ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»



А.Н. Кичемасов

«14» февраля 2012 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ СВОБОДНОЙ И ОБЩЕЙ ЩЕЛОЧНОСТИ В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ, ПОДЗЕМНЫХ ПРЕСНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2:3:4.245-2007

(ФР.1.31.2008.05185)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2007 г.
(издание 2012 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия (ФБУ «ФЦАО»).

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений свободной и общей щелочности в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах титриметрическим методом.

Диапазон измерений от 0,005 до 10 ммоль/дм^3 (мг-экв./дм^3).

При титровании определению мешает интенсивная окраска пробы, мутность, свободный хлор, высокое содержание диоксида углерода.

Избавление от мешающих влияний приведено в п.9.1.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателей точности измерений[1] – расширенной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата 2 приведены в таблице 1. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А.

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, ммоль/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,005 до 0,1 включ.	14	28
Св. 0,1 до 1 включ.	12	24
Св. 1 до 10 включ.	9,5	19

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке качества проведения испытаний в лаборатории;

– оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

[1] В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

[2] Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$.

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

3.1 Средства измерений

- Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г по ГОСТ Р 53228-2008
- Термометр с ценой деления 0,2°С по ГОСТ 29224-91
- Колбы мерные вместимостью 100, 250, 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770-74
- Пипетки градуированные вместимостью 1, 5, 10 $см^3$ по ГОСТ 29227-91
- Бюретки с ценой деления 0,1 $см^3$ по ГОСТ 29251-91
- Цилиндры мерные или мензурки по ГОСТ 1770-74

3.2 Вспомогательные устройства

- Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83
- Шкаф сушильный лабораторный любого типа
- Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82
- Капельница 2-50 ХС по ГОСТ 25336-82
- Стаканы химические по ГОСТ 25336-82
- Воронка стеклянная диаметром (13 - 15) см по ГОСТ 25336-82
- Воронка фильтрующая с пористой пластинкой по ГОСТ 25336-82
- Эксикатор по ГОСТ 25336-82
- Трубки хлоркальциевые ТХ-П-1-17(25) по ГОСТ 25336-82
- Бутыли из полимерного материала или стекла для отбора проб.
- Устройство для продувания воздуха (или микрокомпрессор МК)
- Фильтры обеззоленные по ТУ 6-09-1678-86

Примечания.

1 Допускается применение иных средств измерений утвержденных типов, вспомогательных устройств и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.3 Реактивы, материалы и стандартные образцы

- ГСО общей (карбонатной) щелочности воды. Относительная погрешность аттестованного значения не более 1 % при P = 0,95
- Кислота соляная, стандарт-титр по ТУ 6-09-2540-87
- Кислота соляная, раствор 0,1 моль/$дм^3$

- Кислота соляная по ГОСТ 3118-77
- Натрий углекислый (карбонат) по ГОСТ 83-79
- Натрия серноватистокислый (тиосульфат), 5-водный по ГОСТ 27068-86
- Метиленовый красный водорастворимый по ТУ 6-09-4070-75
- Бромкрезоловый зеленый
- Метиловый оранжевый
- Фенолфталеин
- Активированный уголь АГ-3 по ГОСТ 20464-75
- Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300-87
- Сжатый воздух по ГОСТ 17433-80
- Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556-81
- Натронная известь - смесь NaOH и $Ca(OH)_2$
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72

Примечания.

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

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Определение щелочности основано на титровании пробы раствором сильной кислоты.

Под щелочностью понимают способность некоторых компонентов, содержащихся в воде, связывать эквивалентное количество сильной кислоты. Щелочность создают все катионы, которые в воде были уравновешены гидроксильными ионами, анионами слабых кислот (карбонаты, бикарбонаты и т.п.). Щелочность определяется количеством сильной кислоты, необходимым для замещения этих анионов. Расход кислоты пропорционален их общему содержанию в воде и выражает общую щелочность воды (М). В обычных природных водах величина щелочности зависит, как правило, только от содержания гидрокарбонатов щелочных металлов. В этом случае значение pH<8,3. Общая щелочность практически тождественна карбонатной жесткости и соответствует содержанию бикарбонатов.

Наличие растворимых карбонатов и гидроокисей повышает значение pH>8,3. Та часть общей щелочности, которая соответствует количеству кислоты, необходимой для понижения pH до 8,3, называется свободной щелочностью (Р). Количество титранта, израсходованного для достижения pH=8,3, эквивалентно свободной щелочности; количество, необходимое для достижения pH=4,5, эквивалентно общей щелочности. Если pH<4,5, то ее щелочность равна нулю.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При работе в лаборатории необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

5.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками соблюдается по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

5.3 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5.4 Организация обучения работающих безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.004-90.

