0,05$ мг/дм³), кобальта и никеля ($> 0,1$ мг/дм³), вызывая нечеткое изменение окраски в точке эквивалентности. Другие катионы (свинец, кадмий, марганец(II), цинк, стронций, барий) могут частично титроваться вместе с кальцием и повышать расход трилона Б.

Устранение мешающих влияний осуществляется в соответствии с п. 10.

2. ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод определения общей жесткости основан на титровании пробы воды раствором динатриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты (трилон Б) в присутствии индикатора эриохрома черного Т (хромогена черного), в результате чего при pH около 10 образуются комплексные соединения трилона Б с ионами кальция и магния. Поскольку комплекс кальция более прочен, чем магния, при титровании пробы трилон Б взаимодействует с ионами кальция, а затем с ионами магния, вытесняя индикатор, комплекс которого с ионами магния окрашен в вишнево-красный цвет, а в свободной форме имеет голубую окраску.

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 величины общей жесткости, ммоль/дм ³ эквивалента | Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0.95$), $\pm\delta$, % | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_p , % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , % | Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности $P=0.95$), $\pm\delta_c$, % |
|--|--|--|--|--|
| от 0.1 до 1.0 вкл. | 9 | 2 | 4 | 4 |
| св. 1.0 до 8.0 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 аттестованной величиной жесткости с погрешностью не более 1 % при $P = 0.95$

Колбы мерные, наливные

ГОСТ 1770

2-500-2

Пипетки градуированные

ГОСТ 29227

1(3)-1-2-1

1(3)-1-2-2

1(3)-2-2-5

Пипетки с одной меткой

ГОСТ 29169

2-2-10

2-2-25

2-2-50

2-2-100

Бюретка 1-3-2-25-0,1

ГОСТ 29251

| | |
|------------------------------|-----------|
| Цилиндры мерные или мензурки | ГОСТ 1770 |
| 1(3)-25 | |
| 1(3)-50 | |
| 1(3)-500 | |
| 1(3)-1000 | |

4.2. Вспомогательные устройства

| | |
|---|-------------------------|
| Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева | ГОСТ 14919 |
| Шкаф сушильный лабораторный с температурой нагрева до 130°C | |
| Стаканчики для взвешивания (бюксы) | ГОСТ 25336 |
| СВ-14/18 | |
| СВ-34/12 | |
| Стаканы химические | ГОСТ 25336 |
| В-1-100 ХС | |
| В-1-250 ХС | |
| В-1-1000 ТХС | |
| Колбы конические | ГОСТ 25336 |
| Кн-2-250-34 ХС | |
| Кн-2-500-40 ТС | |
| Капельница 2-50 ХС | ГОСТ 25336 |
| Ступка фарфоровая с пестиком № 2(3) | ГОСТ 9147 |
| Колонка хроматографическая диаметром 1,5 - 2,0 см и длиной 25 - 30 см | |
| Стекло часовое диаметром 5 - 7 см | |
| 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

| | |
|---|------------|
| Динатриевая соль этилендиамин-N, N, N'-тетрауксусной кислоты, дигидрат (трилон Б, комплексон III) | ГОСТ 10652 |
| Цинк гранулированный | ГОСТ 989 |

| | |
|---|---------------------|
| Хлорид аммония | ГОСТ 3773 |
| Аммиак водный, концентрированный | ГОСТ 3760 |
| Хлорид натрия | ГОСТ 4233 |
| Гидроксид натрия | ГОСТ 4328 |
| Сульфид натрия | ГОСТ 2053 |
| или диэтилдитиокарбамат натрия | ГОСТ 8864 |
| Соляная кислота | ГОСТ 3118 |
| Гидроксиламина гидрохлорид | ГОСТ 5456 |
| Эриохром черный Т (хромоген черный) | ТУ 6-09-1760-87 |
| Уголь активированный | ГОСТ 6217 |
| Бумага индикаторная универсальная | ТУ 6-09-1181 |
| Фильтры мембранные Владипор типа МФАС-МА или МФАС-ОС-2 (0,45 мкм) | ТУ 6-55-221-1029-89 |
| 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 соляной кислоты 1:1, а затем дистиллированной водой.

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

Объем отбираемой пробы должен быть не менее 300 см^3 .

8.4. Пробы не консервируют, хранят при комнатной температуре не более 6 месяцев.

