

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

**УТВЕРЖДАЮ**

**Директор ФГБУ**

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



**В.В. Новиков**

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД**

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ  
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ  
ГИДРОКАРБОНАТОВ  
В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД  
ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**ПНД Ф 14.1:2:3.99-97**

**Методика допущена для целей государственного  
экологического контроля**

**МОСКВА  
(Издание 2017 г)**

## 1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику измерений массовой концентрации гидрокарбонатов в пробах природных (поверхностных и подземных) и сточных вод в диапазоне от 10,0 до 1200 мг/дм<sup>3</sup> потенциометрическим (вариант 1) или обратным (вариант 2) титрованием.

Измерениям по варианту 1 мешают компоненты пробы, загрязняющие поверхности электродов, измерениям по варианту 2 мешают мутность, окраска пробы, наличие в ней свободного хлора.

Устранение мешающих влияний осуществляют в соответствии с п. 11.

## 2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 12.0.004-2015 ССБТ. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

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

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

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

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

ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия.

ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия.

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия.

ГОСТ 4199-76 Реактивы. Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия.

ГОСТ 4234-77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия (с Изменениями № 1, 2).

ГОСТ 6755-88 Поглотитель химический известковый ХП-И. Технические условия.

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

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия.

ГОСТ 16317-87 Приборы холодильные электрические бытовые. Общие технические условия.

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

ГОСТ 27068-86 Реактивы. Натрий серноватистоокислый (натрия тиосульфат) 5-водный. Технические условия

ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.

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

ГОСТ 29224-91 Посуда лабораторная стеклянная. Термометры жидкостные стеклянные лабораторные. Принципы устройства, конструирования и применения.

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

ГОСТ 29251-91 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования.

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб.

ГОСТ 31957-2012 Вода. Методы определения щёлочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов.

ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ Р 52501-2005 (ИСО 3696:1987) Вода для лабораторного анализа. Технические условия.

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

ГОСТ Р 55878-2013 Спирт этиловый технический гидролизный ректифицированный. Технические условия.

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

ГОСТ OIML R 76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

ТУ 6-09-1181-89 Бумага индикаторная универсальная для определения pH 1-10 и 7-14. Технические условия.

ТУ 6-09-1678-95 Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты).

ТУ 6-09-4070-75 Метиловый красный водорастворимый, индикатор/4-(диметиламино)-АЗОБЕНЗОЛ-2-карбоновой кислоты натриевая соль; метиловый красный, натриевая соль квалификации чистый для анализа.

ТУ 6-09-4128-88 Аскарит чистый. Технические условия.

ТУ 6-09-5331-87 Натрий бромид (натрий бромистый) чистый. Технические условия.

ТУ 6-09-5360-88 Фенолфталеин ЧДА. Технические условия.

ТУ 64-1-909-80 Шкафы сушильно-стерилизационные ШСС-80П.

ТУ 2265-011-43153636-2015 Мембрана ацетатцеллюлозная Владипор МФАС-ОС-2; 37мм (0,45мм).

ТУ 2463-044-05015207-97 Метиленовый голубой.

ТУ 2642-581-00205087-2007 Стандарт-титры для титриметрии.

ТУ 2642-595-00205087-2006 Стандарт-титры для приготовления буферных растворов - рабочих эталонов pH 3-го разряда.

ТУ 3616-001-32953279-97 Приборы вакуумного фильтрования ПВФ-35 и ПВФ-47.

ТУ 4215-051-89650280-2009 pH-метры pH-150МИ и иономеры модификации рХ-150МИ, рХ-150.1МИ и рХ-150.2МИ.

### 3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Гидрокарбонаты, карбонаты и свободный диоксид углерода представляют собой формы существования угольной кислоты в воде. Количественные соотношения между ними определяются состоянием карбонатно-кальциевой системы и в значительной степени зависят от величины pH. Ионы  $\text{HCO}_3^-$  – производные первой ступени диссоциации угольной кислоты, они преобладают в воде в интервале pH 7,0 - 9,0, а при pH 8,3 - 8,4 их мольная доля превышает 0,97. Гидрокарбонаты являются составной частью более общего показателя качества воды, определяемого как щёлочность (ГОСТ 31957).

В основу измерения массовой концентрации гидрокарбонатов положено взаимодействие ионов  $\text{HCO}_3^-$  с сильной кислотой с образованием слабой угольной кислоты, распадающейся в растворе на  $\text{H}_2\text{O}$  и свободный  $\text{CO}_2$ .

При потенциометрическом титровании (вариант 1) пробу титруют раствором соляной кислоты до pH 4,5 с индикацией точки эквивалентности при помощи pH-метра. Вариант 2 (обратное титрование) предусматривает добавление избытка соляной кислоты, удаление образующегося  $\text{CO}_2$  и последующее титрование избытка кислоты раствором тетрабората натрия в присутствии визуального индикатора.

### 4 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

4.1 Методика измерений должна обеспечивать выполнение измерений с погрешностью (неопределенностью), не превышающей норм точности измерений показателей состава и свойств вод, установленных ГОСТ 27384.

