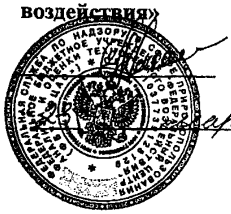
ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

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



С.А. Хахалин

апреля 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИД-ИОНОВ В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2:4.111-97

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

«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 хлорид-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах меркуриметрическим методом.

Диапазон измерений от 10 до 10000 мг/дм^3.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием сульфит-, тиосульфат-, сульфид-, роданид-, цианид- ионов, железа и органических веществ, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п.9.1).

Определению мешают ионы цинка, свинца, алюминия, никеля и хрома (III) при массовых концентрациях, превышающих 100 мг/дм^3, хромат-ионы при массовых концентрациях выше 2 мг/дм^3, также мешают бромид- и иодид- ионы. В таких водах хлориды определяют другими методами.

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 10 до 100 включ.	6	12
Св. 100 до 1000 включ.	5	10
Св. 1000 до 10000 включ.	4,5	9

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, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений применяются следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы и реактивы:

3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование

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.

pH-метр.

Государственные стандартные образцы (ГСО) состава раствора хлорид-ионов с массовой концентрацией 1 мг/дм^3. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации не более 1% при P=0,95.

Плитка электрическая лабораторная с регулятором температуры и закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

Сушильный шкаф электрический (200°С).

Штатив лабораторный ШЛ, ТУ 64-1-707-80.

3.2. Посуда

Колбы конические КН-2-250-18 ТХС ГОСТ 25336-82.

Колбы мерные 2-100(500,1000)-2, ГОСТ 1770-74.

Пипетки мерные 4(5)-2-1(2); 6(7)-2-5(10); 2(3)-2-25(50), ГОСТ 29227-91

Цилиндры мерные 2-100(1000), ГОСТ 1770-74.

Бюретки лабораторные 6-2-2(5); 2-2-10(25), ГОСТ 29251-91.

Воронки ХС, ГОСТ 25336-82.

Пробирки П-1-10-0,1 ХС, ГОСТ 1770-74.

Стаканчики для взвешивания СВ, ГОСТ 25336-82.

Склянки из темного стекла для хранения реактивов.

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

Примечания.

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

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

3 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.3. Реактивы

Ртуть (II) азотнокислая, ГОСТ 4520-78.
Натрия гидроксид, ГОСТ 4328-77.
Натрий хлористый (NaCl), ГОСТ 4233-77 или
стандарт-титр NaCl по ТУ 6-09-2540-87.
Натрий фосфорнокислый, ГОСТ 9397-68.
Азотная кислота, ГОСТ 4461-77.
Перекись водорода, ГОСТ 10929-76.
Спирт этиловый ректификованный технический, ГОСТ 18300-87.
Дифенилкарбазон, ГОСТ 17551-72.
Бромфеноловый синий, ТУ 6-09-1058-76.
Серебро азотнокислое, ГОСТ 1277-75.
Уголь активированный, ГОСТ 6217-74.
Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.
Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09-1181-89.
Фильтры обеззоленные, ТУ 6-09-1678-95.

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

Меркуриметрический метод определения массовой концентрации хлорид-ионов основан на взаимодействии хлорид-ионов с ионами ртути (II) с образованием малодиссоциированного соединения хлорида ртути.

Избыток ионов ртути (II) образует с индикатором дифенилкарбазоном в кислой среде (pH = 2,5 ± 0,2) окрашенное в фиолетовый цвет комплексное соединение, при появлении которого прекращают титрование.

Резкость перехода окраски индикатора в значительной мере зависит от соблюдения правильного значения pH раствора. Точное установление pH предусмотрено в ходе определения использованием смешанного индикатора и азотной кислоты. Величину pH определяют с помощью pH-метра.

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 титриметрического анализа, освоивший данную методику 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 должны быть проведены следующие работы: отбор проб, приготовление вспомогательных растворов, установление точной концентрации раствора нитрата ртути.

