

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

**УТВЕРЖДАЮ**

**Директор ФБУ «Федеральный центр  
анализа и оценки техногенного**



*С.А. Хахалин* С.А. Хахалин

*2011* 2011 г.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД**

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ  
КОНЦЕНТРАЦИИ СУЛЬФАТ-ИОНОВ  
В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ, ПОДЗЕМНЫХ  
И СТОЧНЫХ ВОДАХ  
ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**ПНД Ф 14.1:2:3:4.240-2007**

**(ФР.131.2007.03815)**


**Методика допущена для целей государственного  
экологического контроля**

**МОСКВА 2007 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:**

Федеральное бюджетное учреждение «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»)

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 сульфат-ионов в питьевых, поверхностных, подземных и сточных водах гравиметрическим методом.

Диапазон измерений от 20 до 500 мг/дм<sup>3</sup>.

Если массовая концентрация сульфат-ионов в пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация их соответствовала регламентированному диапазону.

Определению мешают силикаты (более 25 мг/дм<sup>3</sup>), ионы железа (более 10 мг/дм<sup>3</sup>), взвешенные и коллоидные вещества, гуминовые вещества, сульфиты.

Мешающие влияния устраняют предварительной обработкой пробы перед осаждением сульфат-ионов (п.8.2).

## 2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателей точности измерений<sup>1</sup> – расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата  $k = 2$  приведены в таблице 1. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А.

Таблица 1 – Диапазоны 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 20 до 100 включ.	15	30
Св. 100 до 200 включ.	12	24
Св. 200 до 500 включ.	9	18

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, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ**

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, материалы и реактивы.

#### **3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда и материалы**

- Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г по ГОСТ Р 53228-2008.
- Гири по ГОСТ 7328-2001.
- Шкаф сушильный типа СНОЛ.
- Печь муфельная любого типа, обеспечивающая температурный режим от 700 до 900 °С.
- Баня водяная любого типа.
- Электроплитка с регулятором нагрева и закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.
- Колбы мерные, 2-100-2, 2-250-2, 2-500-2 по ГОСТ 1770-74.
- Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 см<sup>3</sup> по ГОСТ 29227-91.
- Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности вместимостью 50 см<sup>3</sup> по ГОСТ 29169-91.
- Цилиндры или мензурки, 1(3)-50, 1(3)-100, 1(3)-250 по ГОСТ 1770-74.
- Государственный стандартный образец состава раствора сульфат-иона с погрешностью аттестованного значения не более 1% при Р=0,95.
- Стаканы химические В-1-100, В-1-250, В-1-500 по ГОСТ 25336-82.
- Колбы конические по ГОСТ 25336-82.
- Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82.
- Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82.
- Тигли фарфоровые диаметром 25-35 мм по ГОСТ 9147-80.
- Стекланные палочки.
- Часовые стекла диаметром 7-10 мм.
- Капельницы по ГОСТ 25336-82.
- Эксикатор по ГОСТ 25336-82.
- Фильтры мембранные «Владипор МФА-МА», С, 44 мкм по ТУ 6-05-1903.
- Фильтр обеззоленный «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.
- Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181-76.

**Примечание.**

Допускается использование других типов средств измерений и вспомогательного оборудования, посуды и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

**3.2 Реактивы**

- Барий хлористый дигидрат по ГОСТ 4108-72.
- Кислота хлористоводородная (соляная) по ГОСТ 3118-77.
- Кислота азотная по ГОСТ 4461-77.
- Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277-75.
- Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.
- Метиловый оранжевый, индикатор.
- Спирт этиловый ректифицированный по ГОСТ 18300-87.
- Кальций хлористый безводный (для эксикатора) по ТУ 6-09-4711-81.
- Раствор йода, фиксанал 0,1 н по ТУ 6-09-2540-87.
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
- Вода бидистиллированная или деионизованная по ГОСТ Р 52501-2005.

**Примечания.**

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

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

**4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ**

Гравиметрический метод определения массовой концентрации сульфат-ионов основан на их способности образовывать в слабокислой среде в присутствии ионов бария малорастворимый осадок сульфата бария.

**5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ  
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

При работе в лаборатории необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

5.1 При выполнении анализов 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**

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

Температура окружающего воздуха	$(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ .
Атмосферное давление	$(84-106)$ кПа.
Относительная влажность не более 80 %	при температуре $25^\circ\text{C}$ .
Напряжение в сети	$(220 \pm 22)$ В.
Частота переменного тока	$(50 \pm 1)$ Гц.

## **8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ**

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: отбор проб, подготовка прибора к работе, приготовление вспомогательных растворов и устранение мешающих влияний.

### **8.1 Отбор проб**

8.1.1 Отбор проб производят в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51593-2000 «Вода питьевая. Отбор проб», 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».

