

**МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ
РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

УТВЕРЖДАЮ

**Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды**



А.А. Соловьянов
А.А. Соловьянов
" *сентября* " 1997 г.

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.)**

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/дм³ гравиметрическим методом.

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Гравиметрический метод определения массовой концентрации сухого остатка основан на взвешивании высушенного при температуре 105±2°C 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 среднесquareматическое отклонение повторяемости), σ _p , % | Показатель воспроизводимости (относительное среднесquareматическое отклонение воспроизводимости), σ _в , % |
|--|---|--|--|
| 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.

Баян водяная, ТУ 46-22-608.

Чашки выпарительные, ГОСТ 9147.

Эксикатор, ГОСТ 25336.

Бутыли с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500 - 1000 см³ 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 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$;

атмосферное давление $(84,0-106,7)$ кПа $(630-800)$ мм.рт.ст);

относительная влажность $(80 \pm 5)\%$;

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"⁶.

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 см³, 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°C 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 объема.

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 $105 \pm 2^\circ\text{C}$, 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/дм³) 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, см³.

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

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}.$$

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. 5000 до 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_{cp} в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{cp} \pm \Delta$, $P=0,95$,

где Δ - показатель точности методики.

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

Значение δ приведено в таблице 1.

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

где X_{cp} - результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_*$ - 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_* с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = \left| 2X'_{cp} - X_{cp} \right|$$

где X'_{cp} – 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_{cp} – 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 K рассчитывают по формуле:

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

где $\Delta_{л, X'_{cp}}$, $\Delta_{л, X_{cp}}$ – 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: $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (2)$$

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

620219, Екатеринбург,
ГСП-424,
ул. Красносельская, 4, янб. 224

Факс: (3432) 502-117
Телефон: (3432) 502-295
E-mail: pmc@vniim.ru

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

Dept. 224, 4, Kremnitsyulays St., 620219, GSP-424, Ekaterinburg, Russia

Fax: (3432) 502-117
Phone: (3432) 502-295
E-mail: pmc@vniim.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 _p , % | 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 |

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0.95

| Диапазон измерений, мг/дм ³ | Предел повторяемости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, % | Предел воспроизводимости (относительное значение допустимого 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. 5000 до 25000 вкл. | 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 стабильности измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

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

4. Дата выдачи свидетельства: 02.02.2004 г.

Зам. директора по научной работе

И.В.Добровинский