8.1 Отбор и хранение проб воды

8.1.1 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».

8.1.2 Пробы воды отбирают в бутыли из полимерного материала или стекла, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отобранной пробы должен быть не менее 200 $см^3$.

8.1.3 Пробы обычно не консервируют, хранят при комнатной температуре. В исключительных случаях, чтобы подавить биологические процессы, добавляют 2-4 $см^3$ хлороформа на 1 $дм^3$ пробы.

8.1.4 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 вспомогательных растворов

8.2.1 Приготовление раствора натрия хлористого нормальной концентрации 0,05 н.

2,9222 г хлористого натрия, предварительно высушенного при 105°С, помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу на 1000 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

Допускается приготовление раствора хлористого натрия из стандартитра (фиксанала).

Хранят в стеклянной емкости не более 3-х месяцев.

8.2.2 Приготовление раствора азотной кислоты

12,7 $см^3$ концентрированной азотной кислоты растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

Хранят в стеклянной емкости не более 3-х месяцев.

8.2.3 Приготовление смешанного индикатора

0,5 г дифенилкарбазона и 0,05 г бромфенолового синего помещают в стакан, растворяют в 5-10 $см^3$ 96%-ного этилового спирта, переносят в мерную колбу на 100 $см^3$ и доводят до метки 96%-ным этиловым спиртом.

Хранят в склянке из темного стекла в течение месяца.

8.2.4 Приготовление раствора гидроксида натрия нормальной концентрации 0,1 н.

4,0 г гидроксида натрия помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, после охлаждения раствор переносят в мерную колбу на 1000 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Хранят в полиэтиленовой емкости не более 1 месяца.

8.2.5 Приготовление раствора натрия фосфорнокислого массовой концентрации 5%

5 г натрия фосфорнокислого помещают в коническую колбу и растворяют в 95 $см^3$ дистиллированной воды.

Хранят в стеклянной емкости не более 3-х месяцев.

8.2.6 Приготовление раствора азотнокислого серебра

0,1699 г азотнокислого серебра помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу на 100 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

Хранят в емкости из темного стекла не более 3-х месяцев.

8.2.7 Приготовление раствора нитрата ртути (II) нормальной концентрации 0,05 н.

8,12 г $Hg(NO_3)_2$ или 8,57 г $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ или 8,34г $Hg(NO_3)_2 \cdot 0,5\ H_2O$ помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, приливают 1 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, помещают в мерную колбу на 1000 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Хранят в емкости из темного стекла не более 3-х месяцев.

8.3 Установление точной массовой концентрации раствора нитрата ртути

8.3.1 Установить точную нормальную концентрацию раствора нитрата ртути можно, определив коэффициент поправки к массовой концентрации раствора. Коэффициент поправки определяют по ГОСТ 25794.3-83.

8.3.2 Установление точной нормальной концентрации раствора нитрата ртути по раствору хлористого натрия.

В коническую колбу для титрования наливают 90 $см^3$ дистиллированной воды, приливают 10 $см^3$ раствора хлористого натрия (приготовленного по п.8.2.1), перемешивают, добавляют 0,3 $см^3$ смешанного индикатора, вводят по каплям раствор азотной кислоты до перехода окраски от синей к желтой, дополнительно приливают 1 $см^3$ раствора азотной кислоты (для установления pH=2,5) и титруют раствором нитрата ртути (II) до изменения желтой окраски на фиолетовую.

Для точного определения нормальной концентрации раствора нитрата ртути необходимо провести три параллельных определения. Расчет нормальной концентрации раствора нитрата ртути приведен в п.10.1.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Устранение мешающих влияний

9.1.1 При наличии мути и окраски, мешающих определению, пробу встряхивают с активированным углем (на 100 $см^3$ пробы добавляют 0,5 г

активированного угля). Уголь не должен содержать хлоридов, что устанавливается холостым опытом с дистиллированной водой. После обесцвечивания пробы ее фильтруют через плотный бумажный фильтр ("синяя лента") и фильтр промывают дистиллированной водой.