Пробу фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в дистиллированной воде. Допустимо использование бумажных фильтров «синяя лента». При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата следует отбросить.

**8.1.2** Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают раствором соляной кислоты 1:1, затем тщательно промывают водопроводной водой и ополаскивают дистиллированной водой.

**8.1.3** Пробы воды отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутылки, подготовленные по п.8.1.2. Объем отбираемой пробы должен быть равен удвоенному объему, необходимому для проведения измерений.

**8.1.4** Пробы хранят при температуре 2-5°C. Пробу анализируют в течение 7 дней после отбора проб. Если в воде присутствуют заметные количества других соединений минеральной или органической серы, определение необходимо выполнить не позднее суток после отбора проб.

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

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

## **8.2 Устранение мешающих влияний**

**8.2.1** Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием (п.8.1.1) или центрифугированием пробы. Для удаления гумусовых веществ пробу воды пропускают через колонку ( $d = 1,5 \div 2$  см;  $h = 25 \div 30$  см), заполненную активированным углем БАУ, со скоростью 2 см<sup>3</sup>/мин.

**8.2.2** Для устранения мешающего влияния силикатов пробу воды требуемого объема помещают в стакан, добавляют 5 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 1:1 и выпаривают досуха на водяной бане. Сухой остаток нагревают в сушильном шкафу в течение 1 ч при  $t = 105^\circ\text{C}$ , смачивают 5 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 1:50, нагревают на плитке до начала кипения и добавляют 25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Горячий раствор фильтруют и промывают фильтр 10-15 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 1:50. Доводят объем пробы до исходного дистиллированной водой и выполняют определение по п.9.

**8.2.3** Мешающее влияние железа устраняют, осаждая его в виде гидроксида. Для этого к фильтрату, полученному после отделения силикатов (или к исходной пробе, если отделение силикатов не проводилось), прибавляют 1 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты, кипятят при слабом нагревании 5-10 мин, прибавляют раствор аммиака до щелочной реакции и помещают на водяную баню на 30 мин. Выделившиеся гидроксиды отфильтровывают, осадок на фильтре промывают небольшим количеством горячей дистиллированной воды, доводят объем фильтрата до исходного и выполняют определение по п. 9.

### **8.3 Приготовление растворов**

#### **8.3.1 Приготовление раствора бария хлористого с массовой долей 10%**

На аналитических весах взвешивают 12 г бария хлористого дигидрата, растворяют в 90 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и фильтруют через фильтр синяя лента. Срок хранения 6 месяцев.

#### **8.3.2 Приготовление раствора серебра азотнокислого**

2,50 г нитрата серебра растворяют в 25 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды и добавляют 0,25 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты.

Хранят в склянке из темного стекла до внешних изменений.

#### **8.3.3 Приготовление раствора соляной кислоты (1:1)**

50 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты приливают к 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Срок хранения 6 месяцев.

#### **8.3.4 Приготовление раствора соляной кислоты (1:50)**

2 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты приливают к 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Срок хранения 3 месяца.

#### **8.3.5 Приготовление 0,5% раствора метилоранжа**

Навеску 0,25 г метилоранжа растворяют в 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор хранят в склянке из темного стекла до помутнения или изменения окраски.

#### **8.3.6 Приготовление раствора аммиака с массовой долей 12%**

50 см<sup>3</sup> концентрированного аммиака вносят в колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и добавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 2 месяца.



## 9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений можно провести качественное определение сульфат-ионов в исследуемой воде. Для этого берут 5 см<sup>3</sup> пробы, прибавляют 4-5 капель соляной кислоты (1:1) и 0,5 см<sup>3</sup> 10% раствора хлористого бария. По характеру выделяющейся мути и осадка судят ориентировочно о содержании сульфат-ионов и подбирают соответствующие объемы проб для анализа.

Если сразу появляется слабая муть, ориентировочное содержание сульфат-ионов составляет от 10 до 100 мг/дм<sup>3</sup>. При появлении сильной быстрооседающей мути ориентировочное содержание сульфат-ионов составляет от 100 до 500 мг/дм<sup>3</sup>.

Отбирают пробу воды объемом 50-250 см<sup>3</sup> в зависимости от предполагаемого содержания сульфат-ионов (см. таблицу 2).

Таблица 2

Предполагаемое содержание сульфат-ионов, мг/дм <sup>3</sup>	Объем пробы воды, см <sup>3</sup>
От 20 до 100 включ.	250
Св. 100 до 250 включ.	100
Св. 250 до 500 включ.	50

Пробу воды помещают в стакан нужной вместимости, добавляют 1-2 капли раствора метилоранжа и 2 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 1:1. Смесь нагревают до кипения, затем при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой прибавляют по каплям 3 см<sup>3</sup> горячего раствора хлорида бария.

