ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Федеральный [illegible] анализа и оценки техноген-[illegible] воздействия»



_____ Г.М. Цветков

«07» июля 2005 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МУТНОСТИ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПО КАОЛИНУ И ПО ФОРМАЗИНУ

ПНД Ф 14.1:2:4.213 -05

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2005 г.

gost.e-ecolog.ru

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб питьевых, природных и сточных вод для определения мутности в диапазоне 0,1-5,0 мг/дм^3 (по каолину) и 1,0-100,0 ЕМФ (или ЕМ/дм^3) – единицах мутности по формазину турбидиметрическим методом.

Если при определении мутности по каолину ее величина превышает верхнюю границу диапазона (более 5 мг/дм^3), то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы величина мутности соответствовала регламентируемому диапазону.

Значения мутности в диапазоне 40-100 ЕМФ определяют после предварительного разбавления пробы.

1 ПРИНЦИП МЕТОДА

Турбидиметрический метод определения мутности основан на сравнении испытуемых проб со стандартными суспензиями каолина или формазина.

Оптическую плотность мутности измеряют при λ=520 нм в кювете с толщиной оптического слоя 50 мм.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Методика выполнения измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

Таблица 1 - Диапазон измерений, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при Р=0,95

Диапазон измерений	Показатель точности (границы относительной погрешности), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
По каолину, мг/дм^3			
От 0,1 до 5 вкл.	20	7	10
По формазину, ЕМФ			
От 1,0 до 13 вкл.	20	7	10
Св. 13 до 100 вкл.	14	5	7

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование

Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при λ=520 нм

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм

Весы лабораторные, например ВЛР-200, ГОСТ 24104-2001

Гири, ГОСТ 7328-2001

Колбы мерные вместимостью 25, 100, 500, 1000 см^3, ГОСТ 1770-74

Пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3, ГОСТ 29227-91

Цилиндры мерные вместимостью 100 см^3, ГОСТ 1770-74

ГСО мутности водных растворов с аттестованным значением 4000 ЕМФ (ГСО 7271-96)

3.2 Реактивы, материалы

Каолин обогащенный для парфюмерной промышленности, ГОСТ 21285-75 или для кабельной промышленности, ГОСТ 21288-75

Пирофосфат калия или натрия

Сульфат гидразина, ГОСТ 5841-74

Гексаметилентетрамин (уротропин), ТУ 6-09-09-353-74

Формалин, ГОСТ 1625-75

Хлороформ, ГОСТ 20015-74

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72

Вода бидистиллированная, ТУ 6-09-2502-77

Фильтры мембранные с диаметром пор 0,5-0,8 мкм

Шелковое сито (диаметр отверстий 0,1 мм)

Примечания. 1. Допускается применять средства измерения, устройства, материалы и реактивы, отличные от указанных выше, но не уступающие им по метрологическим и техническим характеристикам.

2. Все реактивы должны иметь квалификацию "хч" или "чда".

4 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

4.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

4.3 Организация обучения персонала безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90

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

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и уложившегося в нормативы контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

Температура окружающего воздуха	(20 ± 5)° С.
Атмосферное давление	(84-106) кПа.
Относительная влажность воздуха	до 80 % при t = 25°.
Частота переменного тока	(50 ± 1) Гц.
Напряжение в сети	(220 ± 22) В.

7 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

7.1 Отбор проб производят в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб" и ГОСТ Р 51593-2000 "Вода питьевая. Отбор проб".

7.2 Посуда для отбора проб и проведения анализа должна быть очищена соляной кислотой или хромовой смесью, хорошо промыта проточной и ополоснута дистиллированной водой.

7.3 Пробы воды отбирают в бутыли из полимерного материала или стекла, подготовленные по п.7.2 и предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 500 $см^3$. Пробы анализируют не позднее, чем через 24 часа после отбора. Проба может быть законсервирована добавлением хлороформа из расчета 2-4 $см^3$ на 1 $дм^3$.

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

- цель анализа;
- место и время отбора;
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка прибора

Подготовку прибора к работе проводят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора.

8.2 Подготовка мембранного фильтра

Мембранные фильтры проверяют на отсутствие трещин, помещают в стакан с дистиллированной водой, нагретой до 80°С, доводят до кипения на слабом огне и кипятят в течение 10 минут.

Кипячение повторяют 2-3 раза с новыми порциями дистиллированной воды.