9.1.2 Для устранения мешающего влияния сульфит-, тиосульфат-, сульфид-, роданид- и цианид-ионов к анализируемой пробе добавляют 3-4 $см^3$ перекиси водорода, далее раствором гидроксида натрия (п. 8.2.4) доводят до pH = 9-11 (по универсальной индикаторной бумаге) и кипятят пробу в течение 5-7 мин.

9.1.3 Определение хлорид-ионов в окрашенных, сильно загрязненных органическими веществами сточных водах, проводят после предварительного выпаривания вод в щелочной среде (pH = 9-10) досуха. Остаток после выпаривания слегка прокаливают в течение 5 мин. при температуре 300°С и растворяют в горячей дистиллированной воде, приливая ее порциями.

9.1.4 Железо мешает в массовых концентрациях, превышающих 10 $мг/дм^3$, его связывают добавлением нескольких капель 5%-ного раствора натрия фосфорнокислого.

9.2 Предварительное измерение

Для правильного выбора аликвотной части перед началом анализа проводят качественное определение массовой концентрации хлорид-ионов.

Аликвотную часть анализируемой пробы объемом 5 $см^3$ помещают в пробирку вместимостью 10 $см^3$, подкисляют 1-2 каплями раствора азотной кислоты, прибавляют 3-5 капель раствора азотнокислого серебра и взбалтывают. По количеству осадка устанавливают аликвотную часть пробы, необходимую для проведения анализа согласно таблице 2.

Таблица 2

Характеристика осадка	Объем аликвотной части пробы, $см^3$
Большой хлопьевидный осадок	1-5
Сильная муть	10
Слабая муть	20-50
Опалесценция	50-100

9.3 Основное измерение

Отмеряют достаточный для измерения объем профильтрованной и обработанной при необходимости по п.9.1 анализируемой воды, переносят в коническую колбу для титрования, доводят, если необходимо, объем до 100 $см^3$ дистиллированной водой, добавляют 0,3 $см^3$ смешанного индикатора. Если анализируемый раствор окрашивается в желтый цвет, то добавляют по каплям раствор гидроксида натрия до перехода желтой окра-

ски в синюю, затем вводят по каплям раствор азотной кислоты до появления желтого окрашивания раствора, дополнительно приливают 1 $см^3$ раствора азотной кислоты (анализируемый раствор должен иметь pH=2,5±0,2) и титруют раствором азотнокислой ртути до фиолетового окрашивания.

Если после добавления смешанного индикатора анализируемая проба окрашивается в синий цвет, то, исключив добавление раствора гидроксида натрия, добавляют по каплям раствор азотной кислоты до появления желтого окрашивания и далее поступают, как указано выше.

Холостое измерение проводят со 100 $см^3$ дистиллированной воды, проводя ее через весь ход анализа.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Точную нормальную концентрацию нитрата ртути, С (моль·экв/$дм^3$) рассчитывают по формуле

$$C = \frac{0,05 \cdot 10}{V}, \qquad (1)$$

10 - аликвотная часть раствора хлористого натрия (NaCL), $см^3$;

C – нормальная концентрация раствора азотнокислой ртути [Hg(NOз)], моль·экв/$дм^3$;

V - объем раствора азотнокислой ртути, пошедший на титрование раствора хлористого натрия, $см^3$;

0,05 - нормальность раствора хлористого натрия.

10.2 Массовую концентрацию хлорид-ионов, Х (мг/$дм^3$) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(V_n - V_0) \times C \times 35,45 \times 1000}{V}, \qquad (2)$$

где V_n - объем раствора азотнокислой ртути, пошедший на титрование анализируемой пробы, $см^3$;

V_o - объем раствора азотнокислой ртути, пошедший на титрование холостой пробы, $см^3$;

C – нормальная концентрация раствора азотнокислой ртути;

35,45 - молярная масса эквивалента хлорида иона;

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

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (3)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0{,}01 \cdot r \cdot X_{ср} \qquad (4)$$

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

Таблица 3 – Значения предела повторяемости вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
От 10 до 100 включ.	10
Св. 100 до 1000 включ.	8
Св. 1000 до 10000 включ.	7

При невыполнении условия (4) 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.10.2, 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, 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.