Дают пробе немного отстояться и добавляют к прозрачной жидкости над осадком несколько капель раствора хлорида бария. При появлении мути вводят еще 0,2 см<sup>3</sup> раствора хлорида бария для обеспечения полноты осаждения сульфат-ионов.

Смесь перемешивают в течение 1 мин, накрывают стакан часовым стеклом, нагревают 2 ч на кипящей водяной бане и оставляют при комнатной температуре до следующего дня.

На следующий день жидкость над осадком, не взмучивая последний, фильтруют через фильтр «синяя лента», который предварительно промывают горячей дистиллированной водой и спиртом (для уплотнения).

Осадок сульфата бария 2-3 раза промывают декантацией, для чего заливают 20-30 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды, перемешивают стеклянной палочкой, затем дают отстояться. Просветлевшую жидкость над осадком осторожно сливают при помощи стеклянной палочки на фильтр в воронке, но так, чтобы осадок оставался в стакане. Далее к осадку добавляют небольшое количество дистиллированной воды, взбалтывают осадок

и, не давая отстояться, по палочке переносят на фильтр. Прилипшие к стенкам стакана частицы осадка снимают небольшим кусочком фильтра с помощью стеклянной палочки. Последнюю тщательно обтирают другим кусочком фильтра, оба кусочка присоединяют к осадку и обмывают палочку дистиллированной водой над фильтром с осадком.

Осадок на фильтре осторожно промывают несколько раз небольшими порциями горячей дистиллированной воды до отрицательной реакции на наличие хлоридов. Для проверки на часовое стекло помещают несколько капель фильтрата и добавляют раствор нитрата серебра. При образовании мути промывание осадка продолжают до ее исчезновения.

Фильтр с осадком переносят в предварительно прокаленный до постоянной массы и взвешенный тигель, высушивают, нагревая на плитке, затем обугливают в муфельной печи, стараясь, чтобы бумага не воспламенилась, и прокаливают при  $t=800^{\circ}\text{C}$  до тех пор, пока осадок не станет белым. Охлажденный в эксикаторе тигель с осадком взвешивают. Повторяют процедуру прокаливания и взвешивания до тех пор, пока разница между взвешиваниями не превысит 1 мг. Повторное прокаливание проводят в течение 40-60 мин.

## 10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию сульфат-ионов  $X$  ( $\text{мг/дм}^3$ ) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(a - b) \cdot 0,4115 \cdot 1000}{V}, \quad (1)$$

где:  $a$  – масса тигля с осадком, мг;

$b$  – масса пустого тигля, мг;

0,4115 – коэффициент пересчета с  $\text{BaSO}_4^{2-}$  на  $\text{SO}_4^{2-}$ ;

$V$  – объем пробы, взятой на анализ,  $\text{см}^3$ .

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

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

для которых выполняется следующее условие:

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

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

При невыполнении условия (3) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

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

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

**Таблица 3 – Диапазоны измерений, значения предела повторяемости и воспроизводимости при вероятности  $P=0,95$**

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 20 до 100 включ.	28	36
Св. 100 до 200 включ.	22	31
Св. 200 до 500 включ.	20	25

## 11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:  $X \pm U$ , мг/дм<sup>3</sup>,

где  $X$  – результат измерений массовой концентрации сульфат-ионов, мг/дм<sup>3</sup>;

$U$  – значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2), мг/дм<sup>3</sup>.

$$U = 0,01 \cdot U_{\text{отн.}} \cdot X \quad (4)$$

Значение  $U_{\text{отн.}}$  Приведено в таблице 1.

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:  $X \pm U_x$ , 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.

## 12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

### 12.1 Общие положения

12.1.1 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.

Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

12.1.2 При проведении контроля точности результатов измерений в лаборатории используют либо приведенные в бюджете неопределенности стандартные отклонения промежуточной прецизионности, либо установленные в лаборатории, при выполнении следующего условия:

$$\sigma_{R_s} \leq \sigma_{I(ТОЕ)} \leq \sigma_R,$$

где  $\sigma_R$  - стандартное отклонение (СКО) воспроизводимости, приведенное в бюджете неопределенности;

$\sigma_{I(ТОЕ)}$  - стандартное отклонение (СКО) промежуточной прецизионности, приведенное в бюджете неопределенности;

$\sigma_{R_s}$  - СКО внутрилабораторной прецизионности, установленное в лаборатории при внедрении методики измерений.

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

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

Результат контрольной процедуры  $K_x$  рассчитывают по формуле:

$$K_x = | X'_{cp} - X_{cp} - C_0 |, \quad (5)$$

где  $X'_{cp}$  – результат измерений массовой концентрации сульфат-ионов в пробе с известной добавкой, мг/дм<sup>3</sup> – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3).

$X_{cp}$  – результат измерений массовой концентрации сульфат-ионов в исходной пробе, мг/дм<sup>3</sup> – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3).