4.2 Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

**Таблица 1 – Диапазоны измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости, правильности**

Диапазоны измерений массовой концентрации гидрокарбонатов, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$ , %	Показатель повторяемости (относительное средне-квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное средне-квадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta_c$ , %
<b>Вариант 1 (потенциметрическое титрование)</b>				
От 10,0 до 20,0 включ.	25	6	8	19
Св. 20,0 до 50,0 включ.	21	4	6	17
Св. 50,0 до 1200 включ.	11	2	4	8
<b>Вариант 2 (обратное титрование)</b>				
От 10,0 до 20,0 включ.	25	8	12	8
Св. 20,0 до 50,0 включ.	15	5	7	6
Св. 50,0 до 1200 включ.	11	3	5	4

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.

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

### 5.1 Средства измерений, стандартные образцы, лабораторная посуда, вспомогательные устройства

Весы лабораторные общего назначения специального или высокого класса точности с наибольшим пределом взвешивания 210 г	ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1
pH-метр или иономер с погрешностью измерения не более 0,05 единиц pH в комплекте с измерительным и вспомогательным хлорсеребряным электродами и термокомпенсатором (для измерений по варианту 1)	ТУ 4215-051-89650280
Термометр с ценой деления 0,2°C и диапазоном измеряемых температур от 0 °C до 100 °C	ГОСТ 29224
Секундомер или часы с секундной стрелкой любого типа	
Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2a вместимостью 200, 250, 500, 1000 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1, 3 вместимостью 1, 2, 5 см <sup>3</sup>	ГОСТ 29227
Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 вместимостью 2, 5, 10, 25, 50 и 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 29169
Бюретки 2 класса точности исполнения 1, 3, 4 вместимостью 5, 10 и 25 см <sup>3</sup>	ГОСТ 29251
Цилиндры мерные 2 класса точности исполнения 1, 3 вместимостью 25, 100, 500, 1000 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770
Стандартный образец состава водного раствора гидрокарбонат-ионов с аттестованным содержанием гидрокарбонатов 1,0 мг/см <sup>3</sup> , границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения при P = 0,95 ± 1%	ГСО 8403-2003
Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-14/8, СВ-34/10, СВ-45/13	ГОСТ 25336
Стаканы химические низкие или стаканы полипропиленовые вместимостью 100 и 150 см <sup>3</sup> (для измерений по варианту 1)	ГОСТ 25336
Стаканы В-1 ТХС вместимостью 50, 100, 250, 1000 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336

Колбы конические Кн исполнения 2 ТС вместимостью 250, 500, 1000 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336
Колба с тубусом (Бунзена) вместимостью 250 или 500 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336
Капельницы исполнения 1, 2	ГОСТ 25336
Воронки лабораторные В-56-80 ХС или В-75-110 ХС	ГОСТ 25336
Воронка фильтровальная ВФ-1 диаметром 40 - 60 мм ПОР 16 - ПОР 160	ГОСТ 25336
или воронка Бюхнера № 1, 2	ГОСТ 9147
Ступка № 2	ГОСТ 9147
Чашка выпарительная № 2	ГОСТ 9147
Эксикатор	ГОСТ 25336
Трубки хлоркальциевые ТХ-П-1-17 или ТХ-П-1-25	ГОСТ 25336
Склянка типа СПДЖ или СПТ вместимостью 250 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336
Склянка для промывания газов СН исполнения 1 вместимостью 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336
Капилляры пластиковые или стеклянные с изогнутым концом	
Палочка стеклянная	
Трубки соединительные из силиконовой резины, поливинилхлорида, тефлона, стекла с внутренним диаметром 5 - 6 мм	
Склянки для хранения проб и растворов из светлого и темного стекла вместимостью 100, 250, 500, 1000 см <sup>3</sup>	
Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 250, 500, 1000 см <sup>3</sup>	
Мешалка магнитная с 100 – 1000 об/мин с перемешивающим элементом длиной 20 - 30 мм (для измерений по варианту 1)	
Микрокомпрессор для аквариумов любого типа (для измерений по варианту 2)	
Электродплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева	ГОСТ 14919
Шкаф сушильный общелабораторного назначения с температурой нагрева до 130°C	ТУ 64-1-909

Прибор вакуумного фильтрования ПВФ-35 или ПВФ-47	ТУ-3616-001-32953279
Холодильник для хранения реактивов и проб, обеспечивающий температуру (+2 ÷ +5) °С	ГОСТ 16317

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

Допускается использование других, в том числе импортных, средств измерений, стандартных образцов, лабораторной посуды и вспомогательных устройств с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п. 5.1.

