

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

**УТВЕРЖДАЮ**

Заместитель Председателя  
Государственного комитета РФ  
по охране окружающей среды  
*А. А. Соловьев*  
" *сентябрь* 1997 г.



**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД**

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ  
НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ  
СТОЧНЫХ ВОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С  
ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТОЙ.**

**ПНД Ф 14.1:2.115—97**

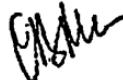
**Методика допущена для целей государственного экологического контроля.**

**Москва 1997 г.  
(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.**

**Главный метролог Минприроды РФ**



**С. В. Маркин**

**Разработчик: ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды МПР России – ФГУ «ФЦАМ» (ранее ГУАК Минприроды РФ и ФГУ «ЦЭКА» МПР России).**

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 и ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.01.03.038/2004 в МВИ внесены изменения (Протокол № 1 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ» МПР России от 03.03.2004).

## ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает фотометрическую методику количественного химического анализа проб природных и очищенных сточных вод для определения в них синтетических поверхностно-активных веществ (неионогенных) при массовой концентрации от 1,0 до 25,0 мг/дм<sup>3</sup>.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе сульфатов при их содержании > 200 мг/дм<sup>3</sup>, белков, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п. 9.2.).

Фосфорновольфрамовая кислота, как и другие гетерополикислоты, осаждает соли многих органических оснований, в том числе алкалоидов. Поэтому мешающее действие оказывают все вещества, которые осаждаются в кислой среде фосфорновольфрамовой кислотой. В случае присутствия в воде таких веществ, следует использовать другой метод.

### 1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Определение основано на осаждении неионогенных ПАВ из раствора в виде комплексного соединения с фосфорновольфраматом бария. После отделения жидкости центрифугированием фотометрическим методом определяют вольфрам в осадке, пользуясь гидрохиноном в среде серной кислоты. Измерение проводят при длине волны  $\lambda = 500$  нм.

### 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

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности Р=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости). σ <sub>t</sub> , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ <sub>R</sub> , %
от 1,0 до 25 вкл.	25	7	10

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, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ**

#### **3.1. Средства измерений, оборудование и материалы**

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны  $\lambda = 500$  нм.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 0,5 см.

Весы лабораторные 2 класса точности ВЛР-200, ГОСТ 24104.

ГСО с аттестованным содержанием неионогенных ПАВ.

Центрифуга лабораторная (2500 об/мин).

Баня водяная, ТУ 46-22-606.

#### **3.2. Посуда**

Пипетки 4(5)-2-1;

4(5)-2-2;

1-2-2-5;

1-2-2-10, ГОСТ 29227<sup>Ф</sup>.

Колбы 2-50-2;

2-100-2;

2-50-2;

2-1000-2, ГОСТ 1770.

Цилиндры 1-25;

1-100;

1-500, ГОСТ 1770.

Воронки В-25-38 ХС ГОСТ 25336.

Пробирки П3-25 ХС, ГОСТ 25336 или

Пробирки П-1-20-0,2 ХС; или

П-1-25-0,2 ХС, ГОСТ 1770.

Стаканы В-1-150 ТХС;  
Н-1-50 ТХС, ГОСТ 25336.

### 3.3. Реактивы

Кислота серная, ГОСТ 4204.

Кислота соляная, ГОСТ 3118.

Барий хлористый, 2-водный, ГОСТ 4108.

Барий гидроокись, 8-водный, ГОСТ 4107.

Фосфорновольфрамовая кислота, ТУ 6-09-4576-78.

Гидрохинон, ГОСТ 19627.

Цинк сернокислый, 7-водный ГОСТ 4174.

Полиэтиленгликоль-1000 или препарат того неионогенного ПАВ, который содержится в пробе.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709

Все реактивы должны быть квалификации х.ч. или ч.д.а.

## 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 ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического и спектрофотометрического анализов, изучивший инструкцию по работе с соответствующими приборами.

## 6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

температура окружающего воздуха  $(20\pm 5)^\circ\text{C}$ ;  
атмосферное давление  $(84,0\text{--}106,7)$  кПа  $(630\text{--}800)$  мм.рт.ст);  
относительная влажность  $(80\pm 5)\%$ ;  
напряжение сети  $(220\pm 10)$  В;  
частота переменного тока  $(50\pm 1)$  Гц.

