ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»



С.А. Хахалин

2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СУХОГО ОСТАТКА В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2:4.114-97

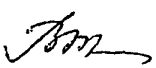
Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1997 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:

«Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»)
Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я № 86
Телефон: (495) 943-29-44
Телефон/факс: (495) 781-64-95; факс: (495) 781-64-96
E-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

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.

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации сухого остатка в питьевых, поверхностных и сточных водах гравиметрическим методом.

Диапазон измерений от 50 до 25000 мг/дм^3.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений[1] – расширенной относительной 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, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 50 до 200 включ.	9,5	19
Св. 200 до 5000 включ.	4,5	9
Св. 5000до 25000 включ.	2,5	5

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

3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

Весы лабораторные специального класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г по ГОСТ Р 53228-2008.

Сушильный шкаф, аттестованый для работы при t=105 ± 2°С.

Мензурки или цилиндры 1-50; 1-100; 1-200, 250; 1-500; 1-1000, ГОСТ 1770-74.

Баня водяная, ТУ 46-22-608-75.

Чашки выпарительные, ГОСТ 9147-80.

Эксикатор, ГОСТ 25336-82.

Бутыли из полимерного материала или стекла с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500-1000 $см^3$ для отбора и хранения проб.

3.2 Реактивы и материалы

Фильтр обеззоленный "белая лента", ТУ 6-09-1678-95.

Силикагель технический, ТУ 6-09-31-107-75.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

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.

4 ПРИНЦИП МЕТОДА

Гравиметрический метод определения массовой концентрации сухого остатка основан на взвешивании остатка, полученного при выпаривании аликвотной части отфильтрованной пробы исследуемой воды и высушенного при температуре 105±2°С.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

5.1 При выполнении измерений 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

Измерения проводятся 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;

напряжение сети (220±22) В;

частота переменного тока (50 ±1) Гц.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: отбор проб, подготовка посуды для отбора проб, подготовка фарфоровых чашек.

8.1 Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб промывают водопроводной водой, обрабатывают хромовой смесью, тщательно промывают водопроводной, затем 3-4 раза дистиллированной водой.

8.2 Отбор и хранение проб

Отбор проб питьевых вод производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51593-2000 "Вода питьевая. Отбор проб".

Отбор проб поверхностных и сточных вод производится в соответствии с требованиями 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».

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

Пробу воды анализируют в день отбора, не консервируют.

При отборе проб составляют сопроводительный документ, в котором указывают:

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

8.3 Подготовка фарфоровых чашек

Пустые пронумерованные чашки выдерживают в сушильном шкафу при температуре 105± 2°С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе, взвешивают.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Аликвотную часть (согласно таблице 2) пробы воды, предварительно профильтрованной через бумажный фильтр "белая лента", отобранную мензуркой или цилиндром, помещают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха. Чашку наполняют не более чем на 3/4 объёма.

Таблица 2

Диапазон измерений мг/дм^3	Объем аликвотной части пробы, см^3
От 50 до 500 включ.	100
Св. 500 до 1000 включ.	50
Св. 1000 до 10000 включ.	25

После выпаривания внешнюю поверхность чашки с сухим остатком тщательно вытирают и помещают в сушильный шкаф, нагретый до 105±2°С, высушивают в течение 3 часов, охлаждают в эксикаторе, взвешивают.

Высушивание, охлаждение в эксикаторе и взвешивание повторяют до достижения постоянной массы.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию сухого остатка X (мг/дм^3) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(M_1 - M_2) \times 1000}{V}, \qquad (1)$$

где M_1 - масса чашки с высушенным остатком, мг;

M_2 - масса пустой чашки, мг;

V - аликвотная часть пробы, 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:

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

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

Таблица 3– Значения предела повторяемости при вероятности Р=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
От 50 до 200 включ.	22
Св. 200 до 5000 включ.	10
Св. 5000до 25000 включ.	4

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

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm = 0,01 \cdot U \cdot X$, мг/дм^3,

где X – результат измерений массовой концентрации, установленный по п.10, мг/дм^3;

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

Значение U приведено в таблице 1.

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm 0,01 \cdot U_л \cdot X$, мг/дм^3, Р=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.

Примечание.

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 анализа возлагают на лицо, ответственное за систему качества в 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 разбавления пробы

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

$$K_к = \left| 2X'_{ср} - X_{ср} \right|, \qquad (4)$$

где $X'_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации сухого остатка в пробе, разбавленной в два раза, – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3).

$X_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации сухого остатка в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3).

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 2\sqrt{4\sigma^2_{I(TOE)_{X'_{cp}}} + \sigma^2_{I(TOE)_{X_{cp}}}}, \qquad (5)$$

где $\sigma^2_{I(TOE)_{X'_{cp}}}, \sigma^2_{I(TOE)_{X_{cp}}}$ - стандартные отклонения промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации сухого остатка в разбавленной пробе и в исходной пробе соответственно.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_K \leq K \qquad (6)$$

При невыполнении условия (6) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (6) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОЛУЧЕННЫХ В ДВУХ ЛАБОРАТОРИЯХ

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 4.

Таблица 4 – Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), R, %
От 50 до 200 включ.	25
Св. 200 до 5000 включ.	11
Св. 5000 до 25000 включ.	7

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность[3], %		
		(от 50 - 200) мг/дм^3	(св. 200 - 5000) мг/дм^3	(св. 5000 - 25000) мг/дм^3
Подготовка проб к анализу, u_1, %	B	2,7	2,7	2,7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[4], u_r (σ_r), %	A	8	3,5	1,4
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[4], $u_{I(ТОЕ)}$ ($\sigma_{I(ТОЕ)}$) , %	A	8,5	3,8	2
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	A	9	4	2,5
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c , %		9,5	4,5	2,5
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2 , %		19	9	5

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

№ 014/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации сухого остатка в питьевых, поверхностных и сточных водах гравиметрическим методом,

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

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

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:4.114-97 «Методика измерений массовой концентрации сухого остатка в питьевых, поверхностных и сточных водах гравиметрическим методом», 2011 г., на 12 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.

И.о. директора ФБУ «ФЦАО» С.А. Хахалин

Дата выдачи: 15.03.2011 г.

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

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел.: 646-6088, 668-7617, г. Москва, 2008 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 014/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации сухого остатка в питьевых, поверхностных 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 50 до 200 включ.	9,5	19
Св. 200 до 5000 включ.	4,5	9
Св. 5000до 25000 включ.	2,5	5

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации сухого остатка

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации сухого остатка

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		(50 – 200) мг/дм^3	(св. 200 – 5000) мг/дм^3	(св. 5000 – 25000) мг/дм^3
Подготовка проб к анализу, u_2, %	B	2,7	2,7	2,7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], $u_r(\sigma_r)$, %	A	8	3,5	1,4
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{(ПОБ)}(\sigma_{(ПОБ)})$, %	A	8,5	3,8	2
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R),%	A	9	4	2,5
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		9,5	4,5	2,5
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		19	9	5

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 № 014/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации сухого остатка в питьевых, поверхностных 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,%		
		(50 – 200) мг/дм^3	(св. 200 – 5000) мг/дм^3	(св. 5000 – 25000) мг/дм^3
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r		
		22	10	4
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R[4]		
		25	11	7

Эксперт в области аттестации
методик (методов измерений)
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 проверено по экспериментальным данным, полученным в десяти лабораториях, при разработке данной методики.

gost.e-ecolog.ru