

---

**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

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

---

**РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ**

**РД  
52.24.391-  
2008**

---

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НАТРИЯ И КАЛИЯ  
В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ  
ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Ростов-на-Дону  
2008

## Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением «Гидрохимический институт» Росгидромета

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

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА и ГУ «НПО «Тайфун» Росгидромета

4 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Заместителем Руководителя Росгидромета 04.06 2008 г.

5 АТТЕСТОВАН ГУ «Гидрохимический институт» свидетельством об аттестации №.43.24-2007 от 17.12.2007.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.391-2008 от 30.06.2008 г.

7 ВЗАМЕН РД 52.24.391-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации натрия и калия в поверхностных водах суши пламенно-фотометрическим методом».

## Содержание

1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки .....	1
3 Приписанные характеристики погрешности измерений.....	2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы .....	3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства.....	3
4.2 Реактивы и материалы.....	4
5 Метод измерений .....	5
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды.....	5
7 Требования к квалификации операторов.....	6
8 Условия выполнения измерений.....	6
9 Отбор и хранение проб.....	6
10 Подготовка к выполнению измерений .....	7
10.1 Приготовление буферного раствора .....	7
10.2 Приготовление градуировочных растворов.....	7
10.3 Подготовка измерительного прибора.....	8
10.4 Установление градуировочных зависимостей.....	8
11 Выполнение измерений.....	9
12 Устранение мешающих влияний .....	9
13 Вычисление и оформления результатов измерений .....	9
14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории.....	11
14.1 Общие положения.....	11
14.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости.....	11
14.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб .....	12
14.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок .....	13
15 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости.....	14
Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованного раствора натрия AP-Na.....	15
Приложение Б (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованного раствора калия AP-K.....	18

## Введение

Натрий и калий относятся к главным компонентам химического состава природных вод. Натрий по распространённости среди катионов стоит на первом месте, составляя больше половины их общего содержания.

Основными источниками поступления этих металлов в поверхностные воды суши являются изверженные, осадочные породы и самородные растворимые хлориды, сульфаты и карбонаты. Кроме того, натрий и калий поступают в природные воды с хозяйственно-бытовыми и промышленными сточными водами и с водами, сбрасываемыми с орошаемых полей. Источником поступления натрия также могут быть засоленные почвы, из которых он вымывается атмосферными осадками. Большое значение имеют и биологические процессы, протекающие на водосборе, в результате которых образуются растворимые соединения натрия и калия.

Калий также относится к числу биогенных элементов, необходимых для развития водной растительности.

Натрий обладает высокой миграционной способностью, что обусловлено хорошей растворимостью его соединений в воде, слабо выраженной способностью к сорбции взвесьями и донными отложениями. Миграционная способность калия ниже, однако благодаря низкой концентрации калия, и натрий и калий в поверхностных водах суши мигрируют преимущественно в растворённом состоянии в виде ионов.

Концентрация натрия в речных водах колеблется от первых единиц до сотен миллиграммов в кубическом дециметре, концентрация калия – от десятых долей до первых сотен миллиграммов в кубическом дециметре в зависимости от физико-географических условий, геологических особенностей бассейнов водных объектов и интенсивности антропогенного воздействия на него. Обычно в поверхностных водах суши концентрация натрия не превышает  $300 \text{ мг/дм}^3$ , но в некоторых случаях может достигать нескольких граммов в кубическом дециметре (например, в соленых озерах, небольших реках засушливых регионов с преимущественно подземным питанием). В большинстве поверхностных вод суши содержание калия не превышает  $20 \text{ мг/дм}^3$ .

В подземных водах концентрация этих металлов колеблется в более широких пределах - от миллиграммов до граммов и десятков граммов в кубическом дециметре. Это определяется составом водовмещающих пород, глубиной залегания подземных вод и другими условиями.

Внутригодовые изменения концентрации натрия и калия в поверхностных водах суши связаны, в основном, с гидрологическим режимом водных объектов.