## 7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб"<sup>9</sup>.

**7.1.** Бутыли для отбора и хранения проб воды промывают водопроводной водой, обрабатывают раствором любой кислоты (1:1), кроме серной, тщательно промывают водопроводной, затем 3-4 раза дистиллиированной водой.

**7.2.** Если на поверхности водоема наблюдается пена, то при отборе пробы следует не допускать, чтобы она попала в пробу.

**7.3.** Пробы воды (объем не менее  $500 \text{ см}^3$ ) отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутыли, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

**7.4.** НПАВ - неустойчивый компонент и определение их следует проводить вскоре после отбора пробы. Если это невозможно, пробу консервируют прибавлением  $2\text{--}4 \text{ см}^3$  хлороформа на  $1 \text{ дм}^3$  исследуемой воды и хранят при температуре  $3\text{--}5^\circ\text{C}$  2-3 суток.

**7.5.** Проба воды не должна подвергаться воздействию прямого солнечного света. Для доставки в лабораторию сосуды с пробами упаковывают в тару, обеспечивающую сохранность и предохраняющую от резких перепадов температуры.

ПНД Ф 14.1:2.115-97 <sup>9</sup> Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

При отборе проб составляют сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывают:

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

## 8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

### 8.1. Подготовка прибора к работе

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора. Прибор должен быть поверен.

### 8.2. Приготовление вспомогательных растворов

#### 8.2.1. Соляная кислота, разбавленный раствор (1:1)

Смешивают равные объемы соляной кислоты и дистилированной воды, осторожно приливая кислоту в воду.

#### 8.2.2. Хлорид бария, водный раствор

Растворяют 10 г BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O в 100 см<sup>3</sup> свежепрокипяченной дистиллированной воды.

#### 8.2.3. Фосфорновольфрамовая кислота, водный раствор

Растворяют 2 г фосфорновольфрамовой кислоты в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

#### 8.2.4. Раствор гидрохинона в серной кислоте

Растворяют 5 г гидрохинона в 100 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты. Реактив пригоден в течение суток с момента приготовления.

#### 8.2.5. Сульфат цинка, 5%-ный водный раствор

Растворяют 5 г сернокислого цинка (ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) в 95 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

### *8.2.6. Приготовление градуировочных растворов НПАВ*

#### *8.2.6.1. Приготовление основного градуировочного раствора НПАВ (1)*

На аналитических весах взвешивают 0,10 г неионогенного ПАВ, имеющего среднюю молекулярную массу 1000, растворяют в дистиллированной воде и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. Раствор применяют свежеприготовленным; 1 см<sup>3</sup> должен содержать 0,100 мг вещества.

#### *8.2.6.2. Приготовление рабочего градуировочного раствора НПАВ (2)*

Разбавляют 100 см<sup>3</sup> основного раствора (1) дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>. Применяют всегда свежеприготовленный раствор; 1 см<sup>3</sup> должен содержать 0,010 мг вещества.

#### *8.2.6.3. Приготовление основного градуировочного раствора неионогенных ПАВ из ГСО*

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. 1 см<sup>3</sup> раствора должен содержать 0,100 мг вещества.

#### *8.2.6.4. Приготовление рабочего градуировочного раствора из основного градуировочного раствора неионогенных ПАВ*

Разбавляют 100 см<sup>3</sup> основного раствора (по п.8.2.6.3) дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>. Применяют всегда свежеприготовленный раствор, 1 см<sup>3</sup> должен содержать 0,010 мг вещества.

### *8.2.7. Гидроксид бария, 5%-ный водный раствор*

Растворяют 5 г гидроокиси бария  $(\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$  в 95 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

## **8.3. Построение градуировочного графика**

Для построения градуировочных графиков необходимо приготовить образцы для градуировки определяемых компонентов с концентрациями 1,0 – 25,0 мг/дм<sup>3</sup>. Условия анализа, его проведение должны соответствовать описанным в пунктах 6 и 10.

Состав и количество образцов для градуировки для построения градуировочного графика приведены в таблице 2. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления, для образцов для градуировки не превышает 2,5 % .

