ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

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



С.А. Хахалин

сентябре 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СУЛЬФАТ-ИОНОВ В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ, ПОДЗЕМНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2:3:4.240-2007

(ФР.1.31.2007.03815)

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»).

Главный инженер ФБУ «ФЦАО», к.х.н. В.С. Талисманов

Разработчик:

Федеральное бюджетное учреждение «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»)

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика ***преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.***

1ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений сульфат-ионов в питьевых, поверхностных, подземных и сточных водах гравиметрическим методом.

Диапазон измерений от 20 до 500 мг/дм^3.

Если массовая концентрация сульфат-ионов в пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация их соответствовала регламентированному диапазону.

Определению мешают силикаты (более 25 мг/дм^3), ионы железа (более 10 мг/дм^3), взвешенные и коллоидные вещества, гуминовые вещества, сульфиты.

Мешающие влияния устраняют предварительной обработкой пробы перед осаждением сульфат-ионов (п.8.2).

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 – Диапазоны измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 20 до 100 включ.	15	30
Св. 100 до 200 включ.	12	24
Св. 200 до 500 включ.	9	18

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, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, материалы и реактивы.

3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда и материалы

- 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.
- Гири по ГОСТ 7328-2001.
- Шкаф сушильный типа СНОЛ.
- Печь муфельная любого типа, обеспечивающая температурный режим от 700 до 900 °С.
- Баня водяная любого типа.
- Электроплитка с регулятором нагрева и закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.
- Колбы мерные, 2-100-2, 2-250-2, 2-500-2 по ГОСТ 1770-74.
- Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$ по ГОСТ 29227-91.
- Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности вместимостью 50 $см^3$ по ГОСТ 29169-91.
- Цилиндры или мензурки, 1(3)-50, 1(3)-100, 1(3)-250 по ГОСТ 1770-74.
- Государственный стандартный образец состава раствора сульфат-иона с погрешностью аттестованного значения не более 1% при Р=0,95.
- Стаканы химические В-1-100, В-1-250, В-1-500 по ГОСТ 25336-82.
- Колбы конические по ГОСТ 25336-82.
- Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82.
- Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82.
- Тигли фарфоровые диаметром 25-35 мм по ГОСТ 9147-80.
- Стеклянные палочки.
- Часовые стекла диаметром 7-10 мм.
- Капельницы по ГОСТ 25336-82.
- Эксикатор по ГОСТ 25336-82.
- Фильтры мембранные «Владипор МФА-МА», С, 44 мкм по ТУ 6-05-1903.
- Фильтр обеззоленный «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.
- Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181-76.

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.

3.2 Реактивы

- Барий хлористый дигидрат по ГОСТ 4108-72.
- Кислота хлористоводородная (соляная) по ГОСТ 3118-77.
- Кислота азотная по ГОСТ 4461-77.
- Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277-75.
- Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.
- Метиловый оранжевый, индикатор.
- Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300-87.
- Кальций хлористый безводный (для эксикатора) по ТУ 6-09-4711-81.
- Раствор йода, фиксанал 0,1 н по ТУ 6-09-2540-87.
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
- Вода бидистиллированная или деионизованная по ГОСТ Р 52501-2005.

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

Гравиметрический метод определения массовой концентрации сульфат-ионов основан на их способности образовывать в слабокислой среде в присутствии ионов бария малорастворимый осадок сульфата бария.

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 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

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой гравиметрического 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	(20 ± 5)°С.
Атмосферное давление	(84-106) кПа.
Относительная влажность не более 80 % при температуре 25°С.	
Напряжение в сети	(220 ± 22) В.
Частота переменного тока	(50 ± 1) Гц.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: отбор проб, подготовка прибора к работе, приготовление вспомогательных растворов и устранение мешающих влияний.

8.1 Отбор 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».

Пробу фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в дистиллированной воде. Допустимо использование бумажных фильтров «синяя лента». При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата следует отбросить.

8.1.2 Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают раствором соляной кислоты 1:1, затем тщательно промывают водопроводной водой и ополаскивают дистиллированной водой.

8.1.3 Пробы воды отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутыли, подготовленные по п.8.1.2. Объем отбираемой пробы должен быть равен удвоенному объему, необходимому для проведения измерений.

8.1.4 Пробы хранят при температуре 2-5°С. Пробу анализируют в течение 7 дней после отбора проб. Если в воде присутствуют заметные количества других соединений минеральной или органической серы, определение необходимо выполнить не позднее суток после отбора проб.

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

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

8.2 Устранение мешающих влияний

8.2.1 Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием (п.8.1.1) или центрифугированием пробы. Для удаления гумусовых веществ пробу воды пропускают через колонку (d = 1,5 ÷ 2 см; h = 25 ÷ 30 см), заполненную активированным углем БАУ, со скоростью 2 $см^3$/мин.

8.2.2 Для устранения мешающего влияния силикатов пробу воды требуемого объема помещают в стакан, добавляют 5 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:1 и выпаривают досуха на водяной бане. Сухой остаток нагревают в сушильном шкафу в течение 1 ч при t = 105°С, смачивают 5 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:50, нагревают на плитке до начала кипения и добавляют 25 $см^3$ дистиллированной воды. Горячий раствор фильтруют и промывают фильтр 10-15 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:50. Доводят объем пробы до исходного дистиллированной водой и выполняют определение по п.9.