## 5.2 Реактивы и материалы

Кислота соляная, стандарт-титр, 0,1 н или кислота соляная	ТУ 2642-581-00205087 ГОСТ 3118
Натрий тетраборнокислый, стандарт-титр, 0,1 н или натрий тетраборнокислый 10-водный (тетраборат натрия, бура), перекристаллизованный	ТУ 2642-581-00205087 ГОСТ 4199
Натрий серноватистокислый стандарт-титр, 0,1 н или натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный	ТУ 2642-581-00205087 ГОСТ 27068
Метиловый красный водорастворимый, индикатор	ТУ 6-09-4070
Метиленовый голубой (синий), индикатор	ТУ 2463-044-05015207
Стандарт-титры для рН-метрии (для приготовления образцовых буферных растворов) с аттестованными значениями рН 4,01; 6,86; 9,18 при 25 °С	ТУ 2642-595-00205087
Фенолфталеин	ТУ 6-09-5360
Хлорид калия	ГОСТ 4234
Бромид натрия	ТУ 6-09-5331
Аскарит или поглотитель химический известковый ХП-И	ТУ 6-09-4128 ГОСТ 6755
Фильтры бумажные обеззоленные	ТУ 6-09-1678
Фильтры мембранные Владипор типа МФАС-ОС-2 (0,45 мкм)	ТУ 2265-011-43153636
Спирт этиловый	ГОСТ Р 55878



Инертный газ (азот, аргон, гелий) ос. ч. в баллоне  
с редуктором (для измерений по варианту 2)  
Вода дистиллированная  
или  
вода для лабораторного анализа степени 2

ГОСТ 6709

ГОСТ Р 52501

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с характеристиками не хуже указанных в п. 5.3.

## 6. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

6.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

6.2 Электробезопасность при работе с электроустановками обеспечивается по ГОСТ Р 12.1.019.

6.3 Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004.

6.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6.5 Содержание вредных веществ в воздухе помещения лаборатории не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

## 7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим или средним специальным химическим образованием или с опытом работы в аналитической лаборатории, владеющие техникой титриметрического анализа и показавшие удовлетворительные результаты при выполнении контроля качества результатов измерений.

## 8 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха  $(22 \pm 6)^\circ\text{C}$
- атмосферное давление  $(84-106)$  кПа;
- относительная влажность не более 80% при температуре  $25^\circ\text{C}$ ;
- частота переменного тока  $(50 \pm 1)$  Гц;
- напряжение в сети  $(220 \pm 22)$  В.

## 9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

9.1 Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации гидрокарбонатов производится в соответствии с ГОСТ 31861 и ГОСТ 17.1.5.05.

9.2 Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 31861 и ГОСТ 17.1.5.04.

9.3 Пробы отбирают в стеклянную или пластиковую посуду. Предпочтительной является пластиковая посуда. При отборе посуду ополаскивают отбираемой водой. Объем отобранной пробы должен быть не менее  $250 \text{ см}^3$ , посуду с отобранной пробой заполняют до краев, чтобы в ней не оставался воздух, и герметично закрывают.

9.4 Пробы анализируют как можно скорее после отбора. Если анализ невозможно провести в течение 6 ч после отбора, пробы хранят при температуре  $(+2 \div +5)^\circ\text{C}$  не более 24 ч.

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

- цель анализа;
- место, дата и время отбора;
- номер (шифр) пробы;
- должность, фамилия сотрудника, отбирающего пробу.

## 10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

### 10.1 Приготовление растворов и реактивов

#### 10.1.1 Вода, очищенная от диоксида углерода

Дистиллированную воду или воду для лабораторного анализа кипятят (20-25) мин, быстро охлаждают до комнатной температуры в колбе, закрытой пробкой, в которую вставлена хлоркальциевая трубка с аскаритом. Хранят не более 1 мес.

Очищенную от диоксида углерода воду (далее - очищенная вода), используют для приготовления всех растворов реактивов и индикаторов, а также для разбавления анализируемых проб воды.

#### 10.1.2 Раствор соляной кислоты $0,1 \text{ моль/дм}^3$

Раствор соляной кислоты молярной концентрации  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  готовят из стандарт-титра в соответствии с инструкцией на стандарт-титр.

При отсутствии стандарт-титра допускается готовить основной раствор соляной кислоты молярной концентрации  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  из концентрированной соляной кислоты следующим способом: в мерную колбу вместимостью  $1000 \text{ см}^3$  вносят  $(500-600) \text{ см}^3$  очищенной воды и добавляют  $(8,6 \pm 0,1) \text{ см}^3$  концентрированной  $(1,16 \text{ г/см}^3)$  соляной кислоты. Объем

раствора доводят очищенной водой до метки и перемешивают. В этом случае требуется установить точную молярную концентрацию растворов соляной кислоты 0,05 моль/дм<sup>3</sup> (п. 10.1.3) и 0,02 моль/дм<sup>3</sup> (п. 10.1.4) в соответствии с п. 10.4. Раствор соляной кислоты 0,1 моль/дм<sup>3</sup> хранят в плотно закрытой стеклянной или пластиковой посуде не более 1 года.

#### **10.1.3 Раствор соляной кислоты 0,05 моль/дм<sup>3</sup>**

В мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> вносят (500±1) см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, доводят объем до метки очищенной водой и перемешивают. Раствор хранят в плотно закрытой стеклянной или пластиковой посуде не более 6 месяцев.

#### **10.1.4 Раствор соляной кислоты 0,02 моль/дм<sup>3</sup>**

В мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> вносят (100±1) см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, доводят объем до метки очищенной водой и перемешивают. Раствор хранят в плотно закрытой стеклянной или пластиковой посуде не более 4 месяцев.

