ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»
С.А. Хахалин
ноября 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

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

ПНД Ф 14.1:2:3:4.242-2007

(ФР.1.31.2007.03817)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2007 г.
(издание 2011 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 методом потенциометрического титрования.

Диапазон измерения содержания общей и свободной щелочности 0,005 – 10 мг-экв./дм^3.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Таблица 1 - Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг-экв./дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,005 до 0,1 включ.	15	30
Св. 0,1 до 1 включ.	12,5	25
Св. 1 до 10 включ.	10	20

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 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

3.1 Средства измерений

pH-метр или иономер И-130 с погрешностью измерения pH не более 0,05 единиц pH

[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

Термокомпенсатор ТКА-4 (ТКА-5)	
Электрод измерительный типа ЭСЛ-63-07, СЛ-43-07	ТУ 25-05-2234-77
Электрод вспомогательный (сравнения) ЭВЛ-1М3	ТУ 25-05-2181-77
Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г	ГОСТ Р 53228-2008
ГСО с аттестованным содержанием гидрокарбонат-иона с погрешностью аттестованного значения не более 1 % при P = 0,95	ГСО 8403-2003
Стандарт-титры для приготовления буферных растворов	ГОСТ 8.135-2004
Термометр с ценой деления 0,2°С	ГОСТ 29224-91
Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 100, 250, 1000 $см^3$	ГОСТ 1770-74
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 5, 10 $см^3$	ГОСТ 29227-91
Бюретки с ценой деления 0,1 $см^3$	ГОСТ 29251-91
Цилиндры мерные или мензурки	ГОСТ 1770-74

3.2 Вспомогательные устройства

Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева	ГОСТ 14919-83
Шкаф сушильный лабораторный	
Стаканчики для взвешивания (бюксы)	ГОСТ 25336-82
Мешалка магнитная с числом оборотов в минуту в диапазоне 100 – 1000	
Стаканы химические	ГОСТ 25336-82
Воронка стеклянная диаметром (13 - 15) см	ГОСТ 25336-82
Воронка фильтрующая с пористой пластинкой	ГОСТ 25336-82
Эксикатор	ГОСТ 25336-82
Трубки хлоркальциевые ТХ-П-1-17(25)	ГОСТ 25336-82
Устройство для продувания воздуха (или микрокомпрессор МК).	
Фильтры обеззоленные	ТУ 6-09-1678-95

Примечание. Допускается использование других типов средств измерений и вспомогательного оборудования, посуды и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.3 Реактивы и материалы

Соляная кислота, раствор 0,1 моль/дм^3, стандарт-титр или	ТУ 6-09-2540-87
Кислота соляная	ГОСТ 3118-77
Натрий углекислый	ГОСТ 83-79
Натрия тиосульфат (натрий серноватистокислый), пентагидрат	ГОСТ 27068-86
Калий хлористый	ГОСТ 4234-77
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ 18300-87
Вата медицинская	ГОСТ 5556-81
Вода дистиллированная	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 ИЗМЕРЕНИЙ

Определение щелочности основано на титровании пробы раствором сильной кислоты до достижения значения pH, эквивалентного свободной и общей щелочности.

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

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 по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

5.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

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

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 ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалистов, имеющих высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, владеющих техникой метода потенциометрического титрования и получивших 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 (20±5)°С;
- атмосферное давление (84-106) кПа;
- относительная влажность не более 80% при температуре 25°С;
- частота переменного тока (50±1) Гц;
- напряжение в сети (220±22) В.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка прибора, приготовление растворов и реактивов, определение поправочного коэффициента для раствора соляной кислоты, отбор и хранение проб.

8.1 Подготовка прибора

8.1.1 Подготовку иономера или pH-метра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

8.1.2 Настройку прибора проводят по буферным растворам, приготовленным по п. 8.2.2 (ежедневно прибор проверяют по двум буферным растворам и один раз в неделю по всем буферным растворам). После настройки прибора электроды промывают дистиллированной водой, удаляют избыток влаги фильтровальной бумагой или обтирают тонкой мягкой тканью.

В нерабочее время электроды хранят в дистиллированной воде.

8.1.3 Разборку, заполнение и сборку электрода сравнения проводят в точном соответствии с инструкцией по заполнению электрода электролитом, приведенной в паспорте к электроду.

8.1.4 Подготовку стеклянного (измерительного) электрода проводят в строгом соответствии с паспортом к электроду.

8.2 Приготовление растворов и реактивов

8.2.1 Приготовление дистиллированной воды, свободной от растворенной углекислоты

Дистиллированную воду для стандартных буферных растворов кипятят 30 мин для удаления растворенной углекислоты. Охлаждают до комнатной температуры в колбе, закрытой пробкой, в которую вставлена хлоркальциевая трубка.

8.2.2 Приготовление стандартных буферных растворов с pH=1,68, pH=6,86, pH=9,18

Стандартные буферные растворы готовят из стандарт-титров в соответствии с инструкцией к пользованию стандарт-титрами для pH-метрии.

