МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А.А. Соловьянов
" марта 1997г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СУХОГО ОСТАТКА В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.

ПНД Ф 14.1:2.114—97

Методика допущена для целей государственного экологического контроля.

Москва 1997г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику

Методика рассмотрена и одобрена Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и Главным метрологом Минприроды РФ.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа (КХА) проб природных и очищенных сточных вод для определения в них сухого остатка при массовой концентрации от 50 до 25000 мг/дм^3 гравиметрическим методом.

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

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

2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1

Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
от 50 до 200 вкл.	19	8	9
св. 200 до 5000 вкл.	9	3,5	4
св. 5000 до 25000 вкл.	5	1,4	2,5

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

- оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

Весы лабораторные, 2-го класса точности, ГОСТ 24104.

Сушильный шкаф, ГОСТ 13474.

Мензурки или цилиндры 1-50;

1-100;

1-200, 250;

1-500;

1-1000, ГОСТ 1770.

Баня водяная, ТУ 46-22-608.

Чашки выпарительные, ГОСТ 9147.

Эксикатор, ГОСТ 25336.

Бутыли 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.

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

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

4.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1 004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой гравиметрического метода анализа.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ 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 (80±5) %;

напряжение сети (220±10) В;

частота переменного тока (50 ±1) Гц.

7. ОТБОР ПРОБ. ИХ КОНСЕРВИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 **"Вода. Общие требования к отбору проб"**[@].

ПНД Ф 14.1:2.114-97 [@]*Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

7.1. Подготовка посуды для отбора проб

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

7.2. Отбор и хранение проб воды

Пробы воды, объемом не менее 500 $см^3$, отбирают в бутыли, 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;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

Подготовка фарфоровых чашек

Пустые пронумерованные чашки выдерживают в сушильном шкафу при температуре 105°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 массовой концентрации сухого остатка, мг/дм^3	Объем аликвотной части пробы, см^3
от 50 до 500 вкл.	100
св. 500 до 1000 вкл.	50
св. 1000 до 10000 вкл.	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 АНАЛИЗА

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

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

где M_1 - масса чашки с высушенным остатком, мг;

M_2 - масса пустой чашки, мг;

V - аликвотная часть пробы, см^3.

10.2. За результат анализа $X_{ср}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}.$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1-X_2| \leq r \cdot (X_1 + X_2)/200, \quad (1)$$

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

Таблица 3

Значения предела повторяемости при вероятности P=0,95

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

При невыполнении условия (1) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

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 вкл.	25
св. 200 до 5000 вкл.	11
св. 5000 до 25000 вкл.	7

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

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат анализа $X_{ср}$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{ср} \pm \Delta$, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X_{ср}$.

Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X_{ср} \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$,

где $X_{ср}$ – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

Примечание. При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;

- способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

12. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода разбавления пробы

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

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| 2X'_{ср} - X_{ср} \right|$$

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 (1) раздела 10.

$X_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации сухого остатка в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 10.

Норматив контроля $К$ рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{4\Delta^2_{л,X'_{ср}} + \Delta^2_{л,X_{ср}}},$$

где $\Delta_{л,X_ф}$, $\Delta_{л,X_ф}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации сухого остатка в разбавленной пробе и в исходной пробе соответственно.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \le К \qquad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Приложение (рекомендуемое)

Форма записи результатов анализа.

Проба	Наименование компонента	Результат определения	Расхождение между параллельными определениями		Результат анализа
			Фактическое	Допускаемое	
1	2	3	4	5	6

1.
2.
среднее.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY»- STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, лаб. 224
Факс: (3432) 502-117
Телефон: (3432) 502-295
E-mail: panova@uniim.ru

Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia
Fax: (3432) 502-117
Phone: (3432) 502-295
E-mail: panova@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.01.037 / 2004
CERTIFICATE
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации сухого остатка в пробах природных очищенных сточных вод гравиметрическим методом,*
разработанная *ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва),*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.
Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*
В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1.Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
от 50 до 200 вкл.	19	8	9
св. 200 до 5000 вкл	9	3.5	4
св.5000до 25000вкл	5	1.4	2.5

2.Диапазон измерений, значения пределов 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 50 до 200 вкл	22	25
св. 200 до 5000 вкл	10	11
св.5000до 25000вкл	4	7

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.
Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

видетельства 02.02.2004 г.

Зам. директора по научной работе И.Е.Добровинский

gost.e-ecolog.ru