
МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу
окружающей среды (Росгидромет)**

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**РД
52.24.470–
2014**

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ВОДАХ
Методика измерений
пламенным атомно-абсорбционным методом

Ростов-на-Дону
2014

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук; Т.В. Князева, канд. хим. наук; В.О. Евтухова

3 СОГЛАСОВАН с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 22.04.2014 и Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 15.05.2014

4 УТВЕРЖДЕН заместителем Руководителя Росгидромета 16.05.2014

ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 17.06.2014 № 329

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «ГХИ», свидетельство об аттестации методики измерений № 470.01.00175-2013 от 31.07.2013 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ФГБУ «НПО «Тайфун» от 05.06.2014 за номером РД 52.24.470–2014

7 Взамен РД 52.24.124-92 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов кальция и магния в поверхностных водах атомно-абсорбционным методом»

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Требования к показателям точности измерений	2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам	3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства	3
4.2 Реактивы и материалы	4
5 Метод измерений	4
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды	5
7 Требования к квалификации операторов	5
8 Требования к условиям измерений	5
9 Подготовка к выполнению измерений	5
9.1 Отбор и хранение проб	5
9.2 Приготовление растворов и реактивов	6
9.3 Приготовление градуировочных растворов кальция и магния	6
9.4 Приготовление градуировочных образцов	7
9.5 Подготовка измерительного прибора	8
9.6 Установление градуировочных зависимостей	8
10 Порядок выполнения измерений	9
10.1 Выполнение измерений	9
10.2 Мешающие влияния и их устранения	9
11 Обработка результатов измерений	10
12 Оформление результатов измерений	10
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории	11
13.1 Общие положения	11
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости	11
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб	12
13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок	13
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости	14
Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов AP-Ca и AP-Mg для для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений кальция и магния атомно-абсорбционным методом	15
Лист регистрации изменений	21

Введение

Кальций и магний – весьма распространенные элементы земной коры. В связи с высокой химической активностью они встречаются в природе только в виде соединений. Важнейшими минералами кальция являются мел, мрамор, известняк и доломит, в состав которых входит самое распространенное соединение - карбонат кальция CaCO_3 (кальцит). В промышленности широко используются и другие минералы кальция – гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})$, флюорит CaF_2 и др. Во многих минералах одновременно с кальцием присутствует магний, как, например, в доломите $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$. Важное промышленное значение имеют такие минералы, содержащие магний, как магнезит MgCO_3 , карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, кизерит $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др.

Главным источником поступления кальция и магния в природные воды являются процессы химического выветривания и растворения минералов, прежде всего известняков, доломитов, гипса, мергелей и др. Растворению способствуют микробиологические процессы разложения органических веществ, сопровождающиеся понижением pH.

Большие количества кальция и магния выносятся со сточными водами силикатной, металлургической, стекольной, химической промышленности и стоками с сельскохозяйственных угодий.

В поверхностных водах кальций и магний, в основном, присутствуют в виде растворенных солей: карбонатов, гидрокарбонатов, хлоридов, сульфатов и силикатов, - определяющих общее содержание кальция и магния в воде. В зависимости от pH и температуры, от которых зависит растворение в воде диоксида углерода, а также качественного и количественного состава других неорганических и органических компонентов вод, кальций и магний могут осаждаться в виде взвесей с дальнейшим образованием донных отложений.

В маломинерализованных природных водах кальций и магний находятся в ионной форме. В водах, минерализованных значительно, часть кальция и магния находится в виде нейтральных соединений (CaCO_3^0 , CaSO_4^0 и MgSO_4^0) или заряженных ионных пар (CaHCO_3^+ и MgCO_3^+), или связана в комплексы с органическими веществами.

В речных и озерных водах содержание кальция в большинстве случаев находится в пределах от 10 до 100 мг/дм³, но при контакте вод с минералами, содержащими кальций, его концентрация может повышаться до нескольких сотен миллиграммов в кубическом дециметре. Содержание магния в природных водах обычно колеблется от нескольких единиц до нескольких десятков микрограммов в кубическом дециметре, но в минерализованных водах может увеличиваться до нескольких сотен. Концентрации кальция и магния в поверхностных водах суши подвержены значительным сезонным колебаниям.