5.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой титриметрического анализа и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- Температура окружающего воздуха (22±5)°С.
- Атмосферное давление (84-106) кПа.
- Относительная влажность не более 80 % при t=25°С.
- Частота переменного тока (50±1) Гц.
- Напряжение в сети (220±22) В.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: отбор проб, приготовление растворов и реактивов, определение поправочного коэффициента для раствора соляной кислоты.

8.1 Отбор и хранение проб

8.1.1 Отбор проб производят в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51593-2000 «Вода питьевая. Отбор проб», ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ПНД Ф 12.15.1-08 «Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод».

8.1.2 Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают раствором соляной кислоты 1:1, а затем несколько раз дистиллированной водой.

8.1.3 Пробы воды отбирают в бутыли из полимерного материала или стекла. При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата отбрасывают.

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

8.1.4 Щелочность, особенно свободную, следует определять сразу после отбора пробы. Если это невозможно, отбирают полную бутыль и определяют щелочность не позднее, чем через 24 ч.

8.1.5 При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа, предполагаемые загрязнители;
- место, время отбора;
- номер пробы;
- объем пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8.2 Приготовление растворов и реактивов

8.2.1 Дистиллированная вода, свободная от CO_2

Дистиллированную воду кипятят 15 мин и охлаждают до комнатной температуры в колбе, закрытой пробкой, в которую вставлена хлоркальциевая трубка с натронной известью.

8.2.2 Приготовление раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1 ммоль/$дм^3$

При приготовлении из стандарт-титра раствор готовят согласно инструкции.

При отсутствии стандарт-титра раствор готовят из концентрированной соляной кислоты. Пипеткой вместимостью 10 $см^3$ помещают 8,5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты плотностью 1,188 г/$см^3$ в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ с предварительно налитой дистиллированной водой в объеме (200 - 300) $см^3$ и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

Срок хранения 6 месяцев в стеклянной посуде в местах, защищенных от попадания прямых солнечных лучей.

Коэффициент поправки к концентрации соляной кислоты устанавливают по ГОСТ 25794.1-83 по раствору натрия углекислого с концентрацией 0,1 н и проверяют 1 раз в месяц (п.8.3).

8.2.3 Приготовление раствора карбоната натрия с концентрацией 0,1 н

Предварительно карбонат натрия прокаливают при температуре 270-300° С до постоянной массы в день установки титра. Охлаждают в эксикаторе. Затем берут навеску 5,3000 г и переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, растворяют в небольшом количестве свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воды и доводят до метки такой же водой.

Для предотвращения поглощения CO_2 из воздуха раствор хранят в герметично закрытой склянке. Раствор хранят не более 3 месяцев.

8.2.4 Приготовление спиртового раствора смешанного индикатора (метиловый красный + бромкрезоловый зеленый)

1. Растворяют 0,015 г метилового красного в 50 $см^3$ 96% этилового спирта

2. Растворяют 0,200 г бромкрезолового зеленого в 100 $см^3$ 96% этилового спирта.

Оба раствора смешивают.

Смешанный индикатор хранят в склянке из темного стекла до помутнения или изменения окраски.

8.2.5 Приготовление раствора метилового оранжевого с массовой долей 0,05%

Растворяют 0,05 г натриевой соли метилового оранжевого в 100 $см^3$ горячей дистиллированной воды. Охлаждают и фильтруют через бумажный фильтр.

Хранят в склянке из темного стекла до помутнения или изменения окраски.

8.2.6 Приготовление раствора фенолфталеина с массовой долей 0,5%

Растворяют 0,5 г фенолфталеина в 50 $см^3$ 96% этилового спирта и добавляют 50 $см^3$ дистиллированной воды.

Хранят в склянке из темного стекла до помутнения или изменения окраски.

8.3 Определение поправочного коэффициента для раствора соляной кислоты

Отбирают 20 см^3 раствора карбоната натрия, разбавляют до 100 см^3 свободной от CO_2 дистиллированной водой и титруют раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1 н, строго соблюдая те же условия, что и при определении общей щелочности (п.9.3). Особенно следует соблюдать рекомендованные условия продувания воздухом. Титрование повторяют дважды и, если расхождение в объемах раствора соляной кислоты не превышает 0,02 см^3, за результат титрования принимают среднее арифметическое.