#### **10.1.5 Раствор тетраборнокислого натрия 0,05 моль/дм<sup>3</sup>**

При использовании стандарт-титра 0,1 н (молярная концентрация 0,05 моль/дм<sup>3</sup>) раствор готовят в соответствии с документом на стандарт-титр.

При отсутствии стандарт-титра допускается готовить раствор из тетраборнокислого натрия 10-водного Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O (буры). Предварительно буру квалификации х.ч. растирают в чистой сухой ступке до однородного состояния, помещают в бюкс и выдерживают до постоянной массы в эксикаторе над бромидом натрия, смоченным несколькими каплями воды.

(9,5342±0,0005) г подготовленной буры переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, прибавляют небольшое количество очищенной воды до полного растворения соли, доводят объем раствора до метки очищенной водой и перемешивают.

При отсутствии буры квалификации х.ч. допускается использовать буру квалификации ч.д.а., дважды перекристаллизованную из дистиллированной воды в соответствии с приложением А.

Для предотвращения поглощения СО<sub>2</sub> из воздуха раствор буры хранят в герметично закрытой полиэтиленовой (полипропиленовой) посуде. Срок хранения не более 3 мес.

#### **10.1.6 Раствор фенолфталеина**

(1,0±0,1) г фенолфталеина растворяют в 100 см<sup>3</sup> этилового спирта и добавляют 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой посуде не более 6 месяцев.

#### **10.1.7 Образцовые буферные растворы (для измерений по варианту 1)**

Образцовые буферные растворы, имеющие значения рН 4,01, 6,86 и 9,18 при 25 °С, готовят и хранят в соответствии с инструкцией к ним.

### **10.1.8 Раствор хлорида калия (для измерений по варианту 1)**

Раствор хлорида калия используется для заполнения хлорсеребряного электрода сравнения. В зависимости от модификации электрода применяется насыщенный раствор KCl или растворы меньшей концентрации.

Для приготовления насыщенного раствора 40 г KCl вносят в 100 см<sup>3</sup> нагретой до (70–80) °С дистиллированной воды и охлаждают раствор до комнатной температуры. Хранят в закрытой посуде до израсходования.

Приготовление растворов меньшей концентрации осуществляют из соответствующей навески KCl.

### **10.1.9 Раствор смешанного индикатора (для измерений по варианту 2)**

(0,500±0,005) г метилового красного растворяют в 100 см<sup>3</sup> этилового спирта.

(0,10±0,01) г метиленового голубого растворяют в 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Раствор смешанного индикатора получают добавлением 4 см<sup>3</sup> раствора метиленового голубого к 100 см<sup>3</sup> раствора метилового красного. Раствор смешанного индикатора должен иметь ярко малиновый цвет в кислой среде и интенсивно зеленый цвет в нейтральной или щелочной среде. Раствор хранят в склянке из темного стекла до помутнения или изменения окраски.

### **10.1.10 Раствор тиосульфата натрия 0,1 моль/дм<sup>3</sup> (для измерений по варианту 2)**

Раствор тиосульфата натрия молярной концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup> готовят из стандарт-титра в соответствии с инструкцией по его применению.

При отсутствии стандарт-титра допускается приготовление раствора из тиосульфата натрия.

Для этого (2,50±0,01) г Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O растворяют в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Хранят в темной склянке при температуре (+4 ÷ +8) °С не более 6 месяцев.

## **10.2 Подготовка оборудования для измерений по варианту 1**

Подготовку рН-метра (иономера) и электродов к работе и градуировку осуществляют в соответствии с инструкциями по эксплуатации прибора и электродов и инструкцией по применению буферных растворов. Работу прибора и электродов проверяют по буферным растворам с рН 4,01 и 9,18 ежедневно или при проведении каждой серии измерений. Если отклонение измеренной величины рН от заданной буферным раствором превышает 0,05 ед. рН, то градуировку рН-метра проводят заново.

Для подачи раствора кислоты из бюретки в титруемую пробу на кончик бюретки надевают пластиковую трубку, оканчивающуюся изогнутым вверх стеклянным или пластиковым капилляром с внутренним диаметром

на выходе около 1 мм. Трубку закрепляют в держателе электродов таким образом, чтобы кончик капилляра располагался вблизи измерительного электрода.

### **10.3 Подготовка установки для очистки воздуха от диоксида углерода**

При выполнении измерений по варианту 2 для удаления образовавшегося в пробе  $\text{CO}_2$  используют кипячение или продувку пробы очищенным воздухом или инертным газом.

При использовании продувки воздухом собирают установку для его очистки из заполненной аскаритом или поглотителем химическим известковым ХП-И склянки СПДЖ или СПТ и склянки для промывания газов СН с  $10 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. Заполненные склянки СПДЖ или СПТ и СН последовательно подсоединяют к микрокомпрессору. К выходу склянки СН подсоединяют трубку, которая для удаления образовавшегося в пробе  $\text{CO}_2$  должна доставать до дна колбы для титрования. Конец трубки должен быть изогнут под углом, близким к  $90^\circ$ . Регулятором расхода микрокомпрессора или зажимом на трубке устанавливают подачу воздуха на выходе установки  $(150-250) \text{ см}^3/\text{мин}$ .