Содержание кальция и магния в природных водах обуславливает жесткость воды, ухудшает ее вкус, способствует образованию прочной накипи при кипячении, поэтому их содержание нормируется. Величины предельно допустимых концентраций (ПДК) кальция и магния представлены в таблице 1.

Таблица 1 - ПДК кальция и магния в природных водах

Металл	ПДК для водных объектов, мг/дм ³	
	хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования	рыбохозяйственного значения
Кальций	-	180
Магний	50	40

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ВОДАХ
Методика измерений
пламенным атомно-абсорбционным методом**

Дата введения – 2014-12-15

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации кальция в диапазоне от 0,5 до 100,0 мг/дм³ и магния – от 0,1 до 20,0 мг/дм³ в пробах природных и очищенных сточных вод пламенным атомно-абсорбционным методом.

1.2 При анализе проб воды с массовой концентрацией кальция и магния превышающей верхнюю границу указанного в 1.1 диапазона концентраций, допускается выполнение измерений после разбавления пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы измеряемая концентрация в разбавленной пробе находилась в пределах указанного в 1.1 диапазона.

1.3 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие государственные стандарты:

ГОСТ 12.1.005–88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04–81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05–85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ Р 51592–2000 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

РД 52.24.470–2014

МИ 2881–2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Примечание - Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4, А.3 и А.4 (приложение А).

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий выполнения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P=0,95$

Металл	Диапазон измерений массовой концентрации металла 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) $\pm\Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
Кальций	От 0,5 до 100,0 включ.	$0,01+0,017 \cdot X$	$0,01+0,024 \cdot X$	$0,01+0,022 \cdot X$	$0,02+0,051 \cdot X$
Магний	От 0,1 до 0,2 включ.	$0,039 \cdot X$	$0,058 \cdot X$	$0,039 \cdot X$	$0,12 \cdot X$
	Св. 0,2 до 2,0 включ.	$0,028 \cdot X$	$0,042 \cdot X$	$0,026 \cdot X$	$0,086 \cdot X$
	Св. 2,0 до 20,0 включ.	$0,018 \cdot X$	$0,035 \cdot X$	$0,026 \cdot X$	$0,073 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией кальция и магния свыше указанных верхних пределов диапазонов после соответствующего разбавления погрешности измерения не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблице 2 зависимостям.

Пределы обнаружения атомно-абсорбционным методом с атомизацией в пламени составляют для кальция 0,05 мг/дм³, магния – 0,02 мг/дм³.

3.2 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.

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Атомно-абсорбционный спектрофотометр с пламенным атомизатором (например, «Квант-2А», АА-7000 или аналогичные приборы других марок), снабженный корректором неселективного поглощения фона и спектральными лампами с полым катодом для определения кальция и магния типа ЛТ-6М, L 2433.

4.1.2 Весы среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 1500 г, дискретность отсчета 0,01 г.

4.1.3 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета 0,1 мг.

4.1.4 Государственный стандартный образец состава раствора ионов кальция (II) ГСО 8065-95, ГСО 7682-99 или ГСО 7772-2000 (далее – ГСО).

4.1.5 Государственный стандартный образец состава растворов ионов магния (II) ГСО 7190-95, ГСО 7861-99 или ГСО 7767-2000 (далее – ГСО).

4.1.6 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 20 шт., 100 см³ – 4 шт., 200 см³ – 2 шт., 500 см³ – 1 шт.

4.1.7 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 5 шт., 2 см³ – 2 шт., 5 см³ – 2 шт., 10 см³ – 1 шт.

4.1.8 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169–91 вместимостью: 5 см³ – 2 шт., 10 см³ – 5 шт., 20 см³ – 2 шт., 25 см³ – 4 шт., 50 см³ – 1 шт.

4.1.9 Цилиндры мерные исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 1 шт., 50 см³ – 1 шт., 250 см³ – 2 шт.

4.1.10 стакан В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью 600 см³ – 1 шт.

4.1.11 стаканы химические полипропиленовые вместимостью: 50 см³ – 2 шт., 100 см³ – 2 шт.

4.1.12 Воронки лабораторные, тип В по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм – 3 шт.

4.1.13 стаканчик для взвешивания (бюкс) по ГОСТ 25336-82 СВ-24/10 – 1 шт.

