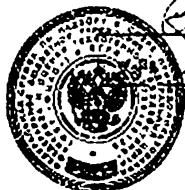


**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

**УТВЕРЖДАЮ**

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



*С.А. Хяхалин*  
С.А. Хяхалин

*2011* 2011 г.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД**

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ  
КОНЦЕНТРАЦИИ БОРА В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ,  
ПОДЗЕМНЫХ ПРЕСНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ  
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С АП-РЕЗОРЦИНОМ**

**ПНД Ф 14.1:2:3:4.237-2007**

**(ФР 1.31.2007.03812)**

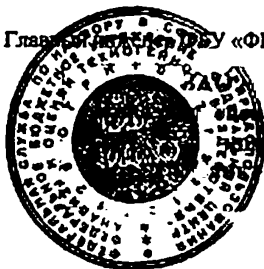
**Методика допущена для целей государственного  
экологического контроля**


**МОСКВА 2007 г.  
(издание 2011 г.)**

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»).

Главный специалист 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: [info@fcao.ru](mailto:info@fcao.ru), [www.fcao.ru](http://www.fcao.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 бора в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с АШ-резорцином.

Диапазон измерений от 0,04 до 6 мг/дм<sup>3</sup>.

Оптимальное содержание бора в природных и сточных водах, позволяющее проводить определение без предварительного разбавления анализируемой пробы воды, составляет 0,04 – 0,6 мг/дм<sup>3</sup>.

Если массовая концентрация бора в анализируемой пробе превышает 0,6 мг/дм<sup>3</sup>, то пробу необходимо разбавлять.

Основные компоненты, входящие в состав вод, практически не мешают определению бора в условиях проведения анализа при содержании в аликвотной части анализируемой пробы воды: натрий – до 200 мг; калий – до 65 мг; магний – до 20 мг; кальций – до 20 мг; хлорид-ион до 100 мг; фторид-ион – до 40 мг; сульфат-ион – до 200 мг; карбонат-ион – до 20 мг; гидрокарбонат-ион – до 10 мг; нитрит-ион – до 0,05 мг; нитрат-ион – до 1000 мг.

При содержании кальция и магния более 20 мг в аликвотной части анализируемой пробы воды, необходимо увеличить количество добавляемого в ходе анализа ЭДТА (Трилона Б) до 0,5 г.

## 2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений<sup>1</sup> – расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата 2 приведены в таблице 1. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А.

Значения показателя точности измерений используют при:

- оформлению результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке качества проведения испытаний в лаборатории;
- оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории

---

<sup>1</sup> В соответствии с ГОСТ Р 5.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

Таблица 1 – Диапазоны измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений,	Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u$ , %	Расширенная относительная неопределенность <sup>2</sup> , $U$ при коэффициенте хвата $k = 2$ , %
От 0,04 до 0,1 вкл.	13	26
Св. 0,1 до 0,6 вкл.	10	20
Св. 0,6 до 6 вкл.	8,5	17

### 3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

#### 3.1 Средства измерений

Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны  $\lambda = 530$  нм.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

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.

Колбы мерные вместимостью 50, 100, 500, 1000 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-74.

Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10 см<sup>3</sup> по ГОСТ 29227-91.

Пипетки с одной отметкой вместимостью 25 см<sup>3</sup> по ГОСТ 29169-91.

Цилиндры мерные вместимостью 10, 100, 500 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-74.

ГСО с аттестованным содержанием бора 1 мг/см<sup>3</sup> и погрешностью аттестованного значения не более 1% при  $P=0,95$ .

#### 3.2 Вспомогательное оборудование

Колбы конические Кн-1-100 по ГОСТ 25336-82.

Стаканчики для взвешивания Н-1-50 ТХС по ГОСТ 25336-82.

Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83.

<sup>2</sup> Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

### Примечания.

1 Допускается использование других средств измерений, вспомогательного оборудования, посуды и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

### 3.3 Реактивы и материалы

Соляная кислота по ГОСТ 3118-77.

Борная кислота по ГОСТ 9656-77.

Уксусная кислота по ГОСТ 61-75.

Натрий гидроокись по ГОСТ 4328-77.

Динатриевая соль этилендиамина-N, N, N', N' - тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б, комплексон III) по ГОСТ 10652-73.