8.3 Приготовление растворов

8.3.1 Приготовление стандартных суспензий каолина

8.3.1.1 Приготовление основной стандартной суспензии каолина

Каолин просеивают через шелковое сито с диаметром отверстий 0,1 мм.

25-30 г каолина хорошо взбалтывают с 3-4 $дм^3$ дистиллированной воды и оставляют на 24 часа. После этого сифоном, не взмучивая осадка, отбирают среднюю неосветлившуюся часть жидкости. К оставшейся части вновь приливают 3 $дм^3$ дистиллированной воды, сильно взбалтывают, оставляют на 24 часа и вновь отбирают среднюю неосветлившуюся часть. Операцию повторяют трижды, каждый раз присоединяя неосветлившуюся в течение суток суспензию к ранее собранной. Накопленную суспензию хорошо взбалтывают и через 3 суток жидкость над осадком сливают, так как она содержит слишком мелкие частицы каолина.

К полученному осадку добавляют 100 $см^3$ дистиллированной воды, взбалтывают и получают основную стандартную суспензию. Концентрацию полученной суспензии определяют гравиметрически из двух или более параллельных проб. Для этого 5 $см^3$ суспензии помещают в доведенный до постоянной массы бюкс, высушивают при t=105°С до постоянной массы, взвешивают и рассчитывают содержание каолина в суспензии.

Основную стандартную суспензию каолина стабилизируют пирофосфатом калия или натрия (200 мг на 1 $дм^3$) и консервируют формалином (10 $см^3$ на 1 $дм^3$) или хлороформом (1 $см^3$ на 1 $дм^3$).

Основная стандартная суспензия должна содержать около 1 $г/дм^3$ каолина.

Раствор суспензии коалина стабилен в течение 6 месяцев.

8.3.1.2 Приготовление промежуточной стандартной суспензии каолина концентрацией 50 мг/дм³

Промежуточную суспензию каолина готовят разведением основной стандартной суспензии бидистиллированной водой, исходя из точного содержания взвеси каолина в основной стандартной суспензии. Перед приготовлением основную стандартную суспензию тщательно перемешивают.

Промежуточную суспензию каолина хранят не более суток.

8.3.1.3 Приготовление рабочих стандартных суспензий каолина

0,2–0,4–1–2–3–4–6–10 $см^3$ тщательно перемешанной промежуточной суспензии вносят в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки бидистиллированной водой. Полученные растворы имеют концентрации 0,1–0,2–0,5–1,0–1,5–2,0–3,0–5,0 $мг/дм^3$.

Рабочие растворы суспензии каолина готовят в день проведения анализа.

8.3.2 Приготовление стандартных суспензий формазина

8.3.2.1 Приготовление основной стандартной суспензии формазина концентрацией 400 ЕМФ (0,4 ЕМ/см³)

Основную стандартную суспензию готовят из ГСО в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией.

Приготовление основной стандартной суспензии формазина изложено в Приложении А.

Срок хранения основной стандартной суспензии – 2 месяца в темноте при t=25±5°С.

8.3.2.2 Приготовление промежуточной стандартной суспензии формазина концентрацией 40 ЕМФ (0,04 ЕМ/см^3)

50 см^3 тщательно перемешанной основной стандартной суспензии формазина вносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой.

Срок хранения 2 недели.

8.3.2.3 Приготовление рабочих стандартных суспензий формазина

2,5–5–10–20–40–50–75–100 см^3 предварительно перемешанной промежуточной суспензии формазина вносят в мерные колбы на 100 см^3, доводят до метки бидистиллированной водой. Полученные рабочие стандартные суспензии имеют концентрации: 1–2–4–8–16–20–30–40 ЕМФ.

Рабочие растворы стабильны в течение недели.

8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией мутности 0,1–5,0 мг/дм^3 или 1,0–40,0 ЕМФ.

Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п. 6 и 10.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс - величину мутности в мг/дм^3 (ЕМФ).

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в п.8.3.1.3 или п.8.3 2.3).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$| X - C | \le 0{,}01 \cdot 1{,}96 \cdot \sigma_{R_i} \cdot C,$$

где X – результат контрольного измерения мутности в образце для градуировки, мг/дм^3 (ЕМФ);

C – аттестованное значение мутности в образце для градуировки, мг/дм^3 (ЕМФ);

σ_{R_i} – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_i} = 0{,}84\ \sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 1.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

9 МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

Определению мутности мешает окраска пробы. Окраску воды (кроме желтых оттенков) определяют после удаления мутности центрифугированием и вычитают эту величину из общей измеренной величины.

