

ПНД Ф 14.1:2:3:4.245-2007  
(ФР.1.31.2014.18976)

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

### МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ СВОБОДНОЙ И ОБЩЕЙ ЩЕЛОЧНОСТИ В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ, ПОДЗЕМНЫХ ПРЕСНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФБУ "Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия"  
А.Н.Кичемасов 21 марта 2012 г.

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением "Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия" (ФБУ "ФЦАО").

Настоящее издание методики действует до выхода нового издания.

Главный инженер ФБУ "ФЦАО", к.х.н.

В.С.Талисманов

#### 1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений свободной и общей щелочности в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах титриметрическим методом.

Диапазон измерений от 0,005 до 10 ммоль/дм<sup>3</sup> (мг-экв./дм<sup>3</sup>).

При титровании определению мешает интенсивная окраска пробы, мутность, свободный хлор, высокое содержание диоксида углерода.

Избавление от мешающих влияний приведено в п.9.1.

#### 2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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

<sup>1</sup> В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п.3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений.

Таблица 1 - Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, ммоль/дм <sup>3</sup>	Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u$ , %	Расширенная относительная неопределенность <sup>2</sup> , $U$ при коэффициенте охвата $k = 2$ , %
---	---	---

От 0,005 до 0,1 включ.	14	28
Св. 0,1 до 1 включ.	12	24
Св. 1 до 10 включ.	9,5	19

<sup>2</sup> Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

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.

### **3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ**

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

#### **3.1 Средства измерений**

- 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
- Термометр с ценой деления 0,2°C по ГОСТ 29224-91
- Колбы мерные вместимостью 100, 250, 1000 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-74
- Пипетки градуированные вместимостью 1, 5, 10 см<sup>3</sup> по ГОСТ 29227-91
- Бюретки с ценой деления 0,1 см<sup>3</sup> по ГОСТ 29251-91
- Цилиндры мерные или мензурки по ГОСТ 1770-74

#### **3.2 Вспомогательные устройства**

- Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83
- Шкаф сушильный лабораторный любого типа
- Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82
- Капельница 2-50 ХС по ГОСТ 25336-82
- Стаканы химические по ГОСТ 25336-82
- Воронка стеклянная диаметром (13-15) см по ГОСТ 25336-82
- Воронка фильтрующая с пористой пластинкой по ГОСТ 25336-82
- Эксикатор по ГОСТ 25336-82
- Трубки хлоркальциевые ТХ-П-1-17(25) по ГОСТ 25336-82

- Бутыли из полимерного материала или стекла для отбора проб
- Устройство для продувания воздуха (или микрокомпрессор МК)
- Фильтры обеззоленные по ТУ 6-09-1678-86\*

#### **Примечания.**

1 Допускается применение иных средств измерений утвержденных типов, вспомогательных устройств и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

#### **3.3 Реактивы, материалы и стандартные образцы**

- ГСО общей (карбонатной) щелочности воды. Относительная погрешность аттестованного значения не более 1% при  $\bar{r} = 0,95$

- Кислота соляная, стандарт-титр по ТУ 6-09-2540-87
- Кислота соляная, раствор 0,1 моль/дм<sup>3</sup>
- Кислота соляная по ГОСТ 3118-77
- Натрий углекислый (карбонат) по ГОСТ 83-79
- Натрий серноватистоокислый (тиосульфат), 5-водный по ГОСТ 27068-86
- Метиленовый красный водорастворимый по ТУ 6-09-4070-75
- Бромкрезоловый зеленый
- Метиловый оранжевый
- Фенолфталеин
- Активированный уголь АГ-3 по ГОСТ 20464-75
- Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300-87
- Сжатый воздух по ГОСТ 17433-80
- Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556-81
- Натронная известь - смесь  $\text{NaOH}$  и  $\text{Ca(OH)}_2$
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72

#### **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 ИЗМЕРЕНИЯ**

Определение щелочности основано на титровании пробы раствором сильной кислоты.

Под щелочностью понимают способность некоторых компонентов, содержащихся в воде, связывать эквивалентное количество сильной кислоты. Щелочность создают все катионы, которые в воде были уравновешены гидроксильными ионами, анионами слабых кислот (карбонаты, бикарбонаты и т.п.). Щелочность определяется количеством сильной кислоты, необходимым для замещения этих анионов. Расход кислоты пропорционален их общему содержанию в воде и выражает общую щелочность воды ( $M$ ). В обычных природных водах величина щелочности зависит, как правило, только от содержания гидрокарбонатов щелочных металлов. В этом случае значение  $pH < 8,3$ . Общая щелочность практически тождественна карбонатной жесткости и соответствует содержанию бикарбонатов.

Наличие растворимых карбонатов и гидроокисей повышает значение  $pH > 8,3$ . Та часть общей щелочности, которая соответствует количеству кислоты, необходимой для понижения  $pH$  до 8,3, называется свободной щелочностью ( $P$ ). Количество титранта, израсходованного для достижения  $pH = 8,3$ , эквивалентно свободной щелочности; количество, необходимое для достижения  $pH = 4,5$ , эквивалентно общей щелочности. Если  $pH < 4,5$ , то ее щелочность равна нулю.

## **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 соблюдается по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

**5.3** Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

**5.4** Организация обучения работающих безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.004-90.

**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 ОПЕРАТОРА**

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой титриметрического 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 ( $22 \pm 5$ )°С.
- Атмосферное давление (84-106) кПа.
- Относительная влажность не более 80% при температуре 25°С.
- Частота переменного тока ( $50 \pm 1$ ) Гц.
- Напряжение в сети ( $220 \pm 22$ ) В.

## **8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ**

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: отбор проб, приготовление растворов и реактивов, определение поправочного коэффициента для раствора соляной кислоты.

## **8.1 Отбор и хранение 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".

**8.1.2** Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают раствором соляной кислоты 1:1, а затем несколько раз дистиллированной водой.

**8.1.3** Пробы воды отбирают в бутылки из полимерного материала или стекла. При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата отбрасывают.

Объем отбираемой пробы должен быть не менее 300 см<sup>3</sup>.

**8.1.4** Щелочность, особенно свободную, следует определять сразу после