Если в период хранения в пробе выпал осадок карбоната кальция, непосредственно перед анализом его растворяют прибавлением $0,5-1\text{ см}^3$ концентрированной соляной кислоты, предварительно перелив с помощью сифона прозрачный слой над осадком в чистую сухую склянку. Затем перелитый раствор и жидкость с растворенным осадком соединяют вместе и нейтрализуют 20 % раствором гидроксида натрия, добавляя его по каплям и контролируя pH по индикаторной бумаге.

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 трилона Б с концентрацией $0,02\text{ моль/дм}^3$ эквивалента.

$3,72\text{ г}$ трилона Б растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды. Точную концентрацию раствора устанавливают по стандартному раствору хлорида цинка, как описано в п. 9.2.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде, проверяют его концентрацию не реже 1 раза в месяц.

9.1.2. Раствор хлорида цинка с концентрацией 0,02 моль/дм³ эквивалента.

0,35 г металлического цинка смачивают небольшим количеством концентрированной соляной кислоты и сейчас же промывают дистиллированной водой. Цинк сушат в сушильном шкафу при 105°C в течение 1 ч, затем охлаждают и взвешивают на лабораторных весах с точностью до 0,1 мг.

Навеску цинка помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, в которую предварительно вносят 10 - 15 см³ дистиллированной воды и 1,5 см³ концентрированной соляной кислоты. Цинк растворяют, после чего объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой.

Рассчитывают молярную концентрацию эквивалента раствора хлорида цинка C_{Zn} (1/2 $ZnCl_2$), моль /дм³, по формуле:

$$C_{Zn} = \frac{a \cdot 1000}{32,69 \cdot V},$$

где a - навеска металлического цинка, г;
32,69 - молярная масса эквивалента Zn^{2+} , г/моль;
 V - объем мерной колбы, см³.

Раствор хлорида цинка хранят в плотно закрытой стеклянной или полиэтиленовой посуде не более 3 мес.

9.1.3. Буферный раствор $NH_4Cl + NH_4OH$.

7,0 г хлорида аммония растворяют в мерной колбе вместимостью 500 см³ в 100 см³ дистиллированной воды и добавляют 75 см³ концентрированного раствора аммиака. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Буферный раствор хранят в плотно закрытой стеклянной или полиэтиленовой посуде не более 2 мес.

9.1.4. Индикатор эриохром черный Т.

При выполнении анализа индикатор может применяться как в виде раствора, так и сухого препарата.

Раствор индикатора. 0,5 г эриохрома черного Т растворяют в 10 см³ буферного раствора, затем добавляют 90 см³ этилового спирта и тщательно перемешивают. Раствор устойчив при хранении в холодильнике в плотно закрытой склянке в течение 2 мес.

Порошок индикатора. 0,5 г эриохрома черного Т тщательно растирают в ступке с 50 г хлорида натрия. Использование при определении точной концентрации раствора трилона Б. Устойчив при хранении в посуде из темного стекла в течение 1 года.

9.1.5. Раствор гидроксида натрия, 20 %.

20 г NaOH растворяют в 80 см³ дистиллированной воды.

9.1.6. Раствор гидроксида натрия, 8 %.

40 г NaOH растворяют в 460 см³ дистиллированной воды.

9.1.7. Раствор гидроксида натрия, 0,4 %.

2 г NaOH растворяют в 500 см³ дистиллированной воды.

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

9.1.8. Раствор сульфида натрия.

2 г сульфида натрия растворяют в 50 см³ дистиллированной воды.

Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более недели.

9.1.9. Раствор диэтилдитиокарбамата натрия.

5 г диэтилдитиокарбамата натрия растворяют в 50 см³ дистиллированной воды. Хранят не более 2 недель.

9.1.10. Раствор гидрохлорида гидроксиламина.

5 г гидрохлорида гидроксиламина растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Хранят не более 2 мес.

9.1.11. Раствор соляной кислоты, 1:3.

200 см³ концентрированной соляной кислоты смешивают с 600 см³ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой посуде не более 1 года.

9.1.12. Активированный уголь.

Подготовку активированного угля осуществляют в соответствии с Приложением А.

9.2. Установление точной концентрации раствора трилона Б

В коническую колбу вместимостью 250 см³ вносят 10 см³ раствора хлорида цинка (п. 9.1.2), добавляют дистиллированной воды приблизительно до 100 см³, 5 см³ буферного раствора и 10 - 15 мг индикатора эриохрома черного Т. Содержимое конической колбы тщательно перемешивают и титруют из бюретки раствором трилона Б до перехода окраски из красной в голубую.

Титрование повторяют 2-3 раза и при отсутствии расхождения в объемах раствора трилона Б более 0,05 см³ за результат принимают среднюю величину.