4.1.14 Чашки биологические с крышками низкие, ЧБН (Петри) исполнения 1 диаметром 40 мм по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

4.1.15 Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 диаметром 4 или 5 мм длиной от 180 до 200 мм – 2 шт.

4.1.16 Промывалка.

4.1.17 Шпатель.

РД 52.24.470–2014

4.1.18 Посуда стеклянная для хранения растворов и реактивов вместимостью 100, 250, 500 см³.

4.1.19 Посуда полиэтиленовая или полипропиленовая для отбора и хранения проб вместимостью 100, 250 см³.

4.1.20 Центрифуга настольная ОПн-3 или аналогичная со скоростью вращения до 3000 об/мин.

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

4.1.22 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

4.1.23 Печь муфельная любого типа.

Примечание - Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

4.2.2 Кислота азотная по ГОСТ 4461 -77, х.ч. или кислота азотная ОС.Ч.18-4 по ГОСТ 11125-84.

4.2.3 Лантан солянокислый 7-водный (хлорид лантана) по ТУ 6-09-4773-84, ч.

4.2.4 Кальций углекислый (карбонат кальция) по ГОСТ 4530-76, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.5 Магний оксид по ГОСТ 4526-75, ч.д.а. (при отсутствии ГСО).

4.2.6 Ацетилен растворенный марки «Б» по ГОСТ 5457-75 (с изменениями № 1, № 2 и № 3), с объемной долей ацетилена не менее 99,1%.

4.2.7 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.8 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

4.2.9 Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» и «белая лента» по ТУ 6-09-1678-86.

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

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации кальция и магния основано на измерении атомной абсорбции металла (далее - абсорбционности) в воздушно-ацетиленовом пламени горелки на резонансной спектральной линии кальция 422,6 нм или магния 285,2 нм, излучаемой соответствующей лампой с полым катодом. Измеряемая абсорбционность атомного пара металла пропорциональна его концентрации в анализируемом растворе.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации кальция и магния в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2-му и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Измерения на атомно-абсорбционном спектрофотометре следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица с высшим профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее полугода, прошедшие соответствующую подготовку для работы с электрооборудованием и горючими сжатыми газами, освоившие прибор и методику.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С.....20±5;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.)..... от 84,0 до 106,7 (от 630 до 800);
- влажность воздуха при температуре 25 °С, %, не более.....80;
- напряжение в сети, В.....220±10;
- частота переменного тока в сети питания, Гц.....50±1.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовых концентраций кальция и магния производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

9.1.1 Для определения общего содержания кальция и магния пробу консервируют добавлением соляной кислоты, разбавленной 1:1, из расчета 1 см³ на каждые 100 см³ воды и проверяют рН с помощью универсальной индикаторной бумаги. Если рН будет больше 3, добавляют по

РД 52.24.470–2014

каплям необходимое количество кислоты до достижения указанного значения рН.

Примечание – Допускается консервирование пробы азотной кислотой, если одновременно в пробе требуется выполнить измерение массовой концентрации других металлов.

Пробы помещают в плотно закрывающуюся полиэтиленовую или полипропиленовую посуду и хранят до анализа не более 3 мес.

Перед заполнением посуду два-три раза ополаскивают отбираемой водой. Объем пробы не менее 100 см³.

9.1.2 Для определения растворенных форм кальция и магния пробы фильтруют через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм. Допустимо использовать для фильтрования бумажные фильтры «синяя лента», промытые дистиллированной водой. Первые порции фильтрата (примерно 50 см³) отбрасывают. Фильтрат помещают в плотно закрывающуюся полиэтиленовую или полипропиленовую посуду. Перед заполнением посуду два-три раза ополаскивают отфильтрованной водой. Объем отбираемой пробы не менее 100 см³. Пробу консервируют соляной кислотой, разбавленной 1:1, согласно 9.1.1.

9.2 Приготовление растворов и реактивов

9.2.1 Раствор соляной кислоты 1:1

Смешивают 250 см³ соляной кислоты с 250 см³ дистиллированной воды, перемешивают. Раствор хранят в склянке с плотно закрывающейся пробкой до израсходования.

9.2.2 Раствор хлорида лантана с концентрацией 20 г/дм³ (7,4 г/дм³ по лантану)

Взвешивают 10 г хлорида лантана, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, прибавляют 9 см³ раствора соляной кислоты 1:1. Доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Раствор хранят в плотно закрытой склянке не более 3 мес.

