ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ



УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГБУ «ФЦАО»

В.Ч.Юранец

"26" января 2018 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ОБЩЕГО ХЛОРА В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНДФ 14.1:2:4.113-97

Методика допущена для целей государственного и производственного экологического контроля

МОСКВА
(Издание 2018 г)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика измерений аттестована Центром метрологии и сертификации «СИРТИМИТ» Уральского отделения РАН (Аттестат аккредитации № RA.RU.310657 от 12.05.2015), рассмотрена и одобрена федеральным государственным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГБУ «ФЦАО»).

Сведения об аттестованной методике измерений переданы в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Заместитель директора ФГБУ «ФЦАО» А.Б. Сучков

Разработчик:
© ФГБУ «ФЦАО»
Адрес: 117105, г.Москва, Варшавское шоссе, 39А
тел./факс: (495) 229-50-38, 943-2-944
e-mail: metod@fcao.ru

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации "общего хлора" (остаточного активного хлора) в питьевых, природных (методику можно использовать только при анализе поверхностных вод суши в случае аварийных (чрезвычайных) ситуаций) и сточных водах (в том числе производственных, промышленных, очищенных, талых, ливневых, хозяйственно-бытовых водах, хлорной воде) титриметрическим методом.

Диапазон измерений от 0,05 до 1000 мг/дм^3.

Методика применяется в лабораториях, осуществляющих испытания (анализ, контроль, мониторинг) питьевых и сточных вод.

Допускается разбавление пробы в диапазоне, соответствующем регламентированному.

Под термином "общий хлор"(Total chlorine) понимают суммарное содержание в воде свободного (двуокиси хлора ClO_2, хлорноватистой кислоты HClO, гипохлоритов ClO^-, растворенного молекулярного хлора Cl_2) и связанного хлора (органические и неорганические хлорамины).

Определению мешают нитрит-ионы, соли железа (II), марганца и другие окислители, вступающие в реакцию с йодидом калия в кислой среде. Для устранения мешающего влияния вышеперечисленных компонентов реакцию проводят с ацетатным буферным раствором, имеющим pH=4,5 ед. pH.

При проведении контроля необходимо периодически знакомиться с нормативно-правовыми документами, определяющими нормативы вещества на текущий момент, так как к нормативу могут предъявляться различные требования для разных областей. Например, в соответствии с Постановлением Правительства РФ от 29.07.2013 г. N 644 максимальное допустимое значение нормативных показателей общих свойств сточных вод и концентраций загрязняющих веществ в сточных водах, установленные в целях предотвращения негативного воздействия на работу централизованных ливневых систем водоотведения, а также централизованных комбинированных систем водоотведения (применительно к сбросу в ливневые системы водоотведения), для хлора и хлораминов[1] составляет 5 мг/дм^3.

При невозможности устранения мешающих влияний по данной методике необходимо проводить определение в соответствии с другими аттестованными методиками измерений.

[1] Суммарная концентрация всех форм хлорноватистой кислоты, неорганических и органических хлораминов.

2 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика обеспечивает выполнение требований к точности измерений, установленных для измерений массовых концентраций неорганических и органических веществ в поверхностных, подземных, сточных водах Приказом Минприроды от 7 декабря 2012 г. N 425, а также выполнение измерений с погрешностью (неопределенностью), не превышающей норм точности измерений показателей состава и свойств вод, установленных ГОСТ 27384.

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1, и распространяется исключительно ФГБУ «ФЦАО» на бумажном носителе с синей печатью разработчика. Официальное предоставление актуальной версии методики в электронно-цифровой форме возможно только на официальном сайте ФГБУ «ФЦАО» gost.e-ecolog.ru

Таблица 1 – Диапазоны измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости измерений

Диапазон измерений массовой концентрации общего хлора, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности методики при вероятности P=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
От 0,05 до 0,30 включ.	25	9	12
Св. 0,30 до 1,0 включ.	19	7	9
Св. 1,0 до 1000 включ.	12	4	6

Значения показателя точности измерений используют при:

– оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

– оценке качества проведения испытаний в лаборатории;

– оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

3 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, СТАНДАРТНЫМ ОБРАЗЦАМ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, РЕАКТИВАМ И МАТЕРИАЛАМ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, стандартные образцы, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

3.1 Средства измерений, стандартные образцы

Весы лабораторные неавтоматического действия общего назначения специального или высокого класса точности с наибольшим пределом взвешивания не более 303 г и ценой наименьшего деления не более 0,001 г по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1.

pH-метр любой модели с пределом допускаемой погрешности 0,1 ед. pH.