### **10.4 Установление точной концентрации растворов соляной кислоты**

Отбирают пипеткой с одной отметкой  $10 \text{ см}^3$  раствора кислоты с концентрацией  $0,05 \text{ моль/дм}^3$  или  $25 \text{ см}^3$  раствора с концентрацией  $0,02 \text{ моль/дм}^3$ , переносят в коническую колбу, добавляют соответственно  $90 \text{ см}^3$  или  $75 \text{ см}^3$  очищенной воды и 10 капель раствора смешанного индикатора. Титруют раствором буры из бюретки вместимостью  $10 \text{ см}^3$  до перехода окраски раствора от малиновой к интенсивно зеленой.

В случае использования в лаборатории измерений по варианту 1, точную концентрацию растворов кислоты можно установить потенциометрическим титрованием. Для этого  $10 \text{ см}^3$  раствора кислоты с концентрацией  $0,05 \text{ моль/дм}^3$  или  $25 \text{ см}^3$  раствора с концентрацией  $0,02 \text{ моль/дм}^3$  помещают в стакан вместимостью  $(100-150) \text{ см}^3$ , добавляют очищенную воду и приливают раствор буры до  $(3,9 \pm 0,2)$  ед. рН. Затем прибавляют раствор буры по 1-2 капли до  $(4,50 \pm 0,05)$  ед. рН.

Титрование повторяют и, если расхождение в объемах раствора буры не превышает  $0,05 \text{ см}^3$ , за результат принимают среднее арифметическое значение объемов. В противном случае повторяют титрование до получения объемов, различающихся не более, чем на  $0,05 \text{ см}^3$ . Точную концентрацию растворов кислоты рассчитывают по формуле:

$$C_k = \frac{2C_6 \cdot V_6}{V_k}, \quad (1)$$

где  $C_k$  – концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм<sup>3</sup>;  
 $C_6$  – концентрация раствора буры, моль/дм<sup>3</sup>;  
 $V_6$  – объём раствора буры, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;  
 $V_k$  – объём раствора соляной кислоты, взятый для титрования, см<sup>3</sup>.

## 11 УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

При анализе проб сточных вод по варианту 1 поверхность электродов может загрязняться жирами, нефтепродуктами, ПАВ и другими пленкообразующими веществами. Это проявляется в замедлении изменения pH при добавлении титранта, вследствие чего требуется более 1,5-2 мин для установления равновесия. При анализе таких проб электроды надо регулярно очищать растворителями, указанными в инструкции по эксплуатации электродов, а при отсутствии указаний - этиловым спиртом.

Измерениям по варианту 2 мешают мутность и взвешенные вещества и окраска проб воды, а также наличие в ней свободного хлора, которые затрудняют фиксацию изменения окраски индикатора.

Мешающее влияние взвешенных веществ устраняют фильтрованием через воронку ВФ с пористым стеклянным фильтром, бумажный или мембранный фильтр 0,45 мкм. Первые (15-20) см<sup>3</sup> фильтрата отбрасывают.

При окраске пробы воды, не позволяющей чётко зафиксировать изменение окраски индикатора, следует выполнять измерения по варианту 1.

Свободный хлор в концентрациях свыше 0,5 мг/дм<sup>3</sup> связывают добавлением к пробе раствора тиосульфата натрия из расчёта, что 0,1 см<sup>3</sup> раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup> удаляет 0,35 мг свободного хлора в пробе.

## 12 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

### 12.1 Выполнение измерений по варианту 1

В стакан вместимостью (100-150) см<sup>3</sup> отбирают пипеткой с одной отметкой аликвоту анализируемой воды в соответствии с таблицей 2.

**Таблица 2 – Объём аликвоты пробы воды, отбираемый для измерения концентрации гидрокарбонатов, и используемые концентрации раствора соляной кислоты**

Предполагаемая концентрация гидрокарбонатов, мг/дм <sup>3</sup>	Объём аликвоты пробы воды, см <sup>3</sup>	Используемые концентрации соляной кислоты, моль/дм <sup>3</sup>
10 - 50	100	0,02
50 - 250	100	0,05
250 - 500	50	0,05
500 - 1200	25	0,05

Аликвоту объемом 100 см<sup>3</sup> допускается вместо пипетки отбирать мерным цилиндром, предварительно проверенным на точность градуировки способом калибрования мерной посуды, рассчитанной на выливание.

Если требуется аликвота пробы 25 см<sup>3</sup>, то добавляют к ней очищенную воду до 50 см<sup>3</sup>. стакан с пробой помещают на магнитную мешалку, опускают в раствор якорь мешалки и электроды и измеряют исходное значение pH пробы.

**12.1.1** Если pH пробы не превышает (8,30±0,05) ед. pH, опускают наконечник бюретки в пробу и титруют при постоянном перемешивании раствором кислоты из бюретки вместимостью 5 см<sup>3</sup> или 10 см<sup>3</sup> в зависимости от предполагаемой концентрации гидрокарбонатов. До достижения pH около 5 раствор кислоты добавляют быстро, далее добавляют по каплям и ожидают установления равновесия (30-90) с при (4,50±0,05) ед. pH. Регистрируют израсходованный объем раствора кислоты.