9.3 Приготовление градуировочных растворов кальция и магния

9.3.1 Основной градуировочный раствор готовят из ГСО с массовой концентрацией кальция и магния 1,00 мг/см³.

Для приготовления основного градуировочного раствора вскрывают соответствующую ампулу ГСО (ГСО кальция берут 10 ампул, ГСО магния – 2 ампулы) и содержимое ампул переносят в сухие чистые стаканы вместимостью 50 см³. Отбирают 50,0 см³ образца кальция и 10,0 см³ образца магния с помощью чистых сухих пипеток с одной отметкой и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Массовая концентрация кальция в основном

градуировочном растворе составит $0,50 \text{ мг/см}^3$, магния - $0,10 \text{ мг/см}^3$ (если концентрация металлов в ГСО не равна точно $1,00 \text{ мг/см}^3$, рассчитывают массовую концентрацию металла в основном градуировочном растворе в соответствии с концентрацией конкретного образца). Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

9.3.3 Рабочий градуировочный раствор готовят из основного градуировочного раствора с массовой концентрацией кальция $0,50 \text{ мг/см}^3$, магния - $0,10 \text{ мг/см}^3$.

Для приготовления рабочего градуировочного раствора отмеряют пипеткой с одной отметкой $10,0 \text{ см}^3$ основного градуировочного раствора, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Массовая концентрация кальция в рабочем градуировочном растворе составит $0,050 \text{ мг/см}^3$, магния - $0,010 \text{ мг/см}^3$ (если концентрация металлов в ГСО не равна точно $1,00 \text{ мг/см}^3$, рассчитывают массовую концентрацию металла в рабочем градуировочном растворе в соответствии с концентрацией конкретного образца). Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 1 мес.

9.3.4 В случае отсутствия необходимого количества ГСО градуировочные растворы готовят из аттестованных растворов кальция и магния согласно приложению А.

9.4 Приготовление градуировочных образцов

Для приготовления градуировочных образцов отмеряют градуированными пипетками вместимостью 1 и 5 см^3 объемы основного и рабочего градуировочных растворов кальция и магния, как указано в таблице 3, переносят их в мерные колбы вместимостью 50 см^3 . Добавляют 10 см^3 раствора хлорида лантана, доводят до метки дистиллированной водой. Растворы тщательно перемешивают. Растворы готовят в день использования.

Массовые концентрации кальция и магния в градуировочных образцах приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Схема приготовления градуировочных образцов

Номер градуировочного образца	Объем градуировочного раствора, см^3		Концентрация в градуировочном образце, мг/дм^3	
	основного	рабочего		
			кальция	магния
1	-	-	0	0
2	-	0,25	0,25	0,05
3	-	0,50	0,50	0,10
4	-	1,00	1,00	0,20
5	-	2,50	2,50	0,50
6	-	5,00	5,00	1,00
7	1,0	-	10,00	2,00
8	2,0	-	20,00	4,00
9	3,0	-	30,00	6,00
10	4,0	-	40,00	8,00
11	5,0	-	50,00	10,00

9.5 Подготовка измерительного прибора

9.5.1 Атомно-абсорбционный спектрофотометр готовят к работе в соответствии с техническим описанием или руководством по эксплуатации.

Настраивают спектрофотометр на определение кальция и магния. Устанавливают в прибор соответствующую лампу с полым катодом, настраивают оптимальный режим работы лампы и ширину щели монохроматора, юстируют положение лампы с полым катодом по максимуму интенсивности излучения.

9.5.2 Зажигают воздушно-ацетиленовое пламя, как описано в руководстве по эксплуатации прибора.

9.6 Установление градуировочных зависимостей

Для установления градуировочных зависимостей при атомизации кальция и магния в пламени выполняют два измерения аналитического сигнала (абсорбционности) раствора холостого опыта (градуировочного образца № 1 по 9.4), результаты которых усредняют, если они отличаются друг от друга не более чем на 20 % по отношению к среднему значению. Далее выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала градуировочных образцов в порядке возрастания их концентраций.

Полученные результаты для каждого образца усредняют между собой, если расхождения между ними по отношению к среднему значению не превышают при измерении кальция 10 % для образцов № 2 и № 3, 6 % для образцов № 4 и № 5 и 5 % для образцов № 6 - № 11. При измерении магния расхождение не должно превышать 11 % для образцов № 2 и № 3, 8 % для образцов № 4 - № 11.