Содержание натрия и калия в воде нормируется в зависимости от характера использования водного объекта. Предельно допустимая концентрация (ПДК) натрия для водных объектов хозяйственно-питьевого назначения составляет  $200 \text{ мг/дм}^3$ , рыбохозяйственного -  $120 \text{ мг/дм}^3$ . Содержание калия в воде нормируется только в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения. ПДК калия при минерализации менее  $100 \text{ мг/дм}^3$  составляет  $10 \text{ мг/дм}^3$ , при более высокой минерализации -  $50 \text{ мг/дм}^3$ .

## РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

---

# МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НАТРИЯ И КАЛИЯ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

---

Дата введения 2008-07-20

### 1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации натрия и калия в пробах природных и очищенных сточных вод (далее – МВИ) в диапазоне от 1,0 до 50,0 мг/дм<sup>3</sup> включ. пламенно-фотометрическим методом.

1.2. При анализе проб воды с массовой концентрацией натрия и калия, превышающей 50,0 мг/дм<sup>3</sup>, допускается выполнение измерений после разбавления пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация натрия и калия в разбавленной пробе находилась в пределах диапазона измеряемых концентраций, указанного в 1.1.

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

### 2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

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

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, А.4, Б.3, Б.4.

### 3 Приписанные характеристики погрешности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых МВИ условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

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

Элемент	Диапазон измерений массовой концентрации $X$ , $\text{мг/дм}^3$	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_p$ , $\text{мг/дм}^3$	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R$ , $\text{мг/дм}^3$	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$ , $\text{мг/дм}^3$	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$ , $\text{мг/дм}^3$
Na	От 1,0 до 50,0 включ.	$0,03 + 0,012 \cdot X$	$0,05 + 0,024 \cdot X$	$0,02 + 0,024 \cdot X$	$0,10 + 0,048 \cdot X$
K	От 1,0 до 50,0 включ.	$0,01 + 0,015 \cdot X$	$0,02 + 0,030 \cdot X$	$0,02 + 0,030 \cdot X$	$0,04 + 0,066 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией натрия и калия свыше  $50,0 \text{ мг/дм}^3$  после соответствующего разбавле-

ния погрешность измерения массовой концентрации хлоридов в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta=(\pm\Delta_1)\cdot\eta; \quad (1)$$

где  $\pm\Delta_1$  - показатель точности измерения массовой концентрации хлоридов в разбавленной пробе, рассчитанный по уравнению таблицы 1;

$\eta$  - степень разбавления.

Пределы обнаружения натрия и калия пламенно-фотометрическим методом равны соответственно 0,5 и 0,3 мг/дм<sup>3</sup>.

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 МВИ в конкретной лаборатории.

#### **4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы**

##### **4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства**

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

4.1.1 Пламенный фотометр любого типа или атомно-абсорбционный спектрометр с пламенной атомизацией проб (например: ПФМ, ПАЖ-1, С-115 или Квант - 2А).

4.1.2 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

4.1.3 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

4.1.4 Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов натрия ГСО 7775-2000 (далее - ГСО).

4.1.5 Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов калия ГСО 7474-98 (далее - ГСО).

4.1.6 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см<sup>3</sup> – 20 шт., 50 см<sup>3</sup> – 10 шт., 500 см<sup>3</sup> – 3 шт.



4.1.7 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью:  $1\text{ см}^3$  – 1 шт.,  $2\text{ см}^3$  – 2 шт.,  $5\text{ см}^3$  – 3 шт.

4.1.8 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью:  $5\text{ см}^3$  – 2 шт.,  $10\text{ см}^3$  – 1 шт.

4.1.9 Пробирки градуированные с притертыми пробками 2-го класса точности исполнения 1,2 по ГОСТ1770-74 вместимостью  $10\text{ см}^3$  - 2 шт.

4.1.10 Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью:  $50\text{ см}^3$  – 20 шт.,  $250\text{ см}^3$  – 1 шт.

4.1.11 Стаканчики для взвешивания (бюкс) СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 -2

4.1.12 Воронки лабораторные, тип В по ГОСТ 25336-82, диаметром 56 мм – 2 шт.

4.1.13 Чашки выпарительные № 2 по ГОСТ 9147-80 - 2 шт.

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

4.1.15 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25;  $0,5\text{ дм}^3$ .