АШ-резорцин по ТУ 6-09-07-1590-87.

p-Нитрофенол по ТУ 6-09-3973-75.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Фильтры обеззоленные по ТУ 6-09-1678-95.

Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181-76.

### 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

Фотометрический метод определения массовой концентрации бора основан на образовании окрашенного в розовый цвет комплексного соединения борной кислоты с АШ-резорцином в уксуснокислой среде (рН=5,3-5,8). Соотношение бора и АШ-резорцина в комплексе 1:1. Оптическую плотность раствора измеряют при длине волны 530 нм в кювете с толщиной оптического слоя 10 мм.

Реакция бора с АШ-резорцином протекает во времени, поэтому оптическую плотность растворов следует измерять на следующий день после их приготовления (через 17-20 час).

## 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 экстракционно-фотометрического анализа, изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоколориметра и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

## 7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (20±5)°С;
- атмосферное давление (84,0-106,7) кПа;
- относительная влажность не более 80% при температуре 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, подготовка прибора к работе, приготовление вспомогательных растворов, установление и контроль стабильности градуировочной характеристики.

### 8.1 Отбор и хранение 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».

8.1.2 Посуду для отбора проб и проведения анализа промывают водопроводной водой, обрабатывают хромовой смесью, ополаскивают водопроводной водой и несколько раз дистиллированной водой.

8.1.3 Пробы воды отбирают в бутылки из стекла, не содержащего бор и предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 100 см<sup>3</sup>.

8.1.4 Пробы воды не консервируют и хранят не более 3-х суток.

8.1.5 При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указываются:

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

### 8.2 Подготовка прибора

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

### 8.3 Приготовление растворов

#### 8.3.1 Приготовление раствора гидроксида натрия с массовой долей 2%

Навеску 2 г гидроксида натрия помещают в коническую колбу и растворяют в 98 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 3-х месяцев.

### **8.3.2 Приготовление раствора соляной кислоты (1:19)**

К 950 см<sup>3</sup> дистиллированной воды добавляют 50 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты ( $\rho=1,19$ ). Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 6 месяцев.

### **8.3.3 Приготовление раствора трилона Б (Комплексон III) с массовой долей 10%**

Навеску 10 г трилона Б помещают в коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и добавляют 90 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор нейтрализуют 2% раствором гидроксида натрия до  $pH=5,6$  по индикаторной бумажке.

Срок хранения 3 месяца.

### **8.3.4 Приготовление раствора п-нитрофенола с массовой долей 0,1%**

Навеску 0,1 г п-нитрофенола помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят до внешних изменений.

### **8.3.5 Приготовление раствора АШ-резорцина с массовой долей 0,05%**

Навеску 0,05 г АШ-резорцина помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливают 30-50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, перемешивают до растворения соли и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор готовят в количестве, достаточном на 3-4 рабочих дня и хранят в темном прохладном месте.

### **8.3.6 Приготовление ацетатного буферного раствора с $pH=5,6-5,8$**

Навеску 72 г гидроксида натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и растворяют в 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. После охлаждения раствора прибавляют 115,7 см<sup>3</sup> концентрированной уксусной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают. Величину  $pH$  контролируют на  $pH$ -метре.

Срок хранения 1 месяц.

### **8.3.7 Приготовление основного градуировочного раствора бора с массовой концентрацией 100 мкг/см<sup>3</sup> из ГСО**

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. 1 см<sup>3</sup> раствора должен содержать 100 мкг бора.

Срок хранения 1 месяц.



### 8.3.8 Подготовка основного градуировочного раствора бора с массовой концентрацией 100 мкг/см<sup>3</sup> из борной кислоты

Навеску 0,286 г высушенной в эксикаторе борной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения 1 месяц.

### 8.3.9 Подготовка рабочего градуировочного раствора бора с массовой концентрацией 10 мкг/см<sup>3</sup>

Раствор готовят из основного градуировочного раствора бора путем разбавления. 10 см<sup>3</sup> основного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой. 1 см<sup>3</sup> раствора должен содержать 10 мкг бора.

Раствор готовят в день проведения анализа.

## 8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией бора от 0,04 до 0,60 мг/дм<sup>3</sup>. Условия проведения анализа должны соответствовать п.7.

Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 2. Образцы для градуировки готовят в мерных колбах вместимостью 50 см<sup>3</sup> и проводят через весь ход анализа по п.9.

Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5 %.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора бора (C=10 мкг/см <sup>3</sup> ), помещенная в мерную колбу вместимостью 50 см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	Массовая концентрация бора в градуировочных растворах, мг/дм <sup>3</sup>
1	0,0	0,0
2	0,2	0,04
3	0,5	0,10
4	0,8	0,16
5	1,0	0,20
6	1,5	0,30
7	2,0	0,40
8	2,5	0,50
9	3,0	0,60

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 концентрации вещества в мг/дм<sup>3</sup>.

### 8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также после ремонта или проверки прибора, при использовании новой партии реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

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

$$|X - C| \leq 0,01 \cdot 1,96 \cdot C \cdot u_{I(ГОЕ)}, \quad (1)$$

где  $X$  – результат контрольного измерения массовой концентрации бора в образце для градуировки, мг/дм<sup>3</sup>;

$C$  – аттестованное значение массовой концентрации бора, мг/дм<sup>3</sup>;

$u_{I(ГОЕ)}$  – стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, %.

Значения  $u_{I(ГОЕ)}$  приведены в Приложении А.

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 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Аликвотную часть анализируемой воды 1-25 см<sup>3</sup>, содержащую не более 30 мкг бора (оптимально 5-20 мкг), помещают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>. Если аликвота менее 25 см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до ≈ 25 см<sup>3</sup>. Прибавляют 2 капли 0,1% раствора п-нитрофенола и нейтрализуют соляной кислотой (1:19) до обесцвечивания желтого раствора (в случае кислых вод сначала добавляют гидроксид натрия до появления желтой окраски индикатора, а затем добавляют раствор соляной кислоты

до обесцвечивания раствора). Далее прибавляют 2 см<sup>3</sup> 10% раствора трилона Б (при содержании кальция и магния более 20 мг в аликвотной части анализируемой пробы воды прибавляют 5 см<sup>3</sup> 10% раствора трилона Б), добавляют 5 см<sup>3</sup> 0,05 % раствора АШ-резорцина. Раствор перемешивают после добавления каждого реактива. Раствор доводят до метки ацетатным буферным раствором, тщательно перемешивают и оставляют в темном месте до следующего дня.

На следующий день (через 17-20 ч) измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре или фотоколориметре при длине волны 530 нм в кювете с толщиной оптического слоя 10 мм по отношению к холстой пробе.

## 10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию бора  $X$  (мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot K \quad (2)$$

где  $C$  - массовая концентрация бора, найденная по градуировочному графику, мг/дм<sup>3</sup>;

$K$  - коэффициент разбавления.

При необходимости за результат измерений  $X_{cp}$  принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (3)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot \gamma \cdot X_{cp} \quad (4)$$

где  $\gamma$  - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 3.

При невыполнении условия (4) 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 анализа 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 <sup>3</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,04 до 0,1 вкл.	22	31
Св. 0,1 до 0,6 вкл.	20	25
Св. 0,6 до 6 вкл.	14	22

## 11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

где  $X$  – результат измерений массовой концентрации бора, установленный по п.10, мг/дм<sup>3</sup>;

$U$  – значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата  $k=2$ ), мг/дм<sup>3</sup>.

$$U = 0,01 \cdot U_{\text{омн.}} \cdot X \quad (5)$$

Значение  $U_{\text{омн.}}$  приведено в таблице 1.

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:  $X \pm U_n$ , мг/дм<sup>3</sup>,  $P=0,95$ , при условии  $U_n < U$ , где  $U_n$  – значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата  $k=2$ ), 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 стабильности градуировочной характеристики и проведении контроля процедуры измерений в лаборатории используют либо приведенные в бюджете неопределенности стандартные отклонения промежуточной прецизионности, либо установленные в лаборатории, при выполнении следующего условия:  $\sigma_{R_s} \leq \sigma_{I(ТОЕ)} \leq \sigma_R$ , где  $\sigma_R$  - стандартное отклонение (СКО) воспроизводимости, приведенное в бюджете неопределенности;

$\sigma_{I(ТОЕ)}$  - стандартное отклонение (СКО) промежуточной прецизионности, приведенное в бюджете неопределенности;

$\sigma_{R_s}$  - 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  $K_x$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_x$  рассчитывают по формуле

$$K_x = | X'_{cp} - X_{cp} - C_d |, \quad (5)$$

где  $X'_{cp}$  - результат анализа массовой концентрации бора в пробе с известной добавкой - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4), мг/дм<sup>3</sup>;