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = 2 \sqrt{\sigma_{I(ТОЕ)X'_{cp}}^2 + \sigma_{I(ТОЕ)X_{cp}}^2}, \quad (6)$$

где  $\sigma_{I(ТОЕ)X'_{cp}}^2, \sigma_{I(ТОЕ)X_{cp}}^2$  – стандартные отклонения промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации сульфат-ионов в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (7)$$

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

### 12.3 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием 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

$$K_k = |C_{cp} - C|, \quad (8)$$

где  $C_{cp}$  – результат измерения массовой концентрации сульфат-ионов в образце для контроля, мг/дм<sup>3</sup> – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3);

$C$  – аттестованное значение образца для контроля, мг/дм<sup>3</sup>.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = 2 \cdot C \cdot 0,01 \cdot \sigma_{I(ТОБ)}, \quad (9)$$

где  $\sigma_{I(ТОБ)}$  – стандартное отклонение промежуточной прецизионности, соответствующее массовой концентрации сульфат-ионов в образце для контроля, мг/дм<sup>3</sup>.

$C$  – аттестованное значение образца для контроля, мг/дм<sup>3</sup>.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_x \leq K \quad (10)$$

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А (информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оцен- ка типа	Стандартная относительная неопределенность <sup>3</sup> , %		
		(от 20 – 100) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 100 – 200) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 200 – 500) мг/дм <sup>3</sup>
Степень чистоты реактивов и дистилли- рованной воды, $u_1$ , %	В	1,8	1,5	1,5
Подготовка проб к анализу, $u_2$ , %	В	2,3	2,3	2,3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях по- вторяемости <sup>4</sup> , $u_r(\sigma_r)$ , %	А	10	8	7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, $u_{I(ТОЕ)}$ ( $\sigma_{I(ТОЕ)}$ ), %	А	11	9	7,5
Стандартное отклонение измерений полученных в условиях воспроизво- димости, $u_R(\sigma_R)$ , %	А	13	11	9
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		15	12	9
Расширенная относительная неопределенность, ( $U_{\text{ши}}$ ) при $k = 2$ , %		30	24	18
<b>П р и м е ч а н и я.</b> 1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда на- блюдений. 2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.				

<sup>3</sup> Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной веро-  
ятности  $P = 0,95$ .

<sup>4</sup> Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения ре-  
зультатов 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

№ 024/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации сульфат-ионов в питьевых, поверхностных, подземных и сточных водах гравиметрическим методом,

предназначенный для применения в организациях, осуществляющих контроль состава питьевых, поверхностных, подземных и сточных вод,

разработанная ФБУ «ФЦАО» 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 14, стр. 1

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2.3:4:240-2007 «Методика измерений массовой концентрации сульфат-ионов в питьевых, поверхностных, подземных и сточных водах гравиметрическим методом», 2011 г., на 16 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 экспериментальным исследованиям.

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.

Директор ФБУ «ФЦАО»

С.А. Хахалин

Дата выдачи: 25.10.2011 г.





## ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 024/01.00301-2010/2011 об аттестации  
методики измерений массовой концентрации сульфат-ионов в питьевых,  
поверхностных, подземных и сточных водах гравиметрическим методом  
на 2 листах

1 Показатели точности измерений<sup>1</sup> приведены в таблице 1

Т а б л и ц а 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 20 до 100 включ.	15	30
Св. 100 до 200 включ.	12	24
Св. 200 до 500 включ.	9	18

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации сульфат-ионов

Т а б л и ц а 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации сульфат-ионов

Источник неопределенности	Оцен-ка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		(от 20 – 100) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 100 – 200) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 200 – 500) мг/дм <sup>3</sup>
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, $u_1$ , %	В	1,8	1,5	1,5
Подготовка проб к анализу, $u_2$ , %	В	2,3	2,3	2,3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>3</sup> , $u_r$ ( $\sigma_r$ ), %	А	10	8	7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, $u_{I(ТОБ)}$ ( $\sigma_{I(ТОБ)}$ ), %	А	11	9	7,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_R$ ( $\sigma_R$ ), %	А	13	11	9
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		15	12	9
Расширенная относительная неопределенность, ( $U_{95\%}$ ) при $k = 2$ , %		30	24	18
П р и м е ч а н и я.				
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>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

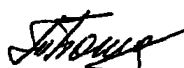
к свидетельству № 024/01.00301-2010/2011 об аттестации  
методики измерений массовой концентрации сульфат-ионов в питьевых,  
поверхностных, подземных и сточных водах гравиметрическим методом  
на 2 листах

## 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 $P = 0,95, \%$		
		(от 20 – 100) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 100 – 200) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 200 – 500) мг/дм <sup>3</sup>
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	$r$		
		28	22	20
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	$R^4$		
		36	31	25

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»  
Эксперт-метролог (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.