

МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ
РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды



А. А. Соловьев 1997 г.

секретаря

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
СУХОГО ОСТАТКА В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ
ВОД ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.

ПНД Ф 14.1:2.114—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.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа (КХА) проб природных и очищенных сточных вод для определения в них сухого остатка при массовой концентрации от 50 до 25000 мг/дм³ гравиметрическим методом.

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Гравиметрический метод определения массовой концентрации сухого остатка основан на взвешивании высушенного при температуре 105±2°C остатка, полученного при выпаривании аликовотной части отфильтрованной пробы исследуемой воды.

2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности Р=0,95), ±b, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ _р , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ _в , %
от 50 до 200 вкл.	19	8	9
св. 200 до 5000 вкл.	9	3,5	4
св. 5000 до 25000 вкл.	5	1,4	2,5

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, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

Весы лабораторные, 2-го класса точности, ГОСТ 24104.

Сушильный шкаф, ГОСТ 13474.

Мензурки или цилиндры 1-50;

1-100;

1-200, 250;

1-500;

1-1000, ГОСТ 1770.

Баня водяная, ТУ 46-22-608.

Чашки выпарительные, ГОСТ 9147.

Эксикатор, ГОСТ 25336.

Бутыли с притертymi или винтовыми пробками вместимостью 500 - 1000 см³ для отбора и хранения проб.

3.2 Реактивы и материалы

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

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

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реагентами 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 ОПЕРАТОРА

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой гравиметрического метода анализа.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

температура окружающего воздуха $(20\pm5)^\circ\text{C}$;

атмосферное давление $(84,0\text{--}106,7)$ кПа $(630\text{--}800$ мм.рт.ст);

относительная влажность $(80\pm5)\%$;

напряжение сети (220 ± 10) В;

частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

7. ОТБОР ПРОБ. ИХ КОНСЕРВИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб"⁶.

ПНД Ф 14.1:2.114-97 ⁶Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

7.1. Подготовка посуды для отбора проб

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

7.2. Отбор и хранение проб воды

Пробы воды, объемом не менее 500 см³, отбирают в бутыли, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

Пробу воды анализируют в день отбора, не консервируют.

При отборе проб составляют сопроводительный документ, в котором указывают:

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

место, время отбора;

номер пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

Подготовка фарфоровых чашек

Пустые пронумерованные чашки выдерживают в сушильном шкафу при температуре 105°C до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе, взвешивают.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Аликовтную часть (согласно таблице 2) пробы воды, предварительно профильтрованной через бумажный фильтр "белая лента", отобранный мензуркой или цилиндром, помещают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха. Чашку наполняют не более чем на 3/4 объема.

Таблица 2

Диапазон массовой концентрации сухого остатка, мг/дм ³	Объем аликовотной части пробы, см ³
от 50 до 500 вкл.	100
св. 500 до 1000 вкл.	50
св. 1000 до 10000 вкл.	25

После выпаривания внешнюю поверхность чашки с сухим остатком тщательно вытирают и помешают в сушильный шкаф, нагретый до $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$, высушивают в течение 3 часов, охлаждают в эксикаторе, взвешивают.

Высушивание, охлаждение в эксикаторе и взвешивание повторяют до достижения постоянной массы.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

10.1. Массовую концентрацию сухого остатка X (мг/дм³) вычисляют по формуле

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

где M_1 - масса чашки с высушенным остатком, мг;

M_2 - масса пустой чашки, мг;

V - аликовотная часть пробы, см³.

10.2. 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, значения которого приведены в таблице 3.

Таблица 3

Значения предела повторяемости при вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %
от 50 до 200 вкл.	22
св. 200 до 5000 вкл.	10
св. 5000 до 25000 вкл.	4

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. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

Таблица 4

Значения предела воспроизводимости при вероятности Р=0,95

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между дву- мя результатами, полученными в разных лабора- ториях), R, %
от 50 до 200 вкл.	25
св. 200 до 5000 вкл.	11
св. 5000 до 25000 вкл.	7

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

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат анализа X_{cp} в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{cp} \pm \Delta$, Р=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X_{cp}$.

Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X_{cp} \pm \Delta_s$, Р=0,95, при условии $\Delta_s < \Delta$,

где X_{cp} – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

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

Примечание. При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

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

12. 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 повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода разбавления пробы

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

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = | 2X'_{cp} - X_{cp} |$$

где X' – результат анализа массовой концентрации сухого остатка в пробе, разбавленной в два раза, – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 10.

X_{cp} – результат анализа массовой концентрации сухого остатка в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 10.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{4\Delta_{n, X'_{cp}}^2 + \Delta_{n, X_{cp}}^2},$$

где $\Delta_{n, X'}$, $\Delta_{n, X_{cp}}$ – значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации сухого остатка в разбавленной пробе 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.

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

Приложение (рекомендуемое)

Форма записи результатов анализа.

Проба	Наименование компонента	Результат определения	Расхождение между параллельными определениями		Результат анализа
			Фактическое	Допускаемое	
1	2	3	4	5	6

- 1.
- 2.
- среднее.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

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

620219, Екатеринбург,
ул. Институтская, 4, каб. 224

«THE URALE RESEARCH
INSTITUTE FOR
METROLOGY»
STATE SCIENTIFIC
METROLOGICAL CENTRE

620219, ГСП-624, Екатеринбург,
Russia
Дом 224, к. 4, Красногорская ул.,
Россия
Phone: (3432) 502-295
E-mail: metr@urainfo.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.01.037 / 2004

C E R T I F I C A T E

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений массовой концентрации сухого остатка в пробах природных очищенных сточных вод гравиметрическим методом.

разработанная ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва),
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществляется 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 ³	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности Р=0.95), tб, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ _р , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ _д , %
от 50 до 200 вкл.	19	8	9
св. 200 до 5000 вкл	9	3.5	4
св. 5000 до 25000 вкл	5	1.4	2.5

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

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), t _р , %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 50 до 200 вкл	22	25
св. 200 до 5000 вкл	10	11
св. 5000 до 25000 вкл	4	7

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 измерений и методика выполнения измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства 02.02.2004 г.

Зам. директора по научной работе

И.Е. Добровинский