Средние значения аналитического сигнала используются для расчета градуировочных зависимостей по программе обработки данных спектрофотометра в координатах: массовая концентрация металла в мг/дм³ – величина аналитического сигнала в единицах абсорбционности.

Градуировочную зависимость устанавливают каждый раз при выполнении измерений кальция и магния в пробах воды.

Допускается устанавливать градуировочную зависимость в более узком диапазоне концентраций (но не менее чем по пяти градуировочным образцам), если концентрации кальция и магния в пробах воды, анализируемых в каждом конкретном случае, не выходят за пределы этого диапазона.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Выполнение измерений

10.1.1 В мерную колбу вместимостью 50 см³ отмеряют пипеткой с одной отметкой аликвоту пробы объемом 25 см³, прибавляют пипеткой 10 см³ раствора хлорида лантана, доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. С помощью распылителя вводят приготовленный раствор в воздушно-ацетиленовое пламя горелки в соответствии с руководством по эксплуатации прибора и проводят не менее двух измерений массовой концентрации кальция и магния.

10.1.2 Если измеренные концентрации кальция и магния в пробе окажутся равны или выше верхней границы диапазонов градуировочных зависимостей, указанных в таблице 2, повторяют измерение после разбавления пробы. Для этого пипеткой отбирают аликвоту пробы объемом от 1,0 до 20,0 см³, помещают ее в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 10 см³ раствора хлорида лантана, доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Далее выполняют измерения согласно 10.2.1. Аликвоту пробы для разбавления выбирают так, чтобы измеренная массовая концентрация кальция и магния в разбавленной пробе находилась в пределах концентраций, соответствующих градуировочным образцам № 8 и № 10.

10.1.3 Если анализируют нефилтрованную мутную пробу или в процессе хранения в пробе выпадает осадок, непосредственно перед анализом пробу центрифугируют или отфильтровывают осадок через бумажный фильтр «белая лента», предварительно промытый дистиллированной водой. Первые порции фильтрата отбрасывают (не менее 20 см³).

10.2 Мешающие влияния и их устранения

Абсорбционность кальция и магния в воздушно-ацетиленовом пламени уменьшает присутствие сопутствующих компонентов, таких как алюминий, титан, цинк, кремний, щелочные металлы, сульфаты и фосфаты. Выполнению измерений массовой концентрации кальция и магния также мешает высокая минерализация вод и присутствие взвешенных и коллоидных частиц.

Мешающие влияния сопутствующих компонентов устраняют введением в анализируемые растворы хлорида лантана.

Влияние минерализации можно устранить разбавлением проб дистиллированной водой.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных частиц устраняют фильтрованием или центрифугированием проб.

11 Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию кальция и магния в анализируемой пробе воды, X , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C_{\text{гр}} \cdot 50}{V_{\text{пр}}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{гр}}$ - массовая концентрация кальция и магния в анализируемой пробе, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³;

$V_{\text{пр}}$ - объем аликвоты пробы воды, отобранный для анализа, см³.

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерения массовой концентрации кальция и магния в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 (P = 0,95), \quad (2)$$

где \bar{X} - среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \sigma_r$); при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 13.2;

$\pm \Delta$ - границы характеристики погрешности измерения данной массовой концентрации кальция и магния, мг/дм³ (см. таблицу 2).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности, которые не должны содержать более 2-х значащих цифр.

12.2 Допустимо представлять результат в виде

$$\bar{X} \pm \Delta_{\text{л}} (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_{\text{л}} < \Delta, \quad (3)$$

где $\pm \Delta_{\text{л}}$ – границы характеристик погрешности результатов анализа, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/дм³.

12.3 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, внутрिलाбораторной прецизионности, погрешности).

13.1.2 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

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

13.2.2 Результат контрольной процедуры r_k , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$r_k = |X_1 - X_2|, \quad (4)$$

где X_1 , X_2 – результаты единичных измерений массовой концентрации кальция и магния в пробе, мг/дм³.