Бюретка вместимостью 10 $см^3$ с ценой деления 0,02 $см^3$ или 25 $см^3$ 2 класса точности с ценой деления 0,05 $см^3$ по ГОСТ 29251 или
Титратор цифровой.

Колбы мерные вместимостью 50; 100, 250, 500 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

Пипетки градуированные вместимостью 1; 2; 5; 10; 25 $см^3$ по ГОСТ 29227, 2 класс точности.

Пипетки с одной отметкой вместимостью 1; 2; 5; 10; 15; 20; 25, 50, 100 $см^3$, по ГОСТ 29169, 2 класс точности.

Дозаторы пипеточные варьируемого объема от 0,1 до 1 $см^3$ и от 1 до 10 $см^3$ с погрешностью дозирования не более 1 % по ГОСТ 28311.

Цилиндры мерные вместимостью 50; 100; 250; 500 $см^3$ по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

Имитатор содержания активного хлора ГСО 8203-2002 с аттестованным содержанием 1000,0 мг/$дм^3$ или Стандартные образцы состава водных растворов иодата калия с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 % при доверительной вероятности P=0,95 ГСО 7104-94/7106-94.

Примечания

1 Допускается использование других средств измерений утвержденных типов, обеспечивающих измерения с установленной точностью.

2 Допускается использование другого оборудования с метрологическими и техническими характеристиками, аналогичными указанным.

3 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.2 Вспомогательное оборудование

Стаканчики для взвешивания СВ по ГОСТ 25336 или лодочки для взвешивания

Колбы конические плоскодонные термостойкие Кн-2-(250)500-18 ТХС ГОСТ 25336.

Шпатель.

Бюксы стеклянные по ГОСТ 25336.

Воронка Бюхнера 1 или 2 ГОСТ 9147.

Воронки лабораторные тип В по ГОСТ 25336.

Бутыли из тёмного стекла с притертыми или винтовыми пробками вместимостью не менее 1000 $см^3$ для отбора и хранения проб.

Холодильник бытовой любой модели, обеспечивающий хранение проб и растворов при температуре (2-10) °С.

Таймер любой модели.

Стеклянная палочка.

Баня песчаная или плитка электрическая с регулятором температуры по ГОСТ 14919.

3.3 Реактивы и материалы

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или вода лабораторная для анализа по ГОСТ Р 52501 2-ой степени чистоты (далее – вода дистиллированная).

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Кислота уксусная (ледяная) по ГОСТ 61.

Калий йодистый по ГОСТ 4232.

Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) 5-водный стандарт-титр 0,1 моль/$дм^3$ эквивалента (0,1 н) по ТУ 6-09-2540 и (или) по ГОСТ 27068.

Калий двухромовокислый (калия бихромат) стандарт-титр 0,1 моль/$дм^3$ эквивалента (0,1 н) ТУ 6-09-2540.

Натрий углекислый (карбонат натрия) по ГОСТ 83.

Натрий уксуснокислый 3-водный (тригидрат ацетат натрия) по ГОСТ 199.

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163.

Синтетическое моющее средство.

Спирт этиловый ректификованный, по ГОСТ 5962.

Примечания

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

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных с квалификацией не ниже указанной в примечании 1.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Титриметрический метод определения "общего хлора" основан на том, что свободный и связанный активный хлор в кислой среде реагируют с йодидом калия с выделением йода, который титруют тиосульфатом натрия в присутствии крахмала:

$Cl_2 + 2I^- = I_2 + 2Cl^-$

$ClO^- + 2H^+ + 2I^- = I_2 + Cl^- + H_2O$

$HClO + H^+ + 2I^- = I_2 + Cl^- + H_2O$

$NH_2Cl + 2H^+ + 2I^- = I_2 + Cl^- + NH_4^+$

$2S_2O_3^{2-} + J_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

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

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019.

5.3 Организация обучения работающих безопасности труда 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.

5.5 Сбор и утилизацию растворов и проб после выполнения измерений проводят в соответствии с нормативным документом по утилизации растворов и проб действующим в организации.

