

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

**УТВЕРЖДАЮ**

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



*С.А. Хахалин* С.А. Хахалин

*2011 г.* 2011 г.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД**

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ  
КОНЦЕНТРАЦИИ СУХОГО ОСТАТКА В ПИТЬЕВЫХ,  
ПОВЕРХНОСТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ  
ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**ПНД Ф 14.1:2.4.114-97**

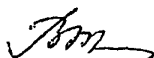
**Методика допущена для целей государственного  
экологического контроля**

**МОСКВА 1997 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 инженер 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 сухого остатка в питьевых, поверхностных и сточных водах гравиметрическим методом.

Диапазон измерений от 50 до 25000 мг/дм<sup>3</sup>.

## 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.

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 50 до 200 включ.	9,5	19
Св. 200 до 5000 включ.	4,5	9
Св. 5000 до 25000 включ.	2,5	5

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.

<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  $P = 0,95$ .

### **3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ**

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы материалы.

#### **3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства**

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.

Сушильный шкаф, аттестованный для работы при  $t=105 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Мензурки или цилиндры 1-50; 1-100; 1-200, 250; 1-500; 1-1000, ГОСТ 1770-74.

Баня водяная, ТУ 46-22-608-75.

Чашки выпарительные, ГОСТ 9147-80.

Эксикатор, ГОСТ 25336-82.

Бутили из полимерного материала или стекла с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500-1000 см<sup>3</sup> для отбора и хранения проб.

#### **3.2 Реактивы и материалы**

Фильтр обеззоленный "белая лента", ТУ 6-09-1678-95.

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

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

#### **П р и м е ч а н и я.**

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.

### **4 ПРИНЦИП МЕТОДА**

Гравиметрический метод определения массовой концентрации сухого остатка основан на взвешивании остатка, полученного при выпаривании аликвотной части отфильтрованной пробы исследуемой воды и высушенного при температуре  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ .

## **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 гравиметрического анализа и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

## **7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ 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 не более 80% при  $t=25^\circ\text{C}$ ;

напряжение сети  $(220 \pm 22)$  В;

частота переменного тока  $(50 \pm 1)$  Гц.

## **8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ**

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: отбор проб, подготовка посуды для отбора проб, подготовка фарфоровых чашек.

### **8.1 Подготовка посуды для отбора проб**

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

### **8.2 Отбор и хранение проб**

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».

Пробы воды, объемом не менее 500 см<sup>3</sup>, отбирают в бутылки из полимерного материала или стекла, 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;
- объем пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

### **8.3 Подготовка фарфоровых чашек**

Пустые пронумерованные чашки выдерживают в сушильном шкафу при температуре 105± 2°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 измерений мг/дм <sup>3</sup>	Объем аликвотной части пробы, см <sup>3</sup>
От 50 до 500 включ.	100
Св. 500 до 1000 включ.	50
Св. 1000 до 10000 включ.	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 ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию сухого остатка  $X$  (мг/дм<sup>3</sup>) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(M_1 - M_2) \times 1000}{V}, \quad (1)$$

где  $M_1$  - масса чашки с высушенным остатком, мг;

$M_2$  - масса пустой чашки, мг;

$V$  - аликвотная часть пробы, см<sup>3</sup>.

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

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

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot X_{cp} \quad (3)$$

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

Таблица 3— Значения предела повторяемости при вероятности  $P=0,95$ 

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %
От 50 до 200 включ.	22
Св. 200 до 5000 включ.	10
Св. 5000 до 25000 включ.	4

При невыполнении условия (3) 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<sup>3</sup>,

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

$U$  — 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:  $X \pm 0,01 \cdot U_x \cdot X$ , мг/дм<sup>3</sup>,  $P=0,95$ , при условии  $U_x < U$ , где  $U_x$  — 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 разбавления пробы

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

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле

$$K_x = \left| 2X'_{cp} - X_{cp} \right|, \quad (4)$$

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 (3).

