

**Общество с ограниченной ответственностью
Научно-производственное предприятие «Эксорб»
Центр химико-аналитических испытаний «ЭКСОРБ»**



**Методика
измерений**

НД 1.3 – 2008

Методика (метод) измерений

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

**МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СУХОГО ОСТАТКА
В ПРОБАХ НЕОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД
ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Аттестована
ФБУ «Ивановский ЦСМ»

Регистрационный номер в
Информационном фонде
по обеспечению единства
измерений ФР.1.31.2013.15359

г. Екатеринбург, 2008
(издание 2013 г.)

СВЕДЕНИЯ О РАЗРАБОТКЕ

РАЗРАБОТАНА: Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственное предприятие «Эксорб» Центр химико-аналитических испытаний «ЭКСОРБ»

ИСПОЛНИТЕЛЬ: Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственное предприятие «Эксорб» Центр химико-аналитических испытаний «ЭКСОРБ»

620014 Россия, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 5, офис 218

тел. (343) 371-25-30, 371-56-61 факс (343) 371-20-20

Директор: Ремез Виктор Павлович.

СВЕДЕНИЯ ОБ АТТЕСТАЦИИ

АТТЕСТОВАНА: Федеральным бюджетным учреждением «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в Ивановской области» (ФБУ «Ивановский ЦСМ»)

Номер и дата выдачи аттестата аккредитации 01.00259-2008 от 24.12.2008

Свидетельство об аттестации методики измерений 18/144-01.00259-2008/2013 от 19.02.2013

153000, г. Иваново, ул. Почтовая, д.31/42, тел./факс (4932)41-60-79

Директор: Кудрявцев Дмитрий Иванович

СВЕДЕНИЯ О РЕГИСТРАЦИИ

Регистрационный код методики измерений по Федеральному реестру

ФР.1.31.2013.15359

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику измерений массовой концентрации сухого остатка в пробах неочищенных сточных вод гравиметрическим методом.

Диапазон измерений от 150 до 2000 мг/дм³.

Если массовая концентрация сухого остатка в анализируемой пробе меньше нижней границы диапазона, то для анализа отбирают больший объем пробы.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Приписанные характеристики погрешности методики измерений и ее составляющих при доверительной вероятности Р=0,95 приведены в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r , мг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , мг/дм ³	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), $\pm\Delta$, мг/дм ³
от 150 до 2000 вкл.	11	14	27

3 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике измерений использованы ссылки на следующие документы по стандартизации и/или классификаторы:

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений

точности на практике»

ГОСТ Р 53228-08 «Весы неавтоматического действия. Часть 1.

Метрологические и технические требования. Испытания»

ГОСТ 1770-74 «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия»

ГОСТ 29169-91 «Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой»

ТУ 6-09-1678-86 «Фильтры обеззоленные(белая, красная, синяя ленты)»

ГОСТ 9147-80 «Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия»

ГОСТ 25336-82 «Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры»

ГОСТ 450-77 «Кальций хлористый технический. Технические условия»

ГОСТ 3956 -76 «Селикагель технический. Технические условия». С Изм.№1.

ГОСТ 12.4.021-75 «ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования»

ГОСТ 12.1.004-91 «ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования».

ГОСТ 12.4.009-83 «ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание»

ГОСТ 12.1.007-76 «ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности»

ГОСТ 12.1.019-79 «ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты»

ГОСТ 12.0.004-90 «ССБТ. Организация обучения безопасности труда. Общие положения»

Примечание: При пользовании настоящим документом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов (и классификаторов) на территории Российской Федерации по соответствующему указателю стандартов (и классификаторов), составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям,

опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) стандартом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод гравиметрический, заключается в определении массы остатка, полученного после выпаривания профильтрованной пробы сточной воды и высушенного при температуре 105 °С.