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 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

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

где $X'_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации хлорид-ионов в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4).

$X_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации хлорид-ионов в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4).

$C_д$ – величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

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

где $\sigma^2_{I(TOE)_{x'_{cp}}}, \sigma^2_{I(TOE)_{x_{cp}}}$ - стандартные отклонения промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации хлорид-ионов в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно, мг/дм^3.

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 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением 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

$$K_к = \left| C_{ср} - C \right|, \qquad (8)$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации хлорид-ионов в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4);

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 2\sigma_{I(TOE)}, \qquad (9)$$

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

В качестве образца для контроля используется ГСО.

Процедуру анализа 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.

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 P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 10 до 100 включ.	15
Св. 100 до 1000 включ.	13
Св. 1000 до 10000 включ.	11

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], %		
		(10 - 100) мг/дм^3	(св. 100 - 1000) мг/дм^3	(св. 1000 - 10000) мг/дм^3
Подготовка проб к анализу, u_1, %	В	1,1	1,1	1,1
Приготовление раствора титранта, u_2	В	1,3	1,3	1,3
Стандартное отклонение результатов измерений объема титранта, израсходованного на титрование, u_3	А	4,7	4,7	4,7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[4], u_r (σ_r), %	А	3,5	3	2,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[4], $u_{I(TOE)}$ ($\sigma_{I(TOE)}$), %	А	4,5	4	3,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	А	5,5	4,5	4
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		6	5	4,5
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		12	10	9

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

№ 011/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации хлорид-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах меркуриметрическим 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 14.1:2:4.111-97 «Методика измерений массовой концентрации хлорид-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах меркуриметрическим 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.

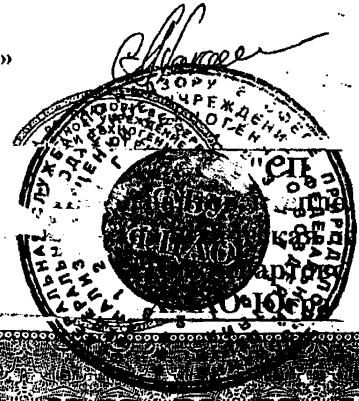
Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.

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.

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

Дата выдачи: 15.03.2011 г.



125080, г. Москва, Волоколам...

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" [лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ] тел.: 646-6088, 888-7617, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 011/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации хлорид-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах меркуриметрическим 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 10 до 100 включ.	6	12
Св. 100 до 1000 включ.	5	10
Св. 1000 до 10000 включ.	4,5	9

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации хлорид-ионов

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации хлорид-ионов

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		(10 – 100) мг/дм^3	(св. 100 – 1000) мг/дм^3	(св. 1000 – 10000) мг/дм^3
Подготовка проб к анализу, u_1, %	B	1,1	1,1	1,1
Приготовление раствора титранта, u_2, %	B	1,3	1,3	1,3
Стандартное отклонение результатов измерений объема титранта, израсходованного на титрование, u_3, %	B	4,7	4,7	4,7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r (σ_r), %	A	3,5	3	2,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{I(ТОВ)}$ ($\sigma_{I(ТОВ)}$), %	A	4,5	4	3,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R, (σ_R), %	A	5,5	4,5	4
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		6	5	4,5
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		12	10	9

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 № 011/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации хлорид-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах меркуриметрическим 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,%		
		(10 – 100) мг/дм^3	(св. 100 – 1000) мг/дм^3	(св. 1000 – 10000) мг/дм^3
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r		
		10	8	7
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R[4]		
		15	13	11

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