Коэффициент поправки для раствора соляной кислоты находят по формуле:

$$K = \frac{V_б}{V_к} \qquad (1)$$

где К –коэффициент поправки раствора соляной кислоты;

$V_б$ – объём раствора карбоната натрия, взятый для титрования, см^3;

$V_к$ – объём раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, см^3.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Если при предварительном определении было установлено, что вода имеет свободную щелочность (pH ≥8,3, реакция по фенолфталеину), то наряду с общей щелочностью определяют также и свободную щелочность.

9.1 Устранение мешающих влияний

Окраску пробы устраняют прибавлением активированного угля и фильтрованием пробы перед анализом.

Влияние мутности устраняют фильтрованием пробы через бумажные или стеклянные фильтры.

Свободный хлор удаляют добавлением к пробе эквивалентного количества 0,1 н раствора тиосульфата натрия.

Высокие концентрации CO_2 мешают правильному определению перехода окраски при титровании, поэтому для более точного определения щелочности предварительно вытесняют CO_2, продувая воздух через воду.

Дистиллированную воду для приготовления растворов готовят по п.8.2.1.

9.2 Определение свободной щелочности (Р)

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 вносят 100 см^3 анализируемой воды. Воду с высокой щелочностью берут в меньшем количестве и доводят объем приблизительно до 100 см^3 прокипяченной и охлажденной

дистиллированной водой. Добавляют 2 капли раствора фенолфталеина и титруют из бюретки на белом фоне раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1 н до полного обесцвечивания.

9.3 Определение общей щелочности (М)

Отмеряет 100 $см^3$ пробы или используют раствор после определения свободной щелочи, прибавляют три капли смешанного индикатора или две капли метилового оранжевого. Затем продувают воздух и одновременно титруют на белом фоне 0,1 н раствором соляной кислоты до момента, когда зеленая окраска смешанного индикатора перейдет в грязно-серую, или до начала перехода окраски метилового оранжевого из желтой в оранжевую. Воздух продолжают продувать и спустя 5 мин, в случае необходимости дотитровывают.

Для титрования сточных вод используют бюретку с ценой деления 0,1 $см^3$. При анализе природных вод, имеющих низкую общую щелочность, титруют из микробюретки и отсчитывают с точность до 0,005 $см^3$.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Расчет свободной (Р) и общей (М) щелочности, ммоль/$дм^3$, проводят по формулам

$$P = \frac{V_1 \cdot N \cdot K \cdot 1000}{V_{пр}} \qquad (2)$$

$$M = \frac{V_2 \cdot N \cdot K \cdot 1000}{V_{пр}} \qquad (3)$$

где V_1 - объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование по фенолфталеину, $см^3$;

V_2 - объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование по смешанному индикатору, $см^3$;

N - концентрация раствора соляной кислоты, 0,1 ммоль/$дм^3$;

K - коэффициент поправки к концентрации раствора соляной кислоты;

$V_{пр}$ - объем пробы, взятый для анализа, $см^3$.

10.2 За результат измерений $P_{ср}$ (свободной щелочности) и $M_{ср}$ (общей щелочности) принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений P_1 и P_2 ; M_1 и M_2

$$P_{ср} = \frac{P_1 + P_2}{2}, \qquad (4)$$

$$M_{ср} = \frac{M_1 + M_2}{2}, \qquad (5)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|P_1 - P_2| \leq 0{,}01 \cdot r \cdot P_{ср}, \qquad (6)$$

$$|M_1 - M_2| \leq 0{,}01 \cdot r \cdot M_{ср} \qquad (7)$$

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

Таблица 2 - Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, ммоль/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 0,005 до 0,1 включ.	25	34
Св. 0,1 до 1 включ.	20	31
Св. 1 до 10 включ.	14	25

При невыполнении условия (и/или 6,7) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

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

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

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

$P_{ср} \pm U$, P=0,95, $M_{ср} \pm U$, P=0,95,

где U - показатель точности методики.

Значение U рассчитывают по формуле:

$U = 0{,}01 \cdot \delta \cdot P_{ср}$. $U = 0{,}01 \cdot \delta \cdot M_{ср}$.