8.2.3 Мешающее влияние железа устраняют, осаждая его в виде гидроксида. Для этого к фильтрату, полученному после отделения силикатов (или к исходной пробе, если отделение силикатов не проводилось), прибавляют 1 $см^3$ раствора азотной кислоты, кипятят при слабом нагревании 5-10 мин, прибавляют раствор аммиака до щелочной реакции и помещают на водяную баню на 30 мин. Выделившиеся гидроксиды отфильтровывают, осадок на фильтре промывают небольшим количеством горячей дистиллированной воды, доводят объем фильтрата до исходного и выполняют определение по п. 9.

8.3 Приготовление растворов

8.3.1 Приготовление раствора бария хлористого с массовой долей 10%

На аналитических весах взвешивают 12 г бария хлористого дигидрата, растворяют в 90 $см^3$ дистиллированной воды и фильтруют через фильтр синяя лента. Срок хранения 6 месяцев.

8.3.2 Приготовление раствора серебра азотнокислого

2,50 г нитрата серебра растворяют в 25 $см^3$ бидистиллированной воды и добавляют 0,25 $см^3$ концентрированной азотной кислоты.

Хранят в склянке из темного стекла до внешних изменений.

8.3.3 Приготовление раствора соляной кислоты (1:1)

50 $см^3$ концентрированной соляной кислоты приливают к 50 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 6 месяцев.

8.3.4 Приготовление раствора соляной кислоты (1:50)

2 $см^3$ концентрированной соляной кислоты приливают к 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 3 месяца.

8.3.5 Приготовление 0,5% раствора метилоранжа

Навеску 0,25 г метилоранжа растворяют в 50 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в склянке из темного стекла до помутнения или изменения окраски.

8.3.6 Приготовление раствора аммиака с массовой долей 12%

50 $см^3$ концентрированного аммиака вносят в колбу вместимостью 100 $см^3$ и добавляют 50 $см^3$ дистиллированной воды.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 2 месяца.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений можно провести качественное определение сульфат-ионов в исследуемой воде. Для этого берут 5 $см^3$ пробы, прибавляют 4-5 капель соляной кислоты (1:1) и 0,5 $см^3$ 10% раствора хлористого бария. По характеру выделяющейся мути и осадка судят ориентировочно о содержании сульфат-ионов и подбирают соответствующие объемы проб для анализа.

Если сразу появляется слабая муть, ориентировочное содержание сульфат-ионов составляет от 10 до 100 $мг/дм^3$. При появлении сильной быстрооседающей мути ориентировочное содержание сульфат-ионов составляет от 100 до 500 $мг/дм^3$.

Отбирают пробу воды объемом 50-250 $см^3$ в зависимости от предполагаемого содержания сульфат-ионов (см. таблицу 2).

Таблица 2

Предполагаемое содержание сульфат-ионов, $мг/дм^3$	Объем пробы воды, $см^3$
От 20 до 100 включ.	250
Св. 100 до 250 включ.	100
Св. 250 до 500 включ.	50

Пробу воды помещают в стакан нужной вместимости, добавляют 1-2 капли раствора метилоранжа и 2 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:1. Смесь нагревают до кипения, затем при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой прибавляют по каплям 3 $см^3$ горячего раствора хлорида бария.

Дают пробе немного отстояться и добавляют к прозрачной жидкости над осадком несколько капель раствора хлорида бария. При появлении мути вводят еще 0,2 $см^3$ раствора хлорида бария для обеспечения полноты осаждения сульфат-ионов.

Смесь перемешивают в течение 1 мин, накрывают стакан часовым стеклом, нагревают 2 ч на кипящей водяной бане и оставляют при комнатной температуре до следующего дня.

На следующий день жидкость над осадком, не взмучивая последний, фильтруют через фильтр «синяя лента», который предварительно промывают горячей дистиллированной водой и спиртом (для уплотнения).

Осадок сульфата бария 2-3 раза промывают декантацией, для чего заливают 20-30 $см^3$ горячей дистиллированной воды, перемешивают стеклянной палочкой, затем дают отстояться. Просветлевшую жидкость над осадком осторожно сливают при помощи стеклянной палочки на фильтр в воронке, но так, чтобы осадок оставался в стакане. Далее к осадку добавляют небольшое количество дистиллированной воды, взбалтывают осадок

и, не давая отстояться, по палочке переносят на фильтр. Прилипшие к стенкам стакана частицы осадка снимают небольшим кусочком фильтра с помощью стеклянной палочки. Последнюю тщательно обтирают другим кусочком фильтра, оба кусочка присоединяют к осадку и обмывают палочку дистиллированной водой над фильтром с осадком.

Осадок на фильтре осторожно промывают несколько раз небольшими порциями горячей дистиллированной воды до отрицательной реакции на наличие хлоридов. Для проверки на часовое стекло помещают несколько капель фильтрата и добавляют раствор нитрата серебра. При образовании мути промывание осадка продолжают до ее исчезновения.