13.2.3 Предел повторяемости r_n , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$r_n = 2,77 \cdot \sigma_r, \quad (5)$$

где σ_r – показатель повторяемости, мг/дм³ (таблица 2).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_k \leq r_n. \quad (6)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (6) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным $3,6 \cdot \sigma_r$. В случае повторного превышения предела повторяемости, поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

13.3.1 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если величина массовой концентрации кальция и магния в рабочей пробе превышает 10 мг/дм^3 и 2 мг/дм^3 , соответственно. В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно 13.4. Для введения добавок используют ГСО или аттестованные растворы кальция и магния (см. приложение А).

13.3.2 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

13.3.3 Результат контрольной процедуры K_k , мг/дм^3 , рассчитывают по формуле

$$K_k = \bar{X}'' + (\eta - 1) \bar{X}' - \bar{X} - C, \quad (7)$$

где \bar{X}'' - среднее значение результата контрольного измерения массовой концентрации кальция или магния в пробе, разбавленной в η раз, с известной добавкой, мг/дм^3 ;

\bar{X}' - среднее значение результата контрольного измерения массовой концентрации кальция или магния в пробе, разбавленной в η раз, мг/дм^3 ;

\bar{X} - среднее значение результата измерения массовой концентрации кальция или магния в рабочей пробе, мг/дм^3 ;

C - величина добавки кальция или магния, мг/дм^3 .

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

$$K = \sqrt{\Delta_{\text{лХ}}^2 + (\eta - 1)^2 \cdot \Delta_{\text{лХ}'}^2 + \Delta_{\text{лХ}}^2}, \quad (8)$$

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

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{\text{лХ}}'' = 0,84 \cdot \Delta_{\text{Х}}''$; $\Delta_{\text{лХ}'} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{Х}'}$, и $\Delta_{\text{лХ}} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{Х}}$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

13.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_K| \leq K, \quad (9)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (9) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (9), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.4.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_{K_1} с нормативом контроля K_1 .

13.4.2 Результат контрольной процедуры K_{K_1} , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K_{K_1} = \bar{X}''' - \bar{X}' - C \quad (10)$$

где \bar{X}''' – результат контрольного измерения массовой концентрации кальция и магния в пробе с известной добавкой, мг/дм³.

13.4.3 Норматив контроля погрешности K_1 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K_1 = \sqrt{\Delta_{лХ'''}^2 + \Delta_{лХ}^2} \quad (11)$$

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лХ'''} = 0,84 \Delta_{Х''}$ и $\Delta_{лХ} = 0,84 \cdot \Delta_{Х}$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

13.4.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_{K_1}| \leq K_1, \quad (12)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (12) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (12), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R . При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2,77 \sigma_R. \quad (13)$$

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

14.3 Проверку приемлемости проводят при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Приложение А (рекомендуемое)

Методика

**приготовления аттестованных растворов АР-Са и АР-Мг для
для установления градуировочных характеристик приборов и
контроля точности результатов измерений кальция и магния
атомно-абсорбционным методом**

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов кальция АР-Са и магния АР-Мг, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений кальция и магния атомно-абсорбционным методом.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 - Метрологические характеристики аттестованных смесей

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора	
	АР-Са	АР-Мг
Аттестованное значение массовой концентрации, мг /см ³	1,00	1,00
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации (P=0,95), мг/см ³	±0,011	±0,021

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства

А.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета 0,1 мг.

А.3.2 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 2 шт., 200 см³ – 2 шт.

А.3.3 Цилиндры мерные исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 1 шт., 50 см³ – 1 шт.

А.3.4 Стаканы химические полипропиленовые вместимостью 100 см³
– 2 шт.

РД 52.24.470–2014

А.3.5 Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 диаметром 4 - 5 мм длиной 180-200 мм – 2 шт.

А.3.6 Чашки биологические с крышками низкие, ЧБН (Петри) исполнения 1 диаметром 40 мм по ГОСТ 25336-82 - 2 шт.

А.3.7 Воронки лабораторные, тип В по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм - 3 шт.

А.3.8 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

А.3.9 Шпатель.

А.3.10 Промывалка.

А.3.11 Печь муфельная любого типа.

А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

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

А.4.2 Магний оксид по ГОСТ 4526-75, ч.д.а. Основной компонент – MgO , массовая доля которого не менее 98 %, молекулярная масса – 40,30.

А.4.3 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч., разбавленная 1:1 (см. 9.1.1).