$X_{cp}$  – результат анализа массовой концентрации сухого остатка в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3).

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = 2 \sqrt{4\sigma_{I(ТОВ)_{\text{исп}}}^2 + \sigma_{I(ТОВ)_{\text{исп}}}^2}, \quad (5)$$

где  $\sigma_{I(ТОВ)_{\text{исп}}}$ ,  $\sigma_{I(ТОВ)_{\text{исп}}}$  - стандартные отклонения промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации сухого остатка в разбавленной пробе и в исходной пробе соответственно.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_{\text{к}} \leq K \quad (6)$$

При невыполнении условия (6) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (6) 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 вероятности  $P=0,95$**

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), R, %
От 50 до 200 включ.	25
Св. 200 до 5000 включ.	11
Св. 5000 до 25000 включ.	7

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	Оцен- ка типа	Стандартная относительная неопределенность <sup>3</sup> , %		
		(от 50 - 200) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 200 - 5000) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 5000 - 25000) мг/дм <sup>3</sup>
Подготовка проб к анализу, $u_1$ , %	В	2,7	2,7	2,7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>4</sup> , $u_r$ ( $\sigma_r$ ), %	А	8	3,5	1,4
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности <sup>4</sup> , $u_I$ ( $\sigma_{I(ПОВ)}$ ) ( $\sigma_{I(ПОВ)}$ ), %	А	8,5	3,8	2
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_R$ ( $\sigma_R$ ), %	А	9	4	2,5
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		9,5	4,5	2,5
Расширенная относительная неопределенность, ( $U_{отн.}$ ) при $k = 2$ , %		19	9	5
<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>3</sup> Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

<sup>4</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

№ 014/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации сухого остатка в питьевых, поверхностных и сточных водах гравиметрическим 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 14.1:2.4.114-97 «Методика измерений массовой концентрации сухого остатка в питьевых, поверхностных и сточных водах гравиметрическим методом», 2011 г., на 12 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, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1. Контакт: (495) 943-29-44, [www.fscan.ru](http://www.fscan.ru)

## ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 014/01.00301-2010/2011 об аттестации  
методики измерений массовой концентрации сухого остатка в питьевых,  
поверхностных и сточных водах гравиметрическим методом  
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, и, %	Расширенная относительная неопределенность <sup>2</sup> , U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 50 до 200 включ.	9,5	19
Св. 200 до 5000 включ.	4,5	9
Св. 5000 до 25000 включ.	2,5	5

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации сухого остатка

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации сухого остатка

Источник неопределенности	Оцен-ка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		(50 – 200) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 200 – 5000) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 5000 – 25000) мг/дм <sup>3</sup>
Подготовка проб к анализу, $u_1$ , %	B	2,7	2,7	2,7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>3</sup> , $u_2$ ( $\sigma_r$ ), %	A	8	3,5	1,4
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности <sup>3</sup> , $u_3$ ( $\sigma_{\text{проб}}$ ), %	A	8,5	3,8	2
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_4$ ( $\sigma_R$ ), %	A	9	4	2,5
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		9,5	4,5	2,5
Расширенная относительная неопределенность, ( $U_{\text{отн.}}$ ) при k = 2, %		19	9	5
<b>Примечания.</b> 1 Оценка (неопределенности) типа A получена путем статистического анализа ряда наблюдений. 2 Оценка (неопределенности) типа B 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 промежуточной прецизионности.

## ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 014/01.00301-2010/2011 об аттестации  
методики измерений массовой концентрации сухого остатка в питьевых,  
поверхностных и сточных водах гравиметрическим 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 $P = 0,95, \%$		
		( 50 – 200) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 200 – 5000) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 5000 – 25000) мг/дм <sup>3</sup>
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	$r$		
		22	10	4
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	$R^4$		
		25	11	7

Эксперт в области аттестации  
методик (методов измерений)  
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.