$U = 0{,}01 \cdot U_{отн.} \cdot X$, значение $U_{отн.}$ приведено в таблице 1

Допустимо результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$P_{ср}\ (M_{ср}) \pm U_{л}$, P=0,95 при условии $U_{л} < U$,

где $P_{ср}\ (M_{ср})$- результат измерений, полученный в соответствии с прописью методики;

$U_{л}$ - значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

12.1.1 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.

Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

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

$$K_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right|, \qquad (8)$$

где $X'_{ср}$ – результат измерений свободной и общей щелочности в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (и/или 6,7).

$X_{ср}$ – результат измерений свободной и общей щелочности в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (и/или 6,7).

Норматив контроля $K_д$ рассчитывают по формуле:

$$K_д = \sqrt{U^2_{л,X} + U^2_{л,X'}} \quad , \qquad (9)$$

где $U_{л,X}$ и $U_{л,X'}$ - показатели точности результатов измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие содержания свободной и общей щелочности в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, ммоль/дм^3.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (10)$$

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.3 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

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

$$K_к = \left| C_{ср} - C \right| , \qquad (11)$$

где $C_{ср}$ – результат измерений свободной и общей щелочности в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (и/или 6,7);

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 0{,}01 \cdot U_л \cdot C, \qquad (12)$$

где $U_л$ - значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (13)$$

При невыполнении условия (13) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (13) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Примечание - Допустимо показатели точности измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:

$$U_л = 0{,}84 \cdot U(X) \qquad (14)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность[3], %		
		(0,005 - 0,1) ммоль/дм^3	(св. 0,1 - 1) ммоль/дм^3	(св. 1 - 10) ммоль/дм^3
Приготовление раствора титранта, u_1, %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	B	2,1	2,1	2,1
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	1,8	1,8	1,8
Стандартное отклонение результатов измерений объема титранта, израсходованного на титрование, u_4, %	A	5,3	5,3	5,3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[4], u_r (σ_r), %	A	9	7	5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[4], $u_{(ПОВ)}$ ($\sigma_{(ПОВ)}$), %	A	10,5	9	7,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	A	12	11	9
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		14	12	9,5
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		28	24	19

Примечания.
1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.
2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

[3] Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.
[4] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 006/01.00301-2010/2012

Методика измерений свободной и общей щелочности в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах титриметрическим методом,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных вод,

разработанная ФБУ «ФЦАО» 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:3:4.245-2007 «Методика измерений свободной и общей щелочности в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах титриметрическим методом, 2012 г., на 16 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

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

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 листах.

Директор ФБУ «ФЦАО» А.Н. Кичемасов

Дата выдачи: 15.03.2012 г.

125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1, тел.: (495) 943-29-44, www.fcao.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел.: 849-6088, 988-7617, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 006/01.00301-2010/2012 об аттестации методики измерений свободной и общей щелочности в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах титриметрическим методом

на 2 листах

1 Показатели точности измерений[1] приведены в таблице 1

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, ммоль/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,005 до 0,1 включ.	14	28
Св. 0,1 до 1 включ.	12	24
Св. 1 до 10 включ.	9,5	19

2 Бюджет неопределенности измерений свободной и общей щелочности

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений свободной и общей щелочности

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		(0,005 – 0,1) ммоль/дм^3	(св. 0,1 – 1) ммоль/дм^3	(св. 1 – 10) ммоль/дм^3
Приготовление раствора титранта, u_1, %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	B	2,1	2,1	2,1
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	1,8	1,8	1,8
Стандартное отклонение результатов измерений объема титранта, израсходованного на титрование, u_4, %	A	5,3	5,3	5,3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r, %	A	9	7	5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{I(TOB)}$, %	A	10,5	9	7,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R, %	A	12	11	9
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		14	12	9,5
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		28	24	19
Примечания: 1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений. 2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.				

[1] В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

[2] Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$.

[3] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 006/01.00301-2010/2012 об аттестации методики измерений свободной и общей щелочности в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах титриметрическим методом

на 2 листах

3 Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Таблица 3 – Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности P = 0,95,%		
		(0,005 – 0,1) ммоль/дм^3	(св. 0,1 – 1) ммоль/дм^3	(св. 1 – 10) ммоль/дм^3
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r		
		25	20	14
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R[4]		
		34	31	25

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389, дата выдачи: 24.11.2009 г.) Т.Н. Попова

gost.e-ecolog.ru

ерений на идентичных образцах исследуемого объекта, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости (R) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений. Это проверено по экспериментальным данным, полученным в десяти лабораториях, при разработке данной методики.