А.4.4 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

А.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

А.5.1 Приготовление основного раствора кальция

На весах высокого класса точности взвешивают в полипропиленовом стакане вместимостью 100 см^3 4,995 г карбоната кальция с точностью до четвертого знака после запятой. Навеску смачивают дистиллированной водой и добавляют постепенно 20 см^3 раствора соляной кислоты (1:1) при перемешивании. Накрывают стакан чистым часовым стеклом или чашкой Петри и оставляют стоять до растворения.

После растворения осторожно, по палочке, переносят раствор через воронку в мерную колбу вместимостью 200 см^3 . Три-четыре раза ополаскивают стакан и воронку дистиллированной водой и переносят смывы в ту же колбу. Доводят раствор в колбе дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию кальция $10,00 \text{ мг/см}^3$.

А.5.2 Приготовление аттестованного раствора кальция AP-Ca

Отмеряют $10,0 \text{ см}^3$ основного раствора кальция пипеткой с одной отметкой, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию кальция $1,00 \text{ мг/см}^3$.

А.5.3 Приготовление основного раствора магния

На весах высокого класса точности взвешивают в полипропиленовом стакане вместимостью 100 см³ 3,317 г MgO, предварительно прокаленного в муфельной печи при 500 °С в течение 3 ч и охлажденного в эксикаторе. Навеску смачивают дистиллированной водой и добавляют 35 см³ соляной кислоты (1:1) при перемешивании. Оставляют смесь стоять до растворения, накрыв часовым стеклом или чашкой Петри.

После растворения осторожно, по палочке, переносят раствор через воронку в мерную колбу вместимостью 200 см³. Три-четыре раза ополаскивают стакан и воронку дистиллированной водой и переносят смывы в ту же колбу. Доводят раствор в колбе дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию магния 10,00 мг/см³.

А.5.4 Приготовление аттестованного раствора магния AP-Mg

Отмеряют 10,0 см³ основного раствора магния пипеткой с одной отметкой, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию магния 1,00 мг/см³.

А.6 Расчет метрологических характеристик основных растворов

А.6.1 Расчет метрологических характеристик основного раствора кальция

Значение массовой концентрации кальция C_{Ca} , мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_{Ca} = \frac{m \cdot 40,08 \cdot 1000}{V \cdot 100,09}, \quad (A.1)$$

где m – масса навески карбоната кальция, г;

V – вместимость мерной колбы, см³;

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

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации кальция Δ_{Ca} , мг/см³, проводят по формуле

$$\Delta_{Ca} = C_{Ca} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (A.2)$$

где Δ_{μ} – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества (карбоната кальция) в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

РД 52.24.470–2014

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см³.

Погрешность установления массовой концентрации кальция в основном растворе равна

$$\Delta_{Ca} = 10,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{4,995}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{200}\right)^2} = 0,101 \text{ мг/см}^3.$$

А.6.2 Расчет метрологических характеристик основного раствора магния

Значение массовой концентрации магния C_{Mg} , мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_{Mg} = \frac{m_1 \cdot 24,30 \cdot 1000}{V \cdot 40,30}, \quad (\text{A.3})$$

где m_1 – масса навески оксида магния, г;

V – вместимость мерной колбы, см³;

24,30 и 40,30 – масса моля магния и оксида магния, соответственно, г/моль.

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации магния Δ_{Mg} , мг/см³, проводят по формуле

$$\Delta_{Mg} = C_{Mg} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu_1}}{\mu_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{m_1}}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{A.4})$$

где Δ_{μ_1} – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества (оксида магния) в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ_1 – массовая доля основного вещества в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_{m_1} – предельная возможная погрешность взвешивания, г.

Погрешность установления массовой концентрации магния в основном растворе равна

$$\Delta_{Mg} = 10,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{2,0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{3,317}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{200}\right)^2} = 0,201 \text{ мг/см}^3.$$

А.6.3 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов AP-Ca и AP-Mg.