5.6 Помещение, рабочие столы и поверхности должны содержаться в чистоте. После завершения работ проводится влажная уборка рабочих поверхностей дезинфицирующими средствами, разрешенными к использова-

нию в установленном порядке. Работник, выполняющий анализ, использует в ходе работы перчатки, халат и закрытую сменную обувь.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений могут проводить специалисты, имеющие высшее, или среднее профессиональное, или дополнительное профессиональное образование в области проведения измерений, владеющие техникой титриметрического анализа и получившие удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводят в следующих условиях:
температура окружающего воздуха (20±5) °С;
атмосферное давление (84,0-106,7) кПа (630-800 мм рт.ст);
относительная влажность не более 80 % при t=25 °С.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка посуды для отбора проб, отбор проб, их хранение, приготовление растворов, установление поправочного коэффициента используемых титрованных растворов.

Отбор проб природных и сточных вод производят в соответствии с требованиями ГОСТ 31861, ПНД Ф 12.15.1-08 (Издание 2015 г.) или другими нормативными документами, утвержденными и применяемыми в установленном порядке.

Отбор проб питьевых вод производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 56237.

8.1 Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором СМС, промывают водопроводной водой, обрабатывают хромовой смесью (при сильных загрязнениях), тщательно промывают водопроводной, затем 3-4 раза дистиллированной водой.

8.2 Отбор проб и хранение

Пробы воды, объемом не менее 500 $см^3$, отбирают в бутыли из тёмного стекла или полимерного материала, подготовленные по п. 8.1 и предварительно ополоснутые отбираемой водой.

Для доставки в лабораторию сосуды с пробами упаковывают в тару, обеспечивающую сохранность и предохраняющую от резких перепадов температуры. При отборе проб составляют сопроводительный документ по утвержденной в лаборатории форме.

Пробу воды не консервируют и проводят исследования в течение 8 часов с момента отбора.

8.3 Приготовление вспомогательных растворов

8.3.1 Приготовление раствора уксусной кислоты CH_3COOH молярной концентрации 1 моль/$дм^3$

57 $см^3$ концентрированной уксусной кислоты, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ примерно наполовину заполненную дистиллированной водой, объем доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Срок хранения раствора в стеклянной ёмкости в тёмном месте составляет не более 6 месяцев.

8.3.2 Уксуснокислый натрий, раствор молярной концентрации 1 моль/$дм^3$

Навеску (136,1±0,1) г трехводного уксуснокислого натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ помещают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в стеклянной ёмкости в тёмном месте составляет не более 6 месяцев.

8.3.3 Уксусно-ацетатный буферный раствор (pH=4,5±0,1) ед pH

В мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ смешивают 102 $см^3$ раствора уксусной кислоты (п.8.3.1) и 98 $см^3$ раствора уксуснокислого натрия (п.8.3.2), объем доводят до метки свежепрокипяченной и охлажденной до комнатной температуры дистиллированной водой, перемешивают. Значение pH при необходимости корректируют добавлением исходных растворов.

Срок хранения раствора в стеклянной ёмкости составляет не более

3 месяцев. Рекомендуется один раз в 14 дней проверять pH. При изменении pH растворов более чем на 0,2 единицы pH, необходимо приготовить новый буферный раствор.

8.3.4 Крахмал, 0,5 %-ный раствор

Навеску (1,0±0,1) г крахмала помещают в стакан, приливают около 25 см^3 воды, перемешивают. Полученную кашицу вливают тонкой струйкой при перемешивании в приблизительно 175 см^3 кипящей воды, кипятят (3-5) минут.

Срок хранения раствора в полиэтиленовой или стеклянной емкости при комнатной температуре – не более 5 суток, при температуре от 0 °С до 5 °С – не более 14 суток.

Если приготовленный раствор крахмала перестает давать синюю окраску с йодом, а окрашивается от йода в фиолетовый или красный цвет, раствор необходимо приготовить заново.

8.3.5 Приготовление раствора тиосульфата натрия (I) молярной концентрации С ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)=0,1 моль/дм^3

В мерной колбе вместимостью 1000 см^3 растворяют 25,0 г тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) в 200 см^3 свежепрокипяченной и охлажденной до комнатной температуры дистиллированной воды[2], добавляют около 0,2 г карбоната натрия [3] и доводят до метки дистиллированной водой. В случае применения стандарт-титра (фиксанала) раствор готовят в соответствии с инструкцией по приготовлению.