$X_{cp}$  - результат анализа массовой концентрации бора в исходной пробе - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4), мг/дм<sup>3</sup>.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = 2 \sqrt{\sigma_{I(ТОЕ)X_{cp}}^2 + \sigma_{I(ТОЕ)X'_{cp}}^2}, \quad (6)$$

где  $\sigma_{I(ТОЕ)_{x_{cp}}}^2, \sigma_{I(ТОЕ)_{x_0}}^2$  - стандартные отклонения промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации бора в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_x \leq K \quad (7)$$

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  $K_x$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_x$  рассчитывают по формуле

$$K_x = | C_{cp} - C |, \quad (8)$$

где  $C_{cp}$  – результат анализа массовой концентрации бора в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4), мг/дм<sup>3</sup>;

$C$  – аттестованное значение образца для контроля, мг/дм<sup>3</sup>.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

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

где  $\sigma_{I(ТОЕ)}$  - стандартное отклонение промежуточной прецизионности, соответствующее массовой концентрации бора в образце для контроля, мг/дм<sup>3</sup>.

$C$  – аттестованное значение образца для контроля, мг/дм<sup>3</sup>.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_x \leq K \quad (10)$$

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	Оцен-ка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		(от 0,04 – 0,1) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 0,1 – 0,6) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 0,6 – 6) мг/дм <sup>3</sup>
Приготовление градуировочных растворов, $u_1$ , %	В	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, $u_2$ , %	В	1,5	1,3	1,3
Подготовка проб к анализу, $u_3$ , %	В	1,8	1,8	1,8
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>3</sup> , $u_r$ ( $\sigma_r$ ), %	А	8	7	5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности <sup>3</sup> , $u_{I(ПОВ)}$ ( $\sigma_{I(ПОВ)}$ ), %	А	9	7,5	7
Стандартное отклонение измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_R$ ( $\sigma_R$ ), %	А	11	9	8
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		13	10	8,5
Расширенная относительная неопределенность, ( $U_{\text{отн.}}$ ) при $k = 2$ , %		26	20	17
<p><b>П р и м е ч а н и я.</b></p> <p>1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.</p> <p>2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.</p>				

<sup>3</sup> 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  
№ 028/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации бора в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с АШ-резорцином,

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

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

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:3:4:237-2007 «Методика измерений массовой концентрации бора в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с АШ-резорцином», 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: 25.11.2011 г.



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



## ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 028/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации бора в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с АШ-резорцином на 2 листах

1 Показатели точности измерений<sup>1</sup> приведены в таблице 1

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u$ , %	Расширенная относительная неопределенность <sup>2</sup> , $U$ при коэффициенте охвата $k = 2$ , %
От 0,04 до 0,1 вкл.	13	26
Св. 0,1 до 0,6 вкл.	10	20
Св. 0,6 до 6 вкл.	8,5	17

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации бора

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации бора

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		(от 0,04 – 0,1) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 0,1 – 0,6) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 0,6 – 6) мг/дм <sup>3</sup>
Приготовление градуировочных растворов, $u_1$ , %	В	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, $u_2$ , %	В	1,5	1,3	1,3
Подготовка проб к анализу, $u_3$ , %	В	1,8	1,8	1,8
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>3</sup> , $u_r$ ( $\sigma_r$ ), %	А	8	7	5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности <sup>3</sup> , $u_{I(ТОВ)}$ ( $\sigma_{I(ТОВ)}$ ), %	А	9	7,5	7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_R$ ( $\sigma_R$ ), %	А	11	9	8
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		13	10	8,5
Расширенная относительная неопределенность, ( $U_{омк.}$ ) при $k = 2$ , %		26	20	17
<b>Примечания.</b>				
1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.				
2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.				

<sup>1</sup> В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

<sup>2</sup> Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

<sup>3</sup> Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

## ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 028/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации бора в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с АШ-резорцином 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 0,04 – 0,1) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 0,1 – 0,6) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 0,6 – 6) мг/дм <sup>3</sup>
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	$r$		
		22	20	14
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	$R^4$		
		31	25	22

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»  
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389,  
дата выдачи: 24.11.2009 г.)



Т.Н. Попова

<sup>4</sup> 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.