4.1.16 Слянки темного стекла с плотно закрывающимися пробками для хранения растворов вместимостью 0,1 и  $0,5\text{ дм}^3$ .

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

4.1.18 Компрессор воздушный любого типа, обеспечивающий расход воздуха до  $20\text{ дм}^3/\text{мин}$ .

4.1.19 Шкаф сушильный общелабораторного назначения с диапазоном температур от 0 до  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .

4.1.20 Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

Примечание - Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

## 4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234-77, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.3 Цезий хлористый (хлорид цезия) по ТУ 6-09-4066-79, х.ч. или литий хлористый, 3х-водный (хлорид лития) по ГОСТ 10562-76, ч.д.а.

4.2.4 Алюминий азотнокислый, 9-водный (нитрат алюминия) по ГОСТ 3757-75, ч.д.а.

4.2.5 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.6 Смесь газовая пропана и бутана в баллонах.

4.2.7 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

4.2.8 Фильтровальная бумага по ГОСТ 12026-76.

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

## **5 Метод измерений**

Выполнение измерений основано на способности атомов натрия и калия возбуждаться в пламени и при переходе в нормальное состояние излучать свет определенных длин волн. В общем излучении пробы выделяют характеристическую для каждого металла спектральную линию (длина волны равна 589 нм для натрия и 766,5 нм для калия). Ее интенсивность, пропорциональная содержанию определяемого металла, регистрируется как аналитический сигнал.

Массовую концентрацию натрия и калия в пробе находят по градуировочным зависимостям величин интенсивности излучения металлов от их концентрации в растворе.

## **6 Требования безопасности, охраны окружающей среды**

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации натрия и калия 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 к 3-му и 4-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

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

6.4 Оператор, выполняющий измерения, должен знать правила безопасности при работе с электрооборудованием и сжатыми газами.

6.5 Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

6.6 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

## **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 сжатыми газами, освоившие МВИ.

## **8 Условия выполнения измерений**

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

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

## **9 Отбор и хранение проб**

Отбор проб для выполнения измерений массовых концентраций натрия и калия 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. Пробы помещают в плотно закрывающуюся полиэтиленовую или полипропиленовую посуду. Мутные пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в дистиллированной воде, или бумажный фильтр «синяя лента». Первые порции фильтрата отбрасывают. Объем отбираемой пробы не менее 100 см<sup>3</sup>.

## 10 Подготовка к выполнению измерений

### 10.1 Приготовление буферного раствора

Для приготовления буферного раствора с молярной концентрацией 0,67 моль/дм<sup>3</sup> нитрата алюминия и 0,03 моль/дм<sup>3</sup> хлорида цезия или лития, в химическом стакане вместимостью 250 см<sup>3</sup> взвешивают 125 г нитрата алюминия, добавляют к нему 2,5 г хлорида цезия или 0,64 г хлорида лития и растворяют в дистиллированной воде. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают.

Буферный раствор хранят в полиэтиленовой или полипропиленовой посуде с плотно закрывающейся пробкой не более 6 месяцев.

### 10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией натрия (калия) 1,00 мг/см<sup>3</sup>. Вскрывают по 2-3 ампулы каждого ГСО и их содержимое переносят в сухие чистые градуированные пробирки вместимостью 10 см<sup>3</sup> с притертыми пробками.

10.2.2 Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией натрия (калия) 0,10 мг/см<sup>3</sup> отбирают 5,0 см<sup>3</sup> раствора ГСО с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см<sup>3</sup> и переносят его в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>. Доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор натрия хранят в полиэтиленовой или полипропиленовой посуде, раствор калия в склянке темного стекла с плотно закрывающейся пробкой в холодильнике не более месяца.

В качестве градуировочного раствора с концентрацией 1,00 мг/см<sup>3</sup> используют непосредственно раствор ГСО.

10.2.3 Если массовая концентрация натрия (калия) в ГСО не равна точно 1,00 мг/см<sup>3</sup>, рассчитывают массовую концентрацию натрия (калия) в полученных градуировочных растворах в соответствии с концентрацией ГСО.

10.2.4 При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованные растворы натрия (калия), приготовленные из хлорида натрия или калия. Методика приготовления аттестованных растворов приведена в приложениях А и Б.