Раствор после приготовления необходимо перемешать и оставить на 3 дня при комнатной температуре в месте, защищенном от попадания прямых солнечных лучей. Срок хранения раствора в ёмкости из тёмного стекла в защищенном от прямых солнечных лучей месте – не более 3 мес.

При помутнении раствора (вследствие выделения серы) и выпадении белого осадка раствор необходимо приготовить заново.

8.3.6 Приготовление раствора тиосульфата натрия (II) молярной концентрации С ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)=0,01 моль/дм^3

100 см^3 раствора тиосульфата натрия (I) отбирают пипеткой и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят до метки свежепрокипяченной и охлажденной до комнатной температуры дистиллированной водой, перемешивают. Раствор после приготовления необходимо оставить на 2-3 дня при комнатной температуре в месте, защищенном от попадания прямых солнечных лучей. После чего определить его титр по

[2] Воду кипятят для удаления CO_2 с целью предотвращения последующего изменения титра раствора тиосульфата.

[3] Для связывания попадающей в раствор двуокиси углерода: $CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O \leftrightarrow 2HCO_3^-$

0,01 моль/дм^3 раствору бихромата калия.

Срок хранения раствора в ёмкости из тёмного стекла – не более 1 месяца.

8.3.7 Приготовление раствора тиосульфата натрия (III) молярной концентрации С ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)=0,005 моль/дм^3

50 см^3 раствора тиосульфата натрия (I) отбирают пипеткой с одной отметкой вместимостью 50 см^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят до метки свежепрокипяченной и охлажденной до комнатной температуры дистиллированной водой, перемешивают.

Срок хранения раствора в ёмкости из тёмного стекла – не более 1 месяца.

8.3.8 Приготовление раствора бихромата калия (I) молярной концентрации С (1/6 $K_2Cr_2O_7$)=0,1 моль/дм^3

Раствор готовят из стандарт-титра (фиксанала) бихромата калия в соответствии с инструкцией по применению, разбавляя его до требуемой концентрации дистиллированной водой.

При отсутствии стандарт-титра (фиксанала) бихромата калия в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 растворяют (4,90±0,01) г бихромата калия в 200 см^3 дистиллированной воды и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в ёмкости из тёмного стекла - не более 6 месяцев.

8.3.9 **Приготовление раствора бихромата калия (II) молярной концентрации С (1/6 $K_2Cr_2O_7$)=0,01 моль/дм^3**

100 см^3 раствора бихромата калия (I) переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Срок хранения раствора в ёмкости из тёмного стекла – не более 3 месяцев.

8.3.10 **Приготовление раствора бихромата калия (III) молярной концентрации С (1/6 $K_2Cr_2O_7$)=0,005 моль/дм^3**

50 см^3 раствора бихромата калия (I) переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Срок хранения раствора в ёмкости из тёмного стекла – не более 3 месяцев.

8.3.11 Раствор серной кислоты (1:4)

Смешивают 4 части дистиллированной воды и 1 часть концентрированной серной кислоты, осторожно приливая кислоту к воде.

Срок хранения раствора в стеклянной ёмкости – не более года.

Примечание – Допускается приготовление меньших или больших объемов растворов.

8.4 Проверка чистоты и очистка используемых реактивов и растворов

8.4.1 Йодид калия

Для проверки чистоты йодида калия 1 г KI растворяют в 100 см^3 свежепрокипяченной и охлажденной до комнатной температуры дистиллированной воды, приливают 10 см^3 раствора серной кислоты (по п. 8.3.11) и 1 см^3 раствора крахмала.

Если в течение 5 мин голубая окраска не появляется, реактив пригоден для использования. В противном случае йодид калия должен быть очищен от свободного йода. Для этого (30-40) г KI помещают в воронку Бюхнера и промывают при перемешивании охлажденным до (3-5)°С этиловым спиртом до появления бесцветной порции последнего. Промытый KI сушат в темноте между листами фильтровальной бумаги в течение суток. Хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла не более 6 месяцев.