Желтый цвет пробы не оказывает влияния на значение мутности.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

В кювету с толщиной оптического слоя 50 мм вносят тщательно перемешанную испытуемую пробу и снимают показания прибора при λ=520 нм. Если цветность исследуемой пробы ниже 10° (по хром-кобальтовой шкале), то в качестве фона используют бидистиллированную воду. Если цветность исследуемой пробы выше 10°, то фоном служит исследуемая проба, из которой удалены взвешенные вещества центрифугированием или фильтрованием через обработанные по п. 8.2 мембранные фильтры.

При анализе пробы воды выполняют не менее двух параллельных определений.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Величину мутности X (мг/дм^3, ЕМФ) находят по соответствующему градуировочному графику. Если пробы была разбавлена, то учитывается коэффициент разбавления.

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:

$$|X_1 - X_2| \le r \cdot (X_1 + X_2)/200 , \qquad (1)$$

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

Таблица 2 - Значения предела повторяемости при P=0,95

Диапазон измерений	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
По каолину, мг/дм^3	
От 0,1 до 5,0 вкл.	20
По формазину, ЕМФ	
От 1,0 до 13 вкл.	20
Св. 13 до 100 вкл.	14

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 3.

Таблица 3 - Значения предела воспроизводимости при P=0,95

Диапазон измерений	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
По каолину, мг/дм^3	
От 0,1 до 5,0 вкл.	28
По формазину, ЕМФ	
От 1,0 до 13 вкл.	28
Св. 13 до 100 вкл.	20

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

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. 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: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X_{ср}$. Значения δ приведены 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).

12.2 В том случае, если значение мутности в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, допускается разбавление пробы таким образом, чтобы значение мутности соответствовало регламентированному диапазону.

13 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 применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | C_{ср} - C |$$

где $C_{ср}$ – результат измерения мутности в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11;

С – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_л,$$

где $\pm \Delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$К_к \leq К \qquad (2)$$

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 А

Приготовление основной стандартной суспензии концентрацией 400 ЕМФ (0,4 ЕМ/см^3) из формазина

Раствор А: 0,25 г сульфата гидразина растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до 25 см^3.

Осторожно! Сульфат гидразина ядовит и канцерогенен.

Раствор Б: 2,5 г гексаметилентетрамина растворяют в 25 см^3 бидистиллированной воды.

Оба приготовленных раствора количественно переносят в мерную колбу на 500 см^3, выдерживают 24 часа при t=25±5°С. Доводят до метки бидистиллированной водой.

Срок хранения 2 месяца в темноте при t=25±5°С.

0176

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 224.01.02.108 / 2005

Методика выполнения измерений мутности питьевых, природных и сточных вод
наименование измеряемой величины, объекта
турбидиметрическим методом по каолину и по формазину,
и методов измерений
разработанная ФГУ «ФЦАМ МПР РОССИИ» (г. Москва)
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ
и регламентированная в ПНД Ф 14.1:2.4.213-05
обозначение и наименование документа

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

диапазон измерений, характеристики погрешности измерений (неопределенность измерений) и (или) характеристики составляющих погрешности (при необходимости – нормативы контроля)

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам.директора по научной работе С.В. [illegible]

Зав.лабораторией В.Е. [illegible]

Дата выдачи: 27.06 2005

Срок действия: –

ДЛЯ ДОКУМЕНТОВ

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
тел.:(343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru

Приложение к свидетельству № 224.01.02.108 / 2005
об аттестации методики выполнения измерений
мутности питьевых, природных и сточных вод турбидиметрическим методом по каолину и по формазину

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ±δ, %
По каолину, мг/дм^3			
От 0 1 до 5 вкл.	7	10	20
По формазину, ЕМФ			
От 1 до 13 вкл.	7	10	20
Св. 13 до 100 вкл.	5	7	14

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0 95

Диапазон измерений	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, %
По каолину, мг/дм^3		
От 0.1 до 5 вкл	20	28
По формазину, ЕМФ		
От 1 до 13 вкл.	20	28
Св. 13 до 100 вкл.	14	20

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

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории

gost.e-ecolog.ru