### 10.3 Подготовка измерительного прибора

Пламенный фотометр или атомно-абсорбционный спектрофотометр (для выполнения измерений по эмиссионному методу с выключенным источником излучения) готовят к работе в соответствии с руководством по их эксплуатации.

### 10.4 Установление градуировочных зависимостей

10.4.1 Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> градуированными пипетками вместимостью 5 см<sup>3</sup> последовательно вносят 0,0; 0,5; 2,5 и 5,0 см<sup>3</sup> градуировочного раствора натрия (калия) с массовой концентрацией 0,10 мг/см<sup>3</sup> и 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 см<sup>3</sup> градуировочного раствора натрия (калия) с массовой концентрацией 1,00 мг/см<sup>3</sup>. Затем в каждую колбу приливают по 5 см<sup>3</sup> буферного раствора градуированной пипеткой вместимостью 5 см<sup>3</sup>. Объемы растворов доводят до меток на колбах дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Массовая концентрация натрия (калия) в градуировочных образцов составит соответственно 0,0; 1,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 и 50,0 мг/дм<sup>3</sup>. Образцы используют в день приготовления.

Допускается приготовление градуировочных образцов, содержащих одновременно ионы натрия и калия.

10.4.2 Переносят 25-30 см<sup>3</sup> каждого из градуировочных образцов в стаканы вместимостью 50 см<sup>3</sup>, последовательно распыляют их в пламени горелки фотометра в соответствии с руководством по его эксплуатации и записывают показания прибора. Повторяют измерение и значения аналитического сигнала для каждой концентрации усредняют, если расхождение между ними не превышает 3 % для натрия и 5 % для калия. В противном случае следует вновь повторить измерение.

Градуировочные зависимости рассчитывают методом наименьших квадратов в координатах: по оси абсцисс - массовая концентрация натрия (калия), мг/дм<sup>3</sup>, по оси ординат - средняя величина аналитического сигнала, или используют градуировочные зависимости, полученные при помощи программного обеспечения прибора.

Градуировочные зависимости устанавливают перед каждой серией измерений массовой концентрации натрия и калия в пробах воды, а также при изменении условий эксплуатации прибора или его замене.

## 11 Выполнение измерений

В две мерные колбы вместимостью 25 см<sup>3</sup> вносят по 2,5 см<sup>3</sup> буферного раствора и доводят объемы растворов в колбах до метки водой анализируемых проб. Переносят пробы в стаканы вместимостью 50 см<sup>3</sup>, распыляют их в пламени горелки фотометра в соответствии с руководством по его эксплуатации и измеряют величину аналитического сигнала каждого металла при соответствующей длине волны (589 нм для натрия и 766,5 нм для калия). Повторяют измерение и значения аналитического сигнала усредняют, если расхождение между ними не превышает 3 % при определении натрия и 5 % при определении калия по отношению к средней величине сигнала. В противном случае измерение повторяют.

Если величина аналитического сигнала пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, повторяют измерение с меньшей аликвотой анализируемой воды. Для этого в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup> вносят 2,5 см<sup>3</sup> буферного раствора, аликвоту анализируемой воды (1-10 см<sup>3</sup>) и доводят до метки дистиллированной водой.

## 12 Устранение мешающих влияний

Выполнению измерений мешает присутствие в пробах кальция при массовой концентрации более 50 мг/дм<sup>3</sup>, а также взвешенных и коллоидных веществ.

Для устранения мешающего влияния кальция измерения проводят в присутствии специального буферного раствора (нитрата алюминия и хлорида цезия или лития).

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют фильтрованием пробы.

## 13 Вычисление и оформление результатов измерений

13.1 Массовую концентрацию натрия (калия)  $X$ , мг/дм<sup>3</sup>, в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X = 1,11 \cdot C_r, \quad (2)$$

где  $C_r$  - массовая концентрация натрия (калия), найденная по градуировочной зависимости, мг/дм<sup>3</sup>;

1,11 - коэффициент, учитывающий разбавление пробы буферным раствором.