8.4.2 Раствор серной кислоты (1:4)

К 50 см^3 дистиллированной воды добавляют 1 см^3 раствора крахмала, 1 г сухого чистого йодида калия и 10 см^3 раствора кислоты. Если в течение 5 мин не появится синяя окраска, кислота может быть использована в анализе, в противном случае следует заменить исходный реактив.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

В коническую колбу вместимостью 500 см^3, снабженную притертой стеклянной пробкой, помещают шпателем (0,5-0,7) г йодистого калия, растворяют в (2-3) см^3 дистиллированной воды, приливают 12 см^3 уксусно-ацетатного буферного раствора (п. 8.3.3) и 200 см^3 анализируемой воды, перемешивают, помещают на 5 минут в тёмное место.

Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия (III) при содержании "общего хлора" от 0,05 до 1 мг/дм^3 или раствором тиосульфата натрия (II) при содержании "общего хлора" свыше 1 мг/дм^3 до появления светло-желтой окраски. Добавляют (1-2) см^3 раствора крахмала (п.8.3.4) и продолжают титровать до исчезновения синей окраски раствора.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию "общего хлора", X (мг/дм^3) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V_T \cdot K \cdot M \cdot 35,45 \cdot 1000}{V_{пробы}}, \qquad (1)$$

где $V_т$ – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование анализируемой пробы, см^3;

$V_{пробы}$ – аликвотная часть пробы, взятая для анализа, см^3;

М –концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм^3;

К – поправочный коэффициент к титру раствора тиосульфата натрия[4];

35,45 – эквивалентная молярная масса хлора, г/моль.

За результат измерений $X_{ср}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (2)$$

для которых выполняется следующее условие;

$$|X_1 - X_2| \le 0,01 \cdot r \cdot X_{ср} \qquad (3)$$

где r – предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 2.

[4]Установление поправочного коэффициента к титру раствора тиосульфата натрия приведено в приложении А.

Таблица 2 – Диапазоны измерений, значения предела повторяемости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации общего хлора, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
От 0,05 до 0,30 включ.	25
Св. 0,30 до 1,0 включ.	20
Св. 1,0 до 1000 включ.	11

При невыполнении условия (3) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Аккредитованная лаборатория оформляет результаты анализа (измерений) в протоколе испытаний с учетом требований ГОСТ ИСО/МЭК 17025.

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

$$(X_{ср} \pm \Delta) \text{ мг/дм}^3, P=0,95,$$

где Δ – показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X_{ср}, \qquad (4)$$

где δ – показатель точности методики, значение которого приведено в таблице 1.

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

($X_{ср} \pm \Delta_л$) мг/дм^3, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$,

где $X_{ср}$ – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

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

При необходимости при представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата измерений;

– способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений;

- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности и правильности.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений и алгоритмы контрольных процедур, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов измерений возлагают на лицо, ответственное за систему менеджмента качества в лаборатории.

Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

Образцами для контроля являются ГСО 7104-94 ÷ 7106-94 – имитатор содержания активного хлора или имитатор содержания активного хлора ГСО 8203-2002 с аттестованным содержанием 1000,0 мг/дм^3.

Подготовленный образец анализируют в точном соответствии с настоящей методикой.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| C_{ср} - C \right|, \qquad (5)$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов хлора в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3), мг/дм^3;

C – аттестованное значение образца для контроля, мг/дм^3.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л \qquad (6),$$

где $\pm\,\Delta_л$ – 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: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (7)$$

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ДВУХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Диапазоны измерений, значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации общего хлора, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,05 до 0,30 включ.	33
Св. 0,30 до 1,0 включ.	25
Св. 1,0 до 1000 включ.	17

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

14 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

Постановление Правительства РФ от 29.07.2013 N 644 (ред. от 29.06.2017) "Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации"

Приказ Минприроды от 7 декабря 2012 г. № 425 "Об утверждении перечня измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений и выполняемых при осуществлении деятельности в области охраны окружающей среды, и обязательных метрологических требований к ним, в том числе показателей точности измерений"

ГОСТ 12.0.004-2015 ССБТ. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.

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

ГОСТ 12.4.009-83 ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

ГОСТ 61-75. Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 83-79 - Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 199-78 Реактивы. Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 4204-77. Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4232-74. Реактивы. Калий йодистый. Технические условия

ГОСТ 5962-2013 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.

ГОСТ 10163-76 Реактивы. Крахмал растворимый. Технические условия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия.