В случае измерения pH раствора, превышающего указанный диапазон значений стандартных буферных растворов, применяют буферные растворы, охватывающие диапазон измерений.

Допускается приготовление буферных растворов в рабочем диапазоне значений pH согласно ГОСТ 4919.2-77 «Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления буферных растворов».

Буферные растворы хранят в плотно закрытой полиэтиленовой (щелочные) или стеклянной посуде не более 2-х месяцев.

8.2.3 Приготовление раствора соляной кислоты концентрации 0,1 мг-экв./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 месте, защищенном от попадания прямых солнечных лучей.

Коэффициент поправки соляной кислоты устанавливают в соответствии с ГОСТ 25794.1-83 «Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования» по 0,1 мг-экв./дм^3 раствору натрия углекислого и проверяют 1 раз в месяц (п.8.3).

8.2.4 Приготовление электролита

Навеску 60,0 г хлористого калия помещают в стакан вместимостью 300 см^3 и растворяют в 200 см^3 дистиллированной воды. Нагревают раствор до температуры (60±2)°С, перемешивают раствор до полного растворения кристаллов хлористого калия. Охлаждают раствор до температуры (20±2)°С, доводят объем до метки дистиллированной водой, перемешивают. Раствор хранят в стеклянной посуде в течение 6 месяцев.

8.2.5. Приготовление раствора натрия углекислого концентраци 0,1 мг-экв./дм^3

Натрий углекислый предварительно 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.

8.3 Определение поправочного коэффициента для раствора соляной кислоты

Отбирают 20 см^3 раствора натрия углекислого, разбавляют до 100 см^3 свободной от CO_2 дистиллированной водой и титруют раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1 мг-экв./дм^3, строго соблюдая те же условия, что и при определении общей щелочности (п. 9.2). Особенно следует соблюдать рекомендованные условия продувания воздухом.

Поправочный коэффициент концентрации раствора соляной кислоты (К) находят по формуле:

$$K = \frac{V_н}{V_к}, \qquad (1)$$

где $V_н$ – объем раствора карбоната натрия, взятый для титрования, см^3;

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

8.4 Отбор и хранение проб

8.4.1 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».

8.4.2 Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают раствором соляной кислоты (1:1), а затем дистиллированной водой.

8.4.3 Пробы воды отбирают в стеклянные бутыли. При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата отбрасывают.

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

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

8.4.5 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.

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 Определение свободной щелочности (Р)

Отбирают 100 $см^3$ анализируемой пробы воды. Воду с высокой щелочностью берут в меньшем количестве и доводят объем приблизительно до 100 $см^3$ прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой. Помещают в стаканчик для титрования, погружают магнитную вертушку и устанавливают на магнитную мешалку. Опускают и закрепляют электроды таким образом, чтобы шарик измерительного электрода полностью находился в жидкости. Закрепляют в штативе бюретку над стаканчиком. Включают мешалку. Титруют раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1 мг-экв./$дм^3$ до установления pH=(8,3±0,1). Показания считают установившимися не ранее чем через 1,5 минут после прекращения дрейфа показаний измерительного прибора. Во избежание перетитровывания вблизи точки эквивалентности (pH=8,3) раствор прибавляют по каплям.

Производят отсчет по бюретке количества титрующего раствора на проведение титрования до pH=8,3 (V_1, $см^3$).

Выполняют не менее двух параллельных определений.

9.2 Определение общей щелочности (М)

Отмеряют 100 см^3 пробы или используют раствор после определения свободной щелочности, помещают в стаканчик для титрования и продувают воздухом в течение 2-3 мин., используя микрокомпрессор или аппарат Киппа, устанавливают на магнитную мешалку. Опускают и закрепляют электроды таким образом, чтобы шарик измерительного электрода полностью находился в жидкости. Закрепляют в штативе бюретку над стаканчиком. Включают мешалку. Титруют раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1 мг-экв./дм^3 до установления pH=(4,5±0,1). Снова продувают воздухом в течение 2-3 минут и, если показания прибора изменились, то дотитровывают.

Показания считают установившимися не ранее, чем через 1,5 мин. после прекращения дрейфа показаний измерительного прибора. Во избежание перетитровывания вблизи точки эквивалентности (pH=4,5) раствор прибавляют по каплям.

Производят отсчет по бюретке количества титрующего раствора на проведение титрования до pH=4,5 (V_2, см^3).

Выполняют не менее двух параллельных определений.

9.3 После измерений электроды ополаскивают дистиллированной водой и протирают фильтровальной бумагой или мягкой тканью.

Если возникает необходимость обезжирить электрод, то его протирают мягкой тканью, смоченной этиловым спиртом и затем несколько раз ополаскивают дистиллированной водой и протирают мягкой тканью.