Если для анализа брали меньшую аликвоту пробы воды, массовую концентрацию натрия (калия) в анализируемой пробе рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C_r \cdot 25}{V} \quad (3)$$

где  $C_r$  - массовая концентрация натрия (калия), найденная по градуировочной зависимости, мг/дм<sup>3</sup>;

$V$  - объем аликвоты анализируемой пробы воды, см<sup>3</sup>.

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

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (4)$$

где  $\bar{X}$  - среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости  $r_n$  ( $2,771 \cdot \sigma_r$ ). При превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 14.2.

$\pm \Delta$  - границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации натрия (калия) (таблица 1).

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

13.3 Допустимо представлять результат в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta_n \quad P=0,95, \text{ при условии } \Delta_n < \Delta, \quad (5)$$

где  $\pm \Delta_n$  - границы характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений.

13.4 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

## **14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории**

### **14.1 Общие положения**

14.1.1 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, погрешности).

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

### **14.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости**

14.2.1 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 11.

14.2.2 Результат контрольной процедуры  $r_k$ , мг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$r_k = |X_1 - X_2|, \quad (6)$$

где  $X_1$ ,  $X_2$  – результаты единичных измерений массовой концентрации натрия (калия) в пробе, мг/дм<sup>3</sup>.

14.2.3 Предел повторяемости  $r_n$ , мг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$r_n = 2,77 \cdot \sigma_r, \quad (7)$$

14.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию



$$r_k \leq r_n \cdot \quad (8)$$

14.2.5 При несоблюдении условия (8) 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 разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

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

14.3.1 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если массовая концентрация натрия (калия) в рабочей пробе составляет  $5,0 \text{ мг/дм}^3$  и более. В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно 14.4. Для введения добавок используют ГСО или аттестованный раствор натрия (калия).

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

14.3.3 Результат контрольной процедуры  $K_k$ ,  $\text{мг/дм}^3$ , рассчитывают по формуле

$$K_k = \bar{X}'' + (\eta - 1) \cdot \bar{X}' - \bar{X} - C, \quad (9)$$

где  $\bar{X}''$  - среднее арифметическое результатов контрольных измерений массовой концентрации натрия (калия) в пробе, разбавленной в  $\eta$  раз, с известной добавкой,  $\text{мг/дм}^3$ ;

$\bar{X}'$  - среднее арифметическое результатов контрольных измерений массовой концентрации натрия (калия) в пробе, разбавленной в  $\eta$  раз,  $\text{мг/дм}^3$ ;

$\bar{X}$  - среднее арифметическое результатов контрольных измерений массовой концентрации натрия (калия) в рабочей пробе,  $\text{мг/дм}^3$ ;

$C$  - концентрация добавки,  $\text{мг/дм}^3$ .

14.3.4 Норматив контроля  $K$ , мг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$K_1 = \sqrt{\Delta_{\text{лХ}}^2 + (\eta - 1)^2 \cdot \Delta_{\text{лХ}}^2 + \Delta_{\text{лХ}}^2}, \quad (10)$$

где  $\Delta_{\text{лХ}}$ ,  $\Delta_{\text{лХ}}$ , и  $\Delta_{\text{лХ}}$  – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации натрия (калия) в разбавленной пробе с добавкой, разбавленной пробе и в рабочей пробе соответственно, мг/дм<sup>3</sup>.

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

14.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_{\text{к}}| \leq K_1, \quad (11)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

#### 14.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

14.4.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры  $K_{\text{к}}$  с нормативом контроля  $K$ .

14.4.2 Результат контрольной процедуры  $K_{\text{к}}$ , мг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$K_{\text{к}} = \bar{X}^m - \bar{X} - C \quad (12)$$

где  $\bar{X}''$  – среднее арифметическое результатов контрольных измерений массовой концентрации натрия (калия) в пробе с известной добавкой, мг/дм<sup>3</sup>.

14.4.3 Норматив контроля погрешности  $K$ , мг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$K_2 = \sqrt{\Delta_{лХ}^2 + \Delta_{лХ}^2}, \quad (13)$$

где  $\Delta_{лХ}$  – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и соответствующие массовой концентрации натрия (калия) в пробе с известной добавкой, мг/дм<sup>3</sup>.