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы. Основные параметры и размеры.

ГОСТ 27068-86 Реактивы. Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный. Технические условия

ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств

ГОСТ 28311-89 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

ГОСТ 29251-91 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования.

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб.

ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ Р 52501-2005 (ИСО 3696:1987) Вода для лабораторного анализа. Технические условия.

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

ГОСТ Р 56237-2014. Наименование на русском языке, Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах.

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

ГОСТ OIML R 76-1-2011 ГСИ Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ПНД Ф 12.15.1-08 Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод (Издание 2015 г)

ТУ 6-09-2540-87 Стандарт-титры (фиксаналы, нормадозы)

Примечание – При использовании методики необходимо проверить действие ссылочных стандартов. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого документа с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

Установление поправочного коэффициента к титру раствора тиосульфата натрия

Поправочный коэффициент к титру 0,01 н. раствора тиосульфата натрия определяют по 0,01 н. раствору бихромата калия, который реагирует с иодидом в кислом растворе по уравнению:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6I^- \rightarrow 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Для этого в коническую колбу вместимостью 250 см^3 с притертой пробкой помещают 0,5 г иодида калия, растворяют его в 2 см^3 дистиллированной воды, прибавляют 5 см^3 разбавленной (1:4) серной кислоты, затем добавляют V_1 см^3 0,01 моль/дм^3 раствора бихромата калия, добавляют цилиндром 80 см^3 дистиллированной воды (обмывая ею пробку и стенки колбы), закрывают колбу пробкой, перемешивают и ставят в тёмное место (например, в шкаф для посуды) на (7-10) минут. Затем выделившийся йод титруют 0,01 моль/дм^3 раствором тиосульфата натрия до появления светло-жёлтой окраски, далее в конце титрования прибавляют 1 см^3 раствора крахмала (0,5%) (раствор становится синим) и дотитровывают до обесцвечивания. В конце титрования титруемый раствор необходимо все время перемешивать.

Примечание – Иногда наблюдается посинение раствора в течение нескольких минут вследствие окисления йодида калия кислородом воздуха. На результат титрования это не влияет. Посинение раствора сразу после окончания титрования требует повторения титрования.

Поправочный коэффициент рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{V_1}{A}, \qquad (A.1)$$

где

V_1 – объём раствора бихромата калия, взятый для анализа, см^3,

А – объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование раствора бихромата калия, см^3.

Титрование повторяют не менее трех раз и рассчитывают среднее арифметическое значение.

Значение коэффициента поправки должно быть в пределах 0,97-1,03.

Поправочный коэффициент к титру 0,005 н. раствора тиосульфата натрия рассчитывают по 0,005 н. раствору бихромата калия, как указано для 0,01 н. раствора тиосульфата натрия. Вследствие нестойкости титрованных растворов тиосульфата натрия поправочный коэффициент необходимо устанавливать один раз в неделю или перед каждой серией анализов в случае редкого выполнения.

Информационное сообщение

В части 10 статьи 7 Федерального закона от 7 декабря 2011 г. № 416-ФЗ «О водоснабжении и водоотведении» установлено, что в случае, если сточные воды, принимаемые от абонента в централизованную систему водоотведения, содержат загрязняющие вещества, негативно воздействующие на работу системы, абонент обязан компенсировать организации, осуществляющей водоотведение, расходы, связанные с негативным воздействием указанных веществ на работу централизованной системы водоотведения, в размере и порядке, которые установлены правилами холодного водоснабжения и водоотведения, утвержденными Правительством Российской Федерации (утверждены постановлением Правительства Российской Федерации от 29 июля 2013 г. № 644). В соответствии с подпунктом «б» пункта 113 Правил № 644 сточные воды, принимаемые (отводимые) в централизованные системы водоотведения, должны соответствовать требованиям: значения показателей общих свойств сточных вод и концентраций загрязняющих веществ в сточных водах не должны превышать максимальные допустимые значения нормативных показателей общих свойств сточных вод и концентраций загрязняющих веществ в сточных водах, установленные в целях предотвращения негативного воздействия на работу централизованных систем водоотведения, по перечню согласно приложению № 5 к Правилам № 644, за исключением случаев, предусмотренных пунктом 114 Правил 644. В приложении № 5 к Правилам № 644 указаны максимально допустимые значения концентраций данных веществ в сточных водах, в том числе для хлора и хлораминов. С методиками выполнения измерений для определения данного показателя заявитель вправе самостоятельно ознакомиться в Федеральном реестре методик выполнения измерений и выбрать необходимую для работы методику.