Повторяют титрование с такой же аликвотой пробы и, если расхождение между параллельными титрованиями не превышает 0,05 см<sup>3</sup> при концентрации кислоты 0,02 моль/дм<sup>3</sup> и 0,1 см<sup>3</sup> при концентрации кислоты 0,05 моль/дм<sup>3</sup>, за результат принимают среднее арифметическое значение объемов раствора кислоты.

При расходе на титрование менее 2,0 см<sup>3</sup> кислоты концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup> титрование проводят заново, используя раствор кислоты концентрацией 0,02 моль/дм<sup>3</sup>, или увеличивают объем аликвоты пробы.

Если при использовании бюретки вместимостью 10 см<sup>3</sup> на титрование пробы расходуется более 10 см<sup>3</sup> кислоты концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup>, титрование проводят заново из бюретки вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

**12.1.2** Если pH пробы воды превышает (8,30±0,05) ед. pH, проводят титрование медленно, добавляя раствор кислоты по каплям, и, по достижении (8,30±0,05) ед. pH, регистрируют израсходованный объем раствора кислоты. Далее продолжают титрование до (4,50±0,05) ед. pH и регистрируют общий израсходованный объем кислоты.

Повторяют титрование с такой же аликвотой пробы и, если расхождение между параллельными титрованиями не превышает  $0,05 \text{ см}^3$  при концентрации кислоты  $0,02 \text{ моль/дм}^3$  и  $0,1 \text{ см}^3$  при концентрации кислоты  $0,05 \text{ моль/дм}^3$ , за результат принимают среднее значение объемов раствора кислоты.

Если расхождение объемов титранта между параллельными титрованиями больше указанных выше значений, рассчитывают массовую концентрацию гидрокарбонатов (п. 13.1) для каждого параллельного титрования и оценивают приемлемость результатов измерений, сравнивая расхождение с пределом повторяемости  $\sigma$  (п. 13.3, таблица 3). В случае неприемлемости результатов измерений устанавливают и устраняют причины недопустимого расхождения.

## 12.2 Выполнение измерений по варианту 2

**12.2.1** В коническую колбу вместимостью  $250 \text{ см}^3$  вносят аликвоту пробы в соответствии с таблицей 2. Если требуется аликвота пробы менее  $100 \text{ см}^3$ , добавляют к ней очищенную воду до  $100 \text{ см}^3$  и 3-4 капли раствора фенолфталеина.

Появление розового окрашивания свидетельствует о присутствии в пробе карбонатов и возможном присутствии гидроксидов. Для их учёта к пробе добавляют по каплям раствор кислоты концентрацией  $0,05 \text{ моль/дм}^3$  до исчезновения розового окрашивания. Регистрируют израсходованный объем раствора кислоты, добавляют 10 капель смешанного индикатора и продолжают титрование до появления малиновой окраски. После этого добавляют еще 5 или  $10 \text{ см}^3$  раствора кислоты и регистрируют его общий объем ( $V_{\text{ко}}$ ).

Образовавшийся в пробе  $\text{CO}_2$  удаляют кипячением пробы в течение (3-5) мин и охлаждают пробу до комнатной температуры.

Если для удаления  $\text{CO}_2$  используют очищенный воздух или инертный газ из баллона, продувают пробу (7-10) мин при подаче воздуха или инертного газа ( $150\text{-}250 \text{ см}^3/\text{мин}$ ).

Выполняют титрование свободной от  $\text{CO}_2$  пробы раствором буры до появления устойчивой зеленой окраски (не исчезающей в течение 1 мин). Используют бюретку вместимостью  $5 \text{ см}^3$  или  $10 \text{ см}^3$ , если в пробу было добавлено соответственно 5 или  $10 \text{ см}^3$  кислоты. Титрование повторяют и, если расхождение в объемах раствора буры не превышает  $0,1 \text{ см}^3$ , за результат принимают среднее значение.

При выполнении титрования раствором буры должен быть исключен его контакт с воздухом во избежание поглощения  $\text{CO}_2$ . Для этого склянка с раствором буры должна быть герметично соединена с бюреткой и закрыта пробкой с хлоркальциевой трубкой, заполненной аскаритом.



**12.2.2** Если при добавлении фенолфталеина розовое окрашивание не появляется (т.е. карбонаты и гидроксиды в пробе отсутствуют), сразу добавляют смешанный индикатор и титруют пробу растворами соляной кислоты и буры, как описано выше.

При расхождении объемов титранта между параллельными титрованиями больше указанных выше значений рассчитывают массовую концентрацию гидрокарбонатов (п. 13.2) для каждого параллельного титрования и оценивают приемлемость результатов измерений, сравнивая расхождение с пределом повторяемости  $r$  (п. 13.3, таблица 3). В случае неприемлемости результатов измерений устанавливают и устраняют причины недопустимого расхождения.