При необходимости электрод регенерируют погружением на 2 часа в 2%-ный раствор соляной кислоты и далее тщательно промывают дистиллированной водой.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Концентрацию свободной (Р) и общей (М) щелочности, мг-экв./дм^3, рассчитывают 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 до pH=8,3 от исходного значения pH, см^3;

V_2 - объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование до pH=4,5 от исходного значения pH, см^3;

N - концентрация раствора соляной кислоты, 0,1 мг-экв./дм^3;

K - поправочный коэффициент 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:

$$|P_1 - P_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot P_{ср} \text{ или } |M_1 - M_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot M_{ср}, \qquad (6)$$

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

При невыполнении условия (6) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 2.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

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

Диапазон измерений, мг-экв./$дм^3$	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

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$P \pm U$, P=0,95, $M \pm U$, P=0,95,

где U – значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2).

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$U = 0{,}01 \cdot U_{отн.} \cdot P \text{ или } U = 0{,}01 \cdot U_{отн} \cdot M \qquad (7)$$

Значение $U_{отн.}$ Приведено в таблице 1.

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $P\,(M) \pm U_л$, P=0,95, при условии $U_л < U$, где $U_л$ - значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата 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.

12.1.2 При проведении контроля процедуры измерений в лаборатории используют либо приведенные в бюджете неопределенности стандартные отклонения промежуточной прецизионности, либо установленные в лаборатории, при выполнении следующего условия $\sigma_{R_л} \le \sigma_{I(ТОБ)} \le \sigma_R$, где σ_R - стандартное отклонение (СКО) воспроизводимости, приведенное в бюджете неопределенности;

$\sigma_{I(ТОБ)}$ - стандартное отклонение (СКО) промежуточной прецизионности, приведенное в бюджете неопределенности;

$\sigma_{R_л}$ - СКО внутрилабораторной прецизионности, установленное в лаборатории при внедрении методики измерений.

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 анализа щелочности в пробе с известной добавкой (гидрокарбонат-ион) – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (6);

$X_{ср}$ - результат анализа щелочности в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (6).

$C_д$ - величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = 2\sqrt{\sigma^2_{I(ТОБ)_{X'_{ср}}} + \sigma^2_{I(ТОБ)_{X_{ср}}}}, \qquad (9)$$

где $\sigma^2_{I(ТОБ)_{X'_{ср}}}, \sigma^2_{I(ТОБ)_{X_{ср}}}$ - стандартные отклонения промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации гидрокарбонатов в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (10)$$

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 анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | C_{ср} - C |, \qquad (11)$$

где $C_{ср}$ - результат анализа щелочности в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (6);

C - аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = 2 \cdot C \cdot 0{,}01 \cdot \sigma_{I(TOE)}, \qquad (12)$$

где $\sigma_{I(TOE)}$ - стандартное отклонение промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации гидрокарбонатов в образце для контроля;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия

$$K_к \le K \qquad (13)$$

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		(от 0,005 – 0,1) мг-экв/дм^3	(св. 0,1 - 1) мг-экв/дм^3	(св. 1 - 10) мг-экв/дм^3
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_1, %	В	1,5	1,3	1,3
Определение поправочного коэффициента для раствора соляной кислоты, u_2, %	В	0,5	0,5	0,5
Подготовка проб к анализу, u_3, %	В	1,8	1,8	1,8
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r (σ_r), %	А	9	7	5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{I(ПОБ)}$ ($\sigma_{I(ПОБ)}$), %	А	10	9	7,5
Стандартное отклонение измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	А	12	11	9
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		15	12,5	10
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		30	25	20

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] 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

№ 027/01.00301-2010/2011

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

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 14.1:2:3:4.242-2007 «Методика измерений свободной и общей щелочности в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах методом потенциометрического титрования», 2011 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» С.А. Хахалин

Дата выдачи: 25.11.2011 г.

125080, г. Москва, Волоколамское ш., д. 11, стр. 1, тел.: (495) 943-29-42, www.fcao.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел.: 668-6068, 668-7617, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 027/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений свободной и общей щелочности в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах методом потенциометрического титрования

на 2 листах

1 Показатели точности измерений[1] приведены в таблице 1

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг-экв./дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,005 до 0,1 включ.	15	30
Св. 0,1 до 1 включ.	12,5	25
Св. 1 до 10 включ.	10	20

2 Бюджет неопределенности измерений свободной и общей щелочности

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений свободной и общей щелочности

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		(от 0,005 – 0,1) мг-экв./дм^3	(св. 0,1 – 1) мг-экв./дм^3	(св. 1 – 10) мг-экв./дм^3
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_1, %	B	1,5	1,3	1,3
Определение поправочного коэффициента для раствора соляной кислоты, u_2, %	B	0,5	0,5	0,5
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	1,8	1,8	1,8
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r (σ_r), %	A	9	7	5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{I(ПОБ)}$ ($\sigma_{I(ПОБ)}$), %	A	10	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, %		15	12,5	10
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн}$) при k = 2, %		30	25	20

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 № 027/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений свободной и общей щелочности в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах методом потенциометрического титрования
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,%		
		(от 0,005 – 0,1) мг-экв./дм^3	(св. 0,1 – 1) мг-экв /дм^3	(св. 1 – 10) мг-экв./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

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

gost.e-ecolog.ru