Акцентируем ваше внимание на том, что согласно статье 67 Федерального закона от 10.01.2002 № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» «Юридические лица и индивидуальные предприниматели, осуществляющие хозяйственную и (или) иную деятельность на объектах I, II и III категорий, разрабатывают и утверждают программу производственного экологического контроля, осуществляют ПЭК в соответствии с установленными требованиями…» Проведение измерений, анализ объекта при проведении производственного экологического контроля организация относится к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, что определяет необходимость соблюдения установленных требований системы ОЕИ. Кроме того, пунктом 3 ст. 67 Закона «Об охране окружающей среды» определено, что программа ПЭК кроме всего прочего включает сведения о собственных и (или) привлекаемых испытательных лабораториях (центрах), аккредитованных в соответствии с законодательством Российской Федерации об аккредитации в национальной системе аккредитации. Таким образом, лаборатории, осуществляющие экологический контроль, должны быть аккредитованы на проведение необходимых измерений. Возможность проведения анализа сточных вод на определение концентрации того или иного вещества в конкретной лаборатории зависит от области её аккредитации. Область аккредитации – сфера деятельности юридического лица или индивидуального предпринимателя, на осуществление которой подано заявление и (или) которая определена при их аккредитации либо расширена или сокращена в рамках соответствующих процедур. Согласно пункту 1 части 2 статьи 13 Федерального закона №412-ФЗ от 28.12.2016 «Об аккредитации в национальной системе аккредитации» аккредитованные лица имеют право осуществлять деятельность (в том числе привлекаться к проведению мероприятий по контролю) только в соответствующей области аккредитации. Формируя область аккредитации, заявитель в обязательном порядке учитывает действующие на текущий момент нормативные документы, которые регулируют сферу деятельности.

Следует отметить, что данное разъяснение не является частью методики и представляет собой мнение специалистов отдела методического обеспечения ФГБУ «ФЦАО» по вопросу применения нормативно-правовых актов, и не может рассматриваться в качестве общеобязательных предписаний постоянного или временного характера.

Отдел методического обеспечение ФГБУ «ФЦАО» 26 января 2018 года

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Центр метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ»
(Центр «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 88-16207-002-RA.RU.310657-2018

Методика измерений массовой концентрации общего хлора в питьевых, природных и сточных водах титриметрическим методом,

разработанная ФГБУ «ФЦАО» (117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д.39А)

предназначенная для применения в лабораториях, осуществляющих анализ, контроль, мониторинг питьевых, природных и сточных вод

и регламентированная в ПНД Ф 14.1:2:4.113-97 (издание 2018 г.) «Методика измерений массовой концентрации общего хлора в питьевых, природных и сточных водах титриметрическим методом», утвержденная в 2018 г., на 19 л.

Методика измерений аттестована в соответствии с приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091 и ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований и метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает показателями точности, приведенными в приложении.

Приложение: показатели точности методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства 26 января 2018 г.

Начальник АХУ УрО РАН Р.Н. Зиновьев

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН Л.А. Игнатенкова

Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Тел./факс (343) 362-33-92

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Оэцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел.: 648-6068, 608-7817, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16207-002-RA.RU.310657-2018
об аттестации методики (метода) измерений
массовой концентрации общего хлора
в питьевых, природных и сточных водах
титриметрическим методом
на 1 листе
(обязательное)

Значения показателей точности измерений приведены в таблице 1. Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений приведены в таблице 2.

Таблица 1 – Диапазоны измерений массовой концентрации общего хлора, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости измерений

Диапазон измерений массовой концентрации общего хлора, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
От 0,05 до 0,30 включ.	25	9	12
Св. 0,30 до 1,0 включ.	19	7	9
Св. 1,0 до 1000 включ.	12	4	6

Таблица 2 – Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений при вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации общего хлора, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,05 до 0,30 включ.	25	33
Св. 0,30 до 1,0 включ.	20	25
Св. 1,0 до 1000 включ.	11	17

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН Л.А. Игнатенкова

СертиМет

gost.e-ecolog.ru