Аттестованные значения массовой концентрации кальция AP-Ca, мг/см³ и магния AP-Mg, мг/см³ рассчитывают по формуле

$$C_{AP-Ca (Mg)} = \frac{C_{Ca (Mg)} \cdot V_{Ca (Mg)}}{V_1}, \quad (A.5)$$

где $C_{Ca (Mg)}$ – массовая концентрация кальция или магния, мг/см³;

$V_{Ca (Mg)}$ – объем раствора кальция или магния, отбираемый пипеткой, см³;

V_1 – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет погрешности установления величины массовой концентрации кальция в аттестованном растворе AP-Ca Δ_{AP-Ca} , мг/см³ и магния в аттестованном растворе AP-Mg Δ_{AP-Mg} , мг/см³ проводят по формуле

$$\Delta_{AP-Ca (Mg)} = C_{AP-Ca (Mg)} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{Ca (Mg)}}{M_{Ca (Mg)}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_{Ca (Mg)}}}{V_{Ca (Mg)}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2}, \quad (A.6)$$

где $C_{AP-Ca(Mg)}$ – приписанное соответствующему аттестованному раствору значение величины массовой концентрации кальция или магния, мг/см³;

$\Delta_{Ca(Mg)}$ – погрешность установления массовой концентрации кальция или магния в основном растворе, мг/см³;

$\Delta_{V_{Ca (Mg)}}$ – предельное значение возможного отклонения объема $V_{Ca(Mg)}$ от номинального значения, см³;

Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см³.

Погрешность установления величины массовой концентрации кальция в аттестованном растворе AP-Ca равна

$$\Delta_{AP-Ca} = 1,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,101}{10,00}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,0110 \text{ мг/см}^3$$

Погрешность установления величины массовой концентрации магния в аттестованном растворе AP-Mg равна

$$\Delta_{AP-Mg} = 1,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,201}{10,00}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,0206 \text{ мг/см}^3.$$

А.7 Требования безопасности

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

А.8 Требования к квалификации исполнителей

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

А.9 Требования к маркировке

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

А.10 Условия хранения

Основной раствор кальция хранят в плотно закрытой склянке в течение года.

Основной раствор магния хранят в плотно закрытой склянке не более 6 мес.

Аттестованные растворы кальция и магния хранят в плотно закрытых склянках не более 3 мес.

Лист регистрации изменений

Но- мер изме- нения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	изме- нен- ной	заме- нен- ной	новой	анну- ли- рован- ной			вне- сения изме- нения	вве- дения изме- нения

**Федеральная служба по гидрометеорологии
и мониторингу окружающей среды**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (8632) 22-44-70
Телефон (8632) 22-66-68
E-mail ghi@aanet.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений № 470.01.00175–2013

Методика измерений массовой концентрации кальция и магния в водах пламенным атомно-абсорбционным методом разработанная федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт», пр. Стачки, 198, г.Ростов-на-Дону, 344090

и регламентированная РД 52.24.470-2014 Массовая концентрация кальция и магния в водах. Методика измерений пламенным атомно-абсорбционным методом (26 с.),

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P=0,95$

Металл	Диапазон измерений массовой концентрации металла 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) $\pm\Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
Кальций	От 0,5 до 100,0 включ.	$0,01+0,017 \cdot X$	$0,01+0,024 \cdot X$	$0,01+0,022 \cdot X$	$0,02+0,051 \cdot X$
Магний	От 0,1 до 0,2 включ.	$0,039 \cdot X$	$0,058 \cdot X$	$0,039 \cdot X$	$0,12 \cdot X$
	Св. 0,20 до 2,0 включ.	$0,028 \cdot X$	$0,042 \cdot X$	$0,026 \cdot X$	$0,086 \cdot X$
	Св. 2,0 до 20,0 включ.	$0,018 \cdot X$	$0,035 \cdot X$	$0,026 \cdot X$	$0,073 \cdot X$

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности $P=0,95$

Металл	Диапазон измерений массовой концентрации металла X , мг/дм ³	Предел повторяемости r_p , мг/дм ³	Предел воспроизводимости R , мг/дм ³
Кальций	От 0,5 до 100,0 включ.	$0,03+0,047 \cdot X$	$0,03+0,066 \cdot X$
Магний	От 0,1 до 0,2 включ.	$0,11 \cdot X$	$0,16 \cdot X$
	Св. 0,2 до 2,0 включ.	$0,078 \cdot X$	$0,12 \cdot X$
	Св. 2,0 до 20,0 включ.	$0,050 \cdot X$	$0,097 \cdot X$

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

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

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.470-2014.

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

Дата выдачи свидетельства 31.07.2013.

Директор



А.М. Никаноров

Главный метролог

А.А. Назарова