Фильтр с осадком переносят в предварительно прокаленный до постоянной массы и взвешенный тигель, высушивают, нагревая на плитке, затем обугливают в муфельной печи, стараясь, чтобы бумага не воспламенялась, и прокаливают при t=800°С до тех пор, пока осадок не станет белым. Охлажденный в эксикаторе тигель с осадком взвешивают. Повторяют процедуру прокаливания и взвешивания до тех пор, пока разница между взвешиваниями не превысит 1 мг. Повторное прокаливание проводят в течение 40-60 мин.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию сульфат-ионов X (мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(a - b) \cdot 0{,}4115 \cdot 1000}{V}, \qquad (1)$$

где: a – масса тигля с осадком, мг;

b – масса пустого тигля, мг;

0,4115 – коэффициент пересчета с $BaSO_4^{2-}$ на SO_4^{2-};

V – объем пробы, взятой на анализ, см^3.

При необходимости 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:

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

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 3.

При невыполнении условия (3) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

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.

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

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

Диапазон измерений, 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 20 до 100 включ.	28	36
Св. 100 до 200 включ.	22	31
Св. 200 до 500 включ.	20	25

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm U$, мг/дм^3,

где X – результат измерений массовой концентрации сульфат-ионов, мг/дм^3;

U – значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2), мг/дм^3.

$$U = 0{,}01 \cdot U_{отн.} \cdot X \qquad (4)$$

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

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm U_л$, мг/дм^3, 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 точности результатов измерений в лаборатории используют либо приведенные в бюджете неопределенности стандартные отклонения промежуточной прецизионности, либо установленные в лаборатории, при выполнении следующего условия:

$$\sigma_{R_л} \le \sigma_{I(TOE)} \le \sigma_R ,$$

где σ_R - стандартное отклонение (СКО) воспроизводимости, приведенное в бюджете неопределенности;

$\sigma_{I(TOE)}$ - 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:

$$K_л = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right|, \qquad (5)$$

где $X'_{ср}$ – результат измерений массовой концентрации сульфат-ионов в пробе с известной добавкой, мг/дм^3 – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3).

$X_{ср}$ – результат измерений массовой концентрации сульфат-ионов в исходной пробе, мг/дм^3 – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3).

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 2\sqrt{\sigma^2_{l(TOE)_{X'_{ср}}} + \sigma^2_{l(TOE)_{X_{ср}}}}, \qquad (6)$$

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

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.

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

$$K_к = | C_{ср} - C |, \qquad (8)$$

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

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

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 2 \cdot C \cdot 0{,}01 \cdot \sigma_{I(TOE)}, \qquad (9)$$

где $\sigma_{I(TOE)}$ - стандартное отклонение промежуточной прецизионности, соответствующее массовой концентрации сульфат-ионов в образце для контроля, мг/дм^3.

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

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_K \leq K \qquad (10)$$

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность[3], %		
		(от 20 – 100) мг/дм^3	(св. 100 - 200) мг/дм^3	(св. 200 - 500) мг/дм^3
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_1, %	B	1,8	1,5	1,5
Подготовка проб к анализу, u_2, %	B	2,3	2,3	2,3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[4], u_r (σ_r), %	A	10	8	7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, $u_{I(TOE)}$ ($\sigma_{I(TOE)}$), %	A	11	9	7,5
Стандартное отклонение измерений полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	A	13	11	9
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		15	12	9
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		30	24	18

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

№ 024/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации сульфат-ионов в питьевых, поверхностных, подземных и сточных водах гравиметрическим методом,

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

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

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:3:4:240-2007 «Методика измерений массовой концентрации сульфат-ионов в питьевых, поверхностных, подземных и сточных водах гравиметрическим методом», 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: 25.10.2011 г.

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

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 024/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации сульфат-ионов в питьевых, поверхностных, подземных и сточных водах гравиметрическим методом на 2 листах

1 Показатели точности измерений[1] приведены в таблице 1

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 20 до 100 включ.	15	30
Св. 100 до 200 включ.	12	24
Св. 200 до 500 включ.	9	18

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации сульфат-ионов

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации сульфат-ионов

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		(от 20 – 100) мг/дм^3	(св. 100 – 200) мг/дм^3	(св. 200 – 500) мг/дм^3
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_1, %	B	1,8	1,5	1,5
Подготовка проб к анализу, u_2, %	B	2,3	2,3	2,3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r (σ_r), %	A	10	8	7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, $u_{I(ТОБ)}$ ($\sigma_{I(ТОБ)}$), %	A	11	9	7,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R, (σ_R),%	A	13	11	9
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		15	12	9
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		30	24	18

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 промежуточной прецизионности.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 024/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации сульфат-ионов в питьевых, поверхностных, подземных и сточных водах гравиметрическим 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,%		
		(от 20 – 100) мг/дм^3	(св. 100 – 200) мг/дм^3	(св. 200 – 500) мг/дм^3
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r		
		28	22	20
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R[4]		
		36	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 одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений. Это соответствует экспериментальным данным, полученным в десяти лабораториях, при разработке данной методики.

gost.e-ecolog.ru