5 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ И РЕАКТИВАМ

- Весы лабораторные специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 210 г по ГОСТ Р 53228-08.
- Колбы мерные 1(2)-50(200)-2 по ГОСТ 1770-74.
- Пипетка 2-2-50 по ГОСТ 29169-91.
- Фильтры обеззоленные «красная лента» по ТУ 6-09-1678-86.
- Чашка фарфоровая по ГОСТ 9147-80 вместимостью 50 см³.
- Шкаф сушильный, обеспечивающий температуру нагрева (105±10) °С.
- Эксикатор по ГОСТ 25336-82, заполненный хлористым кальцием или силикагелем.
- Кальций хлористый гранулированный по ГОСТ 450-77, прокаленный при температуре (250±50) °С.
- Силикагель по ГОСТ 3956-76, высушенный при температуре (180±30) °С.

Допускается применение других типов средств измерений, посуды, вспомогательного оборудования и реагентов, с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками.

6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Лабораторные помещения, в которых проводится работа, должны:

- быть оснащены приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021-75;
- соответствовать требованием пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91;

- иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

Анализ должен выполняться с соблюдением основных правил безопасной работы в химических лабораториях:

- при работе с химическими реагентами по ГОСТ 12.1.007-76;
- при работе с электрооборудованием и электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

Организация обучения сотрудников безопасности труда должна соответствовать ГОСТ 12.0.004-90.

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование и опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе практического обучения и уложившегося в нормативы контроля при проведении процедур контроля.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При проведении измерений должны соблюдаться следующие условия:

- температура окружающего воздуха (25 ± 5) °C;
- относительная влажность воздуха в помещении лаборатории не более 80%;
- атмосферное давление (750 ± 50) мм рт. ст.

9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

9.1 Отбор проб сточной воды производится согласно 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».

9.2 Пробы помещают в стеклянную или полиэтиленовую посуду с плотно закрывающейся крышкой, предварительно ополоснутую отбираемой водой.

9.3 Если анализ выполняют в день отбора пробы, то пробу не консервируют.

9.4 Если анализ не может быть произведен в день отбора, пробу консервируют, добавляя 2 см³ хлороформа на 1 дм³ воды, и хранят при комнатной температуре. Срок хранения законсервированной пробы не более 2 суток.

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Подготовка фарфоровых чашек

Фарфоровые чашки помещают в сушильный шкаф и высушивают при температуре (105 ± 10) °C до постоянной массы. После этого чашки охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

10.2 Подготовка пробы

Анализируемую пробу фильтруют через фильтр «красная лента» в сухую

коническую колбу вместимостью 250 см³, отбрасывая первые порции фильтрата. Если фильтрат мутный, то для фильтрования используют более плотный фильтр или проводят повторное фильтрование.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Раствор объемом 50-100 см³, полученный по п. 10.2, помещают в подготовленную фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха.

Затем чашку с сухим остатком переносят в сушильной шкаф, высушивают при температуре (105±10) °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию сухого остатка (Х) в мг/дм³ вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 1000 \cdot 1000}{50},$$

где m_1 – масса чашки с остатком после высушивания, г;

m_2 – масса пустой чашки, г.

За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, абсолютное значение расхождения между которыми при доверительной вероятности Р = 0,95 не должно превышать величины предела повторяемости (r).

При превышении предела повторяемости (r) получают еще один результат определения. Если при этом размах ($X_{\max} - X_{\min}$) трех результатов параллельных определений равен или меньше r^* , то в качестве результата измерений принимают среднее арифметическое значение трех результатов параллельных определений. Если размах ($X_{\max} - X_{\min}$) больше r^* , то в качестве результата измерений принимают медиану трех результатов параллельных определений.

Значения пределов повторяемости при доверительной вероятности Р=0,95 приведены в таблице 2.

Таблица 2

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r, мг/дм ³	Предел повторяемости (для трех результатов параллельных определений, *, мг/дм ³)
От 150 до 2000 вкл.	29	36

Для оценки приемлемости результатов измерений, полученных в двух лабораториях, рассчитывают величину

$$R_k = \left| \bar{X}_1 - \bar{X}_2 \right|,$$

где \bar{X}_1 и \bar{X}_2 – результаты измерений массовой концентрации сухого остатка, полученные в разных лабораториях, мг/дм³.

Если $R_k \leq R$, где R – предел воспроизводимости для двух результатов измерений, то в качестве окончательного результата используют их среднее арифметическое значение.