ПНД Ф 14.1:2.115-97 <sup>а</sup>Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

Таблица 2

**Состав и количество образцов для градуировки**

N п/п	Массовая концен- трация НПАВ в градуировочных растворах, мг/дм <sup>3</sup>	Объем рабочего раствора, см <sup>3</sup>		Объем дистил- лированной воды, см <sup>3</sup>
		Рабочий р-р. (2) с конц. 0,01 мг/см <sup>3</sup>	Основной р-р (1) с конц. 0,10 мг/см <sup>3</sup>	
1	0,00	0,00		10,00
2	1,00	1,00		9,00
3	2,00	2,00		8,00
4	3,00	3,00		7,00
5	5,00	5,00		5,00
6	10,00		1,00	9,00
7	15,00		1,50	8,50
8	25,00		2,50	7,50

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс - величину концентрации вещества в мг/дм<sup>3</sup>.

**8.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики**

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене партий реагентов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

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

$$|X - C| \leq 1,96 \sigma_{R_n},$$

где  $X$  – результат контрольного измерений массовой концентрации неионогенных ПАВ в образце для градуировки;

ПНД Ф 14.1:2.115-97 <sup>Ф</sup>Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

$C$  – аттестованное значение массовой концентрации неионогенных ПАВ в образце для градуировки;

$\sigma_{R_s}$  – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

*Примечание.* Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:  $\sigma_{R_s} = 0,84 \sigma_R$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения  $\sigma_R$  приведены в таблице 1.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

## 9. УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

**9.1.** Определению мешают сульфаты при их содержании в пробе выше 200 мг/дм<sup>3</sup>. В этом случае пробу перед анализом разбавляют.

**9.2.** Белки, мешающие определению, устраняются осаждением с гидрооксидом цинка. Так как осадок уносит с собой часть ПАВ, то применяют метод стандартной добавки (п.10.2).

## 10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

### 10.1. Анализ проб с низким содержанием белков

В центрифужную пробирку вместимостью 20-25 см<sup>3</sup> помещают 10 см<sup>3</sup> первоначально разбавленной или полученной упариванием концентрированной пробы, которая содержит 0,01 – 0,25 мг ПАВ, прибавляют 2 капли концентрированной соляной кислоты, 1 см<sup>3</sup> раствора хлорида бария (п.8.2.2) и 1 см<sup>3</sup> раствора фосфорновольфрамовой кислоты (п.8.2.3).

ПНД Ф 14.1:2.115-97 <sup>9</sup>Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

Перемешивают и нагревают 10-15 мин на водяной бане. Стенки пробирки ополаскивают дистиллированной водой, чтобы перенести прилипшие к ним частицы осадка в раствор. Центрифугируют в течение 15-20 мин со скоростью 2500 об/мин. Жидкость над осадком отсасывают пипеткой с оттянутым тонким капилляром (пипетку можно присоединить к вакуум-насосу). Затем к осадку прибавляют 2 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды, размешивают и опять центрифугируют, снова отсасывают жидкость и повторяют процедуру ещё раз.

Промытый осадок растворяют на холода в 2-3 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты. Растворение ускоряется при умеренном встряхивании пробирки или перемешивании стеклянной палочкой. После полного растворения осадка прибавляют 1 см<sup>3</sup> раствора гидрохинона (п.8.2.4), перемешивают, доливают концентрированную серную кислоту до 10 см<sup>3</sup> и опять перемешивают. Переносят раствор в сухую кювету для фотометрирования с толщиной слоя 0,5 см и через 15 мин измеряют оптическую плотность при  $\lambda = 500$  нм относительно холостого раствора. Содержание неионогенных ПАВ находят по градуировочному графику.

## 10.2. Анализ проб с высоким содержанием белков

В два химических стакана вместимостью 150 см<sup>3</sup> помещают по 100 см<sup>3</sup> анализируемой пробы, содержащей 0,1-1,5 мг неионогенных ПАВ. В первый стакан добавляют 10 см<sup>3</sup> основного (1) раствора ПАВ (что соответствует 1 мг). Во второй стакан прибавляют 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. В оба стакана прибавляют по 5 см<sup>3</sup> раствора сульфата цинка (п.8.2.5), перемешивают и осаждают гидроокись цинка, прибавляя раствор гидроксида бария (п.8.2.7).

В каждый стакан прибавляют одинаковое количество гидроксида бария и дают постоять, пока на дне стаканов не соберутся осадки. После осветления из обоих стаканов отбирают по 10 см<sup>3</sup> раствора, переносят в центрифужные пробирки и определяют неионогенные ПАВ, как описано в п.10.1.