### 13 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

**13.1** При выполнении измерений по варианту 1 рассчитывают массовую концентрацию гидрокарбонатов в зависимости от величины рН анализируемой пробы.

Если рН пробы не превышает 8,3, массовую концентрацию гидрокарбонатов  $X$ , мг/дм<sup>3</sup>, находят по формуле:

$$X = \frac{61,02 \cdot V_k \cdot C_k \cdot 1000}{V}, \quad (2)$$

где  $V_k$  – объём раствора кислоты, израсходованный на титрование пробы до  $(4,50 \pm 0,05)$  ед. рН, см<sup>3</sup>;

$C_k$  – концентрация раствора кислоты, моль/дм<sup>3</sup>;

$V$  – объём аликвоты пробы воды, взятый для титрования, см<sup>3</sup>;

61,02 – молярная масса эквивалента  $\text{HCO}_3^-$ , г/моль.

Если рН пробы превышает 8,3 (в пробе присутствуют и гидрокарбонаты, и карбонаты) массовую концентрацию гидрокарбонатов находят по формуле:

$$X = \frac{61,02 \cdot (V_{k2} - 2V_{k1}) \cdot C_k \cdot 1000}{V}, \quad (3)$$

где  $V_{k1}$  – объём раствора кислоты, израсходованный на титрование пробы до  $(8,30 \pm 0,05)$  ед. рН, см<sup>3</sup>;

$V_{k2}$  – суммарный объём раствора кислоты, израсходованный на титрование пробы до  $(4,50 \pm 0,05)$  ед. рН, см<sup>3</sup>;

$C_k$  – концентрация раствора кислоты, моль/дм<sup>3</sup>;

$V$  – объём аликвоты анализируемой пробы воды, взятый для титрования, см<sup>3</sup>;

61,02 – молярная масса эквивалента  $\text{HCO}_3^-$ , г/моль.

**13.2** При выполнении измерений по варианту 2 массовую концентрацию гидрокарбонатов рассчитывают с учётом соотношения расхода кислоты на титрование до pH 8,3 и общего расхода кислоты. Если при добавлении фенолфталеина розовое окрашивание пробы не появляется, карбонаты и гидроксиды в ней отсутствуют. В этом случае массовую концентрацию гидрокарбонатов  $X$ , мг/дм<sup>3</sup>, находят по формуле:

$$X = \frac{61,02 \cdot (V_{\text{ко}} \cdot C_{\text{к}} - 2V_{\text{б}} \cdot C_{\text{б}}) \cdot 1000}{V}, \quad (4)$$

где  $V_{\text{ко}}$  – общий объём раствора кислоты, добавленный в пробу, см<sup>3</sup>;  
 $C_{\text{к}}$  – концентрация раствора кислоты, моль/дм<sup>3</sup>;  
 $V_{\text{б}}$  – объём раствора буры, израсходованный на титрование избытка кислоты, см<sup>3</sup>;  
 $C_{\text{б}}$  – концентрация раствора буры, моль/дм<sup>3</sup>;  
 $V$  – объём аликвоты анализируемой пробы воды, взятый для титрования, см<sup>3</sup>;  
 61,02 – молярная масса эквивалента  $\text{HCO}_3^-$ , г/моль.

Если на титрование пробы до pH 4,5 расходуется больший объём раствора кислоты, чем до 8,3, в пробе присутствуют и гидрокарбонаты, и карбонаты. В этом случае массовую концентрацию гидрокарбонатов рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{61,02 \cdot ((V_{\text{o}} - 2 \cdot V_{\text{кф}}) \cdot C_{\text{к}} - 2V_{\text{б}} \cdot C_{\text{б}}) \cdot 1000}{V}, \quad (5)$$

где  $V_{\text{o}}$  – общий объём раствора кислоты, прибавленный к пробе, см<sup>3</sup>;  
 $V_{\text{кф}}$  – объём раствора кислоты, пошедший на титрование пробы с фенолфталеином, см<sup>3</sup>.

**13.3** За результат  $X_{\text{ср}}$  принимают среднее арифметическое значение двух параллельных измерений  $X_1$  и  $X_2$ :

$$X_{\text{ср}} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (6)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$200 \cdot \frac{|X_1 - X_2|}{X_1 + X_2} \leq r, \quad (7)$$

где  $r$  – предел повторяемости (таблица 3).

**Таблица 3 - Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности  $P=0,95$** 

Диапазон измерений массовой концентрации гидрокарбонатов, мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости r, %	Предел воспроизводимости R, %
<b>Вариант 1 (потенциометрическое титрование)</b>		
От 10,0 до 20,0 включ.	17	22
Св. 20,0 до 50,0 включ.	11	17
Св. 50,0 до 1200 включ.	6	11
<b>Вариант 2 (обратное титрование)</b>		
От 10,0 до 20,0 включ.	22	34
Св. 20,0 до 50,0 включ.	14	20
Св. 50,0 до 1200 включ.	8	14

При невыполнении условия (7) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных измерений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (таблица 3). При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение.

## 14 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений  $X_{cp}$  в документах, предусматривающих его использование, представляется в виде:

$$(X_{cp} \pm \Delta) \text{ мг/дм}^3, P=0,95,$$

где  $\Delta$  - границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации гидрокарбонатов.