При превышении значения предела воспроизводимости используют методы оценки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности Р=0,95 приведены в таблице 3.

Таблица 3

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, мг/дм ³
от 150 до 2000 вкл.	39

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений (\bar{X}) в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$(\bar{X} \pm \Delta) \text{ мг/дм}^3, \quad P = 0,95;$$

где Δ - характеристика погрешности (показатель точности) результата измерений для данного значения массовой концентрации определяемого компонента, мг/дм^3 .

Значения показателя точности при доверительной вероятности $P=0,95$ приведены в таблице 1.

Допустимо результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде

$$(\bar{X} \pm \Delta_n) \text{ мг/дм}^3, \quad P = 0,95, \text{ при условии } \Delta_n < \Delta,$$

где Δ_n - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Численные значения результата измерений и характеристики погрешности должны оканчиваться цифрой одного и того же разряда.

14 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- 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).

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата измерений отдельно взятой контрольной процедуры (K_k) с нормативом контроля (K).

Средствами контроля являются представительные пробы сточной воды. Контрольные процедуры реализуют с применением метода разбавления.

При реализации контрольной процедуры получают результаты контрольных измерений содержания определяемого показателя в рабочей пробе (\bar{X}) и в рабочей пробе, разбавленной в η раз (\bar{X}').

Значение коэффициента разбавления η должно удовлетворять условию:

$$\bar{X} - \frac{\bar{X}}{\eta} > (\Delta_{\eta, \bar{X}} + \Delta_{\eta, \bar{X}}),$$

где $\pm \Delta_{\eta, \bar{X}}$ ($\pm \Delta_{\eta, \bar{X}'}$) – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие содержанию компонента в рабочей пробе (расчетному значению содержания компонента в разбавленной пробе соответственно).

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле

$$K_k = \eta \bar{X}' - \bar{X}$$

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\eta^2 \cdot \Delta_{\eta, \bar{X}'}^2 + \Delta_{\eta, \bar{X}}^2}$$

где $\pm \Delta_{\eta, \bar{X}'} (\pm \Delta_{\eta, \bar{X}})$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие содержанию компонента в разбавленной пробе (в рабочей пробе соответственно).

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия $|K_k| \leq K$.

При превышении нормативов контроля эксперимент повторяют.

При повторном невыполнении условия $|K_k| \leq K$ выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

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

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РЕГИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР СТАНДАРТИЗАЦИИ,
МЕТРОЛОГИИ И ИССЛЕДОВАНИЙ В ИВАНОВСКОЙ ОБЛАСТИ»

153000, г. Иваново, ул. Почтовая, д. 31/42.
Телефон (4932) 32-84-37, факс (4932) 41-60-79. E-mail: post@csniivanovo.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 18/144-01.00259-2008/2013
об аттестации методики (метода) измерений

Методика (метод) измерений массовой концентрации сухого остатка в пробах неочищенных сточных вод, разработанная ООО НПП «Эксорб» Центром химико-аналитических испытаний «ЭКСОРБ» (г. Екатеринбург) и регламентированная в документе НД 1.3-2008 «Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации сухого остатка в пробах неочищенных сточных вод гравиметрическим методом» (2013 г., стр.14),
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений и ее экспериментального исследования.

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, представленными на обратной стороне свидетельства.

Заместитель директора

И.А. Дегтярев

Дата выдачи 19.02.2013 г.



МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

1 Диапазон измерений, значение пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности Р=0,95

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости, r , мг/дм ³	Предел воспроизводимости, R , мг/дм ³
от 150 до 2000 вкл.	29	39

2 Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r , мг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , мг/дм ³	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), $\pm \Delta$, мг/дм ³
от 150 до 2000 вкл.	14	14	27

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 промежуточной прецизионности погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируются Руководством по качеству лаборатории.

Ключевые слова:

массовая концентрация сухого остатка, гравиметрический метод

Утверждена «19» февраля 2013 г.

Руководитель

предприятия-разработчика

Директор

ООО НПП «Эксорб»



В.П. Ремез

«19» февраля 2013 г.

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.