14.4.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_{к2}| \leq K_2, \quad (14)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (14) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

## 15 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

15.1 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

$$R = 2,77 \cdot \sigma_R. \quad (15)$$

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

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

## Приложение А (рекомендуемое)

### Методика приготовления аттестованного раствора натрия АР-Na

#### А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора натрия, предназначенного для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации натрия в природных и очищенных сточных водах пламенно-фотометрическим методом.

#### А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованного раствора приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 - Метрологические характеристики аттестованного раствора натрия

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора
	АР-Na
Аттестованное значение массовой концентрации натрия, мг/см <sup>3</sup>	1,00
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации натрия (P=0,95), мг/см <sup>3</sup>	±0,0013

#### А. 3 Средства измерений, вспомогательные устройства

А.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

А.3.2 Колба мерная 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью 500 см<sup>3</sup> - 1 шт.

А.3.3 Стаканчик для взвешивания (бюкс) по ГОСТ 25336-82 СВ-24/12 – 1 шт.

А.3.4 Воронка лабораторная, тип В, ГОСТ 25336-82, диаметром 56 мм - 1 шт.

А.3.5 Чашка выпарительная № 2, ГОСТ 9147-80 – 1 шт.

А.3.6 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82

А.3.7 Шкаф сушильный общелабораторного назначения с диапазоном температур от 0 до 300 °С.

#### **А. 4 Исходные компоненты аттестованного раствора**

А.4.1 Натрий хлористый (хлорид натрия), ГОСТ 4233-77, х.ч.. Основное вещество NaCl, массовая доля которого не менее 99,9 %, молярная масса – 58,44 г/моль.

А.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

#### **А. 5 Процедура приготовления аттестованного раствора AP-Na**

На весах высокого класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 1,2710 г хлорида натрия, предварительно высушенного при температуре  $260 \pm 5$  °С до постоянной массы. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки на колбе и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию натрия 1,00 мг/см<sup>3</sup>.

#### **А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP-Na**

Аттестованное значение массовой концентрации натрия  $C$ , мг/см<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot 22,99 \cdot 1000}{V \cdot 58,44}, \quad (\text{A.1})$$

где  $m$  – масса навески хлорида натрия, г;

$V$  – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>;

22,99 и 58,44 – масса моля иона натрия и хлорида натрия, соответственно, г/моль.

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации натрия  $\Delta$ , мг/см<sup>3</sup>, в растворе AP-Na проводится по формуле

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

где  $\Delta_{\mu}$  – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приспанного значения  $\mu$ , %;

$\mu$  – массовая доля основного вещества в реактиве, приспанная реактиву квалификации х.ч., %;

$\Delta_m$  – предельно возможная погрешность взвешивания, г;

$\Delta_V$  – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см<sup>3</sup>.

Погрешность установления массовой концентрации натрия в растворе AP-Na равна

$$\Delta = 1,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0004}{1,2710}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2} = 0,0013 \text{ мг/см}^3.$$

### **А.7 Требования безопасности**

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

### **А.8 Требования к квалификации исполнителей**

Аттестованный раствор 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 флакон с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения аттестованного раствора, величины массовой концентрации натрия в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

### **А.10 Условия хранения**

Аттестованный раствор AP-Na хранят в плотно закрытом полиэтиленовом или полипропиленовом флаконе не более 3 мес.

**Приложение Б**  
(рекомендуемое)

**Методика**  
**приготовления аттестованного раствора калия АР-К**

**Б.1 Назначение и область применения**

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора калия, предназначенного для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации калия в природных и очищенных сточных водах пламенно-фотометрическим методом.

**Б.2 Метрологические характеристики**

Метрологические характеристики аттестованного раствора приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1 - Метрологические характеристики аттестованного раствора калия

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора
	АР-К
Аттестованное значение массовой концентрации калия, мг/см <sup>3</sup>	1,00
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации калия (P=0,95), мг/см <sup>3</sup>	±0,0022

**Б. 3 Средства измерений, вспомогательные устройства**

Б.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Б.3.2 Колба мерная 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью 500 см<sup>3</sup> - 1 шт.