Значение  $\Delta$  рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X_{cp}. \quad (8)$$

Значение  $\delta$  приведено в таблице 1.

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

$$(X_{cp} \pm \Delta_L) \text{ мг/дм}^3, P=0,95,$$

при условии  $\Delta_L < \Delta$ ,

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

$\Delta_L$  - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

Численные значения результата измерений должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности (таблица 1).

Примечание – При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов параллельных измерений, использованных для расчета результата анализа;
- способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение).

## 15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Оперативный контроль точности результатов измерений проводят с каждой партией проб, если измерения выполняются эпизодически, а также при необходимости подтверждения результатов анализа отдельных проб при получении нестандартного результата измерений. Периодичность оперативного контроля процедуры измерений, а также реализуемые алгоритмы контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Образцы для контроля готовят из стандартных образцов гидрокарбоната и дистиллированной воды, очищенной от  $\text{CO}_2$ .

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, погрешности).

### 15.1 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода разбавления

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

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

$$K_k = | 2X'_{cp} - X_{cp} | \quad (9)$$

где  $X'_{cp}$  – результат измерений массовой концентрации гидрокарбонатов в разбавленной в 2 раза пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных измерений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (6) раздела 13.3.

$X_{cp}$  – результат измерений массовой концентрации гидрокарбонатов в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных измерений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (6) раздела 13.3.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{4\Delta_{л, X'_{cp}}^2 + \Delta_{л, X_{cp}}^2}, \quad (10)$$

где  $\Delta_{л, X'_{cp}}$ ,  $\Delta_{л, X_{cp}}$  – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации гидрокарбонатов в разбавленной пробе и в исходной пробе соответственно.

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

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (11)$$

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

### 15.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

$$K_k = | X'_{cp} - X_{cp} - C_d |, \quad (12)$$

где  $X'_{cp}$  - результат измерений массовой концентрации гидрокарбонатов в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных измерений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (6) раздела 13.3;

$X_{cp}$  - результат измерений массовой концентрации гидрокарбонатов в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных измерений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (6) раздела 13.3;

$C_d$  - величина добавки.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{\lambda, X'_{cp}}^2 + \Delta_{\lambda, X_{cp}}^2}, \quad (13)$$

где  $\Delta_{\lambda, X'_{cp}}$ ,  $\Delta_{\lambda, X_{cp}}$  - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации гидрокарбонатов в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (14)$$

При невыполнении условия (14) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

### 15.3 Оперативный контроль процедуры измерений с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

$$K_k = | X_{cp} - C |, \quad (15)$$

где  $X_{cp}$  - результат измерений массовой концентрации гидрокарбонатов в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных измерений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (6) раздела 13.3;

$C$  - аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_n,$$

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

Примечание – Допустимо характеристику погрешности результатов измерений 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 измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (16)$$

При невыполнении условия (16) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (16) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ  
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
Центр метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ»  
(Центр «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН)

**СВИДЕТЕЛЬСТВО**

**ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ**

**№ 88-16207-018-RA.RU.310657-2017**

*Методика измерений массовой концентрации гидрокарбонатов в пробах природных и сточных вод титриметрическим методом,*

разработанная ООО НПП «Акватест» (344022, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул Журавлева, д. 44)

предназначенная для измерения показателей состава природных и сточных вод

и регламентированная в ПНД Ф 14.1:2.3.99-97 (издание 2017 г.) «Методика измерений массовой концентрации гидрокарбонатов в пробах природных и сточных вод титриметрическим методом», утвержденная в 2017 г., на 24 л.

Методика измерений аттестована в соответствии с ФЗ № 102 от 26 июня 2008 г.  
«Об обеспечении единства измерений».

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает показателями точности, приведенными в приложении.

Приложение: показатели точности методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства

22 июня 2017 г.

Начальник АХУ УрО РАН



Р.В. Зиновьев

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН

Л.А.Игнатенкова



## ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16207-018-RA.RU.310657-2017  
 об аттестации методики (метода) измерений  
 массовой концентрации гидрокарбонатов  
 в пробах природных и сточных вод  
 титриметрическим методом  
 на 1 листе  
 (обязательное)

Значение показателя точности измерений приведено в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазоны измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости, правильности

Диапазоны измерений массовой концентрации гидрокарбонатов, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$ ), $\pm\delta$ , %	Показатель повторяемости (относительное средне-квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное средне-квадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности $P=0,95$ ), $\pm\delta_c$ , %
<b>Вариант 1 (потенциометрическое титрование)</b>				
От 10,0 до 20,0 включ.	25	6	8	19
Св. 20,0 до 50,0 включ.	21	4	6	17
Св. 50,0 до 1200 включ.	11	2	4	8
<b>Вариант 2 (обратное титрование)</b>				
От 10,0 до 20,0 включ.	25	8	12	8
Св. 20,0 до 50,0 включ.	15	5	7	6
Св. 50,0 до 1200 включ.	11	3	5	4

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН



Л.А. Игнатенкова