## 11. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание неионогенных ПАВ ( $X$ ) (мг/дм<sup>3</sup>) в расчете на вещество, принятое за стандартное, вычисляют по формулам

для пункта 10.1:

$$X = \frac{C \times 10}{V},$$

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

$10$  - объём раствора, взятого для определения, см<sup>3</sup>;

$V$  - объём первоначальной пробы, взятой для анализа, см<sup>3</sup>.

для пункта 10.2:

$$X = \frac{mD_1 \times 1000}{(D_2 - D_1) \times V},$$

где  $m$  - стандартная добавка ПАВ, мг;

$D_1$  - оптическая плотность пробы без добавки стандартного вещества;

$D_2$  - оптическая плотность пробы с добавкой стандартного вещества;

$V$  - объём первоначальной пробы, см<sup>3</sup>.

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, значение которого приведено в таблице 3.

Таблица 3

Значение предела повторяемости при  $P=0,95$ 

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %
от 1,0 до 25 вкл.	20

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. Значение предела воспроизводимости приведено в таблице 4.

Таблица 4

Значение предела воспроизводимости при вероятности  $P=0,95$ 

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 1,0 до 25 вкл.	28

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

## 12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

**12.1.** Результат анализа  $X$  в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:  $X \pm \Delta, P=0,95$ ,

где  $\Delta$  - показатель точности методики.

Значение  $\Delta$  рассчитывают по формуле:  $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X$ .

Значение  $\delta$  приведено в таблице 1.

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

где  $X$  – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

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

**12.2.** В том случае, если массовая концентрация неионогенных ПАВ в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы их массовая концентрация соответствовала регламентированному диапазону.

Результат анализа  $X$  в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:  $X \pm \Delta'$ ,  $P=0,95$ ,

где  $\pm \Delta'$  - значение характеристики погрешности результатов анализа, откорректированное на величину погрешности взятия аликовты.

**12.3.** Если массовая концентрация неионогенных ПАВ в анализируемой пробе ниже минимально определяемой по методике концентрации, то допускается концентрирование упариванием.

Результат анализа  $X$  в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:  $X \pm \Delta''$ ,  $P=0,95$ ,

где  $\Delta''$  - значение характеристики погрешности результатов анализа, откорректированное на величину концентрирования пробы.

### 13. 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 внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

### 13.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

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

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

$$K_k = | X'_{cp} - X_{cp} - C_d |$$

где  $X'_{cp}$  – результат анализа массовой концентрации неионогенных ПАВ в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11.

$X_{cp}$  – результат анализа массовой концентрации неионогенных ПАВ в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

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

где  $\Delta_{n, X'_{cp}}$ ,  $\Delta_{n, X_{cp}}$  – значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации неионогенных ПАВ в пробе с известной добавкой 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.

### **13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля**

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

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

$$K_k = |C_{cp} - C|$$

где  $C_{cp}$  – результат анализа массовой концентрации неионогенных ПАВ в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11;

$C$  – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_n,$$

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

*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:

$$K_{\kappa} \leq K \quad (3)$$

При невыполнении условия (3) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (3) 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 регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ**

**ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» -  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ  
МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР**

620219, Екатеринбург,  
ГСП-824,  
ул. Красноармейская, 4, лаб. 224

Факс: (3432) 502-117  
Телефон: (3432) 502-295  
E-mail: paneva@unilm.ru

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

Dopt. 224, 4, Красноармейская Str.,  
620219, GSP-824, Ekaterinburg,  
Russia  
Fax: (3432) 502-117  
Phone: (3432) 502-295  
E-mail: paneva@unilm.ru

**С В И Д Е Т Е Л С Т В О № 224.01.03.038 / 2004  
С E R T I F I C A T E**

**об аттестации методики выполнения измерений**

Методика выполнения измерений массовой концентрации неионогенных поверхностно-активных веществ в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с фосфорновольфрамовой кислотой,

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 <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности Р=0.95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ <sub>р</sub> , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ <sub>в</sub> , %
от 1.0 до 25 вкл.	25	7	10

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

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), R, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 1.0 до 25 вкл.	20	28

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 процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируются Руководством по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства 02.02.2004 г.