Б.3.3 Стаканчик для взвешивания (бюкс) по ГОСТ 25336-82 СВ-24/12 – 1 шт.

Б.3.4 Воронка лабораторная, тип В, ГОСТ 25336-82, диаметром 56 мм - 1 шт.

Б.3.5 Чашка выпарительная № 2 по ГОСТ 9147-80 - 1 шт.

Б.3.6 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

Б.3.9 Шкаф сушильный общелабораторного назначения с диапазоном температур от 0 до 300 °С.

#### **Б. 4 Исходные компоненты аттестованного раствора**

Б.4.1 Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234-77, х.ч. Основное вещество КСl, массовая доля которого не менее 99,8 %, молярная масса – 74,55 г/моль.

Б.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

#### **Б. 5 Процедура приготовления аттестованного раствора АР-К**

На весах высокого класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,9535 г хлорида калия, предварительно высушенного при температуре  $105 \pm 5$  °С до постоянной массы. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки на колбе и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию калия 1,00 мг/см<sup>3</sup>.

#### **Б.6 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР-К**

Аттестованное значение массовой концентрации калия  $C$ , мг/см<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot 39,10 \cdot 1000}{V \cdot 74,55}, \quad (\text{Б.1})$$

где  $m$  – масса навески хлорида калия, г;

$V$  – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>;

39,10 и 74,55 – масса моля иона калия и хлорида калия, соответственно, г/моль.

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой  $\Delta$ , мг/см<sup>3</sup>, концентрации калия в растворе АР-К проводится по формуле



$$\Delta = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Б.2})$$

где  $\Delta_{\mu}$  – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приспанного значения  $\mu$ , %;

$\mu$  – массовая доля основного вещества в реактиве, приспанная реактиву квалификации х.ч., %;

$\Delta_m$  – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

$\Delta_V$  – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см<sup>3</sup>.

Погрешность установления массовой концентрации калия в растворе АР-К равна

$$\Delta = 1,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,9535}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2} = 0,0022 \text{ мг/см}^3.$$

### **Б.7 Требования безопасности**

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

### **Б.8 Требования к квалификации исполнителей**

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

### **Б.9 Требования к маркировке**

На склянку с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения аттестованного раствора, величины массовой концентрации калия в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

### **Б.10 Условия хранения**

Аттестованный раствор АР-К хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла не более 1 мес.

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](mailto:ghi@aaanet.ru)

---

**СВИДЕТЕЛЬСТВО**

об аттестации методики выполнения измерений № 43.24-2007

Методика выполнения измерений массовой концентрации натрия и калия в водах пламенно-фотометрическим методом,

разработанная Государственным учреждением Гидрохимический институт

и регламентированная РД 52.24.391-2008. Массовая концентрация марганца в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с формальдоксимом,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

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

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

Элемент	Диапазон измерений массовой концентрации $X$ , мг/дм <sup>3</sup>	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_r$ , мг/дм <sup>3</sup>	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R$ , мг/дм <sup>3</sup>	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$ , мг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$ , мг/дм <sup>3</sup>
Na	От 1,0 до 50,0 включ.	$0,03 + 0,012 \cdot X$	$0,05 + 0,024 \cdot X$	$0,02 + 0,024 \cdot X$	$0,10 + 0,048 \cdot X$
K	От 1,0 до 50,0 включ.	$0,01 + 0,015 \cdot X$	$0,02 + 0,030 \cdot X$	$0,02 + 0,030 \cdot X$	$0,04 + 0,066 \cdot X$

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

Элемент	Диапазон измерений массовой концентрации $X$ , мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) $r$ , мг/дм <sup>3</sup>	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) $R$ , мг/дм <sup>3</sup>
Na	От 1,0 до 50,0 включ.	$0,08 + 0,033 \cdot X$	$0,14 + 0,066 \cdot X$
K	От 1,0 до 50,0 включ.	$0,03 + 0,041 \cdot X$	$0,06 + 0,083 \cdot X$

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

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

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.391-2008.

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

Дата выдачи 17 декабря 2007 г.



А.М. Никаноров

А.А. Назарова