Концентрацию раствора трилона Б рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{тр}} = C_{\text{Zn}} \frac{V_{\text{Zn}}}{V_{\text{тр}}},$$

где $C_{\text{тр}}$ - концентрация раствора трилона Б, моль/дм³ эквивалента;
 C_{Zn} - концентрация раствора хлорида цинка, моль/дм³ эквивалента;
 $V_{\text{тр}}$ - объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование, см³;
 V_{Zn} - объем раствора хлорида цинка, см³.

10. УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

Для устранения мешающего влияния катионов металлов к пробе перед титрованием прибавляют маскирующие реагенты: 0,5 см³ раствора сульфида или диэтилдитиокарбамата натрия и 0,5 см³ раствора гидрохлорида гидроксилamina.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют фильтрованием пробы.

Если проба воды заметно окрашена за счёт присутствия веществ природного или антропогенного происхождения, затрудняется фиксация конечной точки титрования. В этом случае пробу перед выполнением анализа следует пропустить со скоростью 4-6 см³/мин через хроматографическую колонку, заполненную активированным углем (высота слоя 12 - 15 см). Первые 25 - 30 см³ пробы, прошедшей через колонку, отбрасывают.

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

11. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1. Выбор объема пробы для анализа

Перед выполнением анализа пробы воды с неизвестной величиной жёсткости проводят оценочное титрование.

Для оценочного титрования берут 10 см³ воды, добавляют 0,5 см³ буферного раствора, индикатор и титруют раствором трилона Б до перехода окраски в голубую. По величине израсходованного на титрование объема раствора трилона Б выбирают из таблицы 3 соответствующий объем пробы воды.

Таблица 3

Объем пробы воды, рекомендуемый для определения величины жесткости по результатам оценочного титрования

| | | | | |
|--|-----|-----|-----|----|
| Объем израсходованного раствора трилона Б, см ³ | <2 | 2-4 | 4-8 | >8 |
| Рекомендуемый объем пробы, см ³ | 100 | 50 | 25 | 10 |

11.2. Титрование

В коническую колбу отмеривают пипеткой требуемый объем пробы, доводят, если необходимо, до 100 см³ дистиллированной водой, добавляют 5 см³ буферного раствора и 5-7 капель раствора индикатора или 10-15 мг порошка индикатора. Пробу перемешивают и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из красно-фиолетовой в голубую.

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

12. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. Величину общей жесткости в анализируемой пробе воды находят по формуле:

$$X = \frac{C_{\text{тр}} \cdot V_{\text{тр}} \cdot 1000}{V},$$

где X - общая жесткость воды, ммоль/дм³ эквивалента;
 $C_{\text{тр}}$ - концентрация раствора трилона Б, моль/дм³ эквивалента;
 $V_{\text{тр}}$ - объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование пробы, см³;
 V - объем пробы воды, взятой для определения, см³.

Если величина общей жесткости в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона (8,0 ммоль/дм³ эквивалента), разбавляют пробу с таким расчетом, чтобы она входила в регламентированный диапазон, и выполняют титрование в соответствии с п. 11.2.

В этом случае величину жесткости в анализируемой пробе воды X находят по формуле:

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

где X_V - величина жесткости в разбавленной пробе воды, ммоль/дм³ эквивалента;
 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 :

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

для которых выполняется следующее условие:

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

где r - предел повторяемости.

Значения предела повторяемости r при вероятности $P=0.95$ для всего регламентированного диапазона измерений величины общей жесткости составляет 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.

Значение предела воспроизводимости R при $P=0.95$ для всего регламентированного диапазона измерений величины общей жесткости составляет 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 величины общей жесткости верхней границы диапазона, значение δ выбирают из таблицы 1 для величины жесткости 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 разбавления пробы

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

Результат контрольной процедуры K_* рассчитывают по формуле:

$$K_* = | 2X'_{cp} - X_{cp} |$$

где X'_{cp} - результат анализа величины общей жесткости в разбавленной в два раза пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных

определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 12.2.

X_{cp} - результат анализа величины общей жесткости в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 12.2.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{4\Delta_{л, X'_{cp}}^2 + \Delta_{л, X_{cp}}^2},$$

где $\Delta_{л, X'_{cp}}$, $\Delta_{л, X_{cp}}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие величине общей жесткости в разбавленной пробе и в исходной пробе соответственно.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа 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 анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (2)$$

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_k с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = |C_{cp} - C|,$$

где C_{cp} - результат анализа величины общей жесткости 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:

$$K_x \leq K \quad (3)$$

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

Подготовка активированного угля

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 пропуском 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.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

620219, Екатеринбург,
ГСП-824,
ул. Красноармейская, 4, лаб. 224

Факс: (3432) 502-117
Телефон: (3432) 502-295
E-mail: paneva@uniim.ru

Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str.,
620219, GSP-824, Ekaterinburg,
Russia

Факс: (3432) 502-117
Phone: (3432) 502-295
E-mail: paneva@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.02.125 / 2004

CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений жесткости в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом.

разработанная ООО НПП «Аквамет» (г. Ростов-на-Дону).

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.

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

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

| Диапазон измерений, ммоль/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 0.10 до 1.0 вкл. | 2 | 4 | 4 | 9 |
| св. 1.0 до 8.0 вкл. | 2 | 4 | 3 | 9 |

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

| Диапазон измерений, ммоль/дм ³ | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , % |
|---|---|
| от 0.10 до 8.0 вкл. | 11 |

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

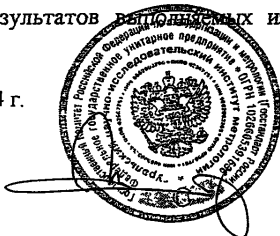
Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

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

4. Дата выдачи свидетельства 01.06.2004 г.

Срок действия до 01.06.2009 г.

Зам. директора по научной работе



И.Е.Добровинский



2220

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.02.104/2008

Методика выполнения измерений жесткости в пробах природных и очищенных
наименование измеряемой величины, объекта

сточных вод титриметрическим 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

С.В. Медведевских

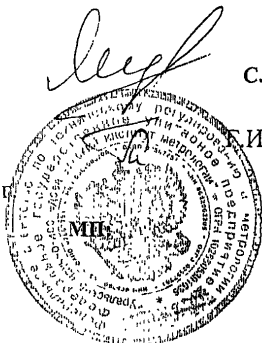
Зав. лабораторией

И. Терентьев

Дата выдачи:

27.10.2008 г.

Срок действия:



**Приложение к свидетельству № 223.1.01.02.104/2008
об аттестации методики выполнения измерений
жесткости в пробах природных и очищенных сточных вод
титриметрическим методом**

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

| Диапазон измерений, °Ж | 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 0,1 до 1 включ. | 2 | 4 | 4 | 9 |
| св. 1 до 8 включ. | 2 | 4 | 3 | 9 |

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

| Диапазон измерений, °Ж | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , % |
|------------------------|---|
| от 0,1 до 8 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»

Очергина

О.В. Кочергина



ООО НПП «Акватест»
ул. Журавлева, 44
344022, г. Ростов-на-Дону
Россия



Aquatest Ltd
44, Zhuravleva St.
344022, Rostov on Don
Russia

Тел./факс: (863) 263 80 33; 292 30 18

E-mail: aquatest@donpac.ru

Кому: Руководителю организации –
пользователя методики

№ 501-нд
Дата: 01.12.2008

В октябре 2008 г. на действующую редакцию ПНД Ф 14.1:2.98-97 (издание 2004 г.) нашим предприятием получено новое свидетельство об аттестации МВИ (№ 223.1.01.02.104/2008), в котором в качестве единицы измерения величины жесткости используется градус жесткости (°Ж).

Пересмотренная и поставляемая до 01.12.2008 г. редакция ПНД Ф 14.1:2.98-97 была введена в действие с 01.07.2004 г., а ГОСТ Р 52029-2003 с 01.01.2005 г., поэтому в тексте методики размерность величины общей жесткости воды - ммоль/дм³ эквивалента.

По ГОСТ Р 52029-2003 градус жесткости соответствует концентрации щелочноземельного элемента, выраженной в ммоль/дм³ эквивалента ($\frac{1}{2}$ ммоль в 1 дм³ воды), то есть численно 1 ммоль/дм³ эквивалента равен 1 °Ж. Соответственно размерность результата анализа может быть представлена как в ммоль/дм³ эквивалента, так и в °Ж.

Исходя из этого, допускается определение величины общей жесткости воды по ПНД Ф 14.1:2.98-97, поставленной нашим предприятием в период до 01.12.2008 г., с представлением результата измерения в °Ж.

При необходимости использования ПНД Ф 14.1:2.98-97 после окончания срока действия свидетельства об аттестации МВИ (31.05.2009 г.) потребуется его замена на новое (№ 223.1.01.02.104/2008).

Ген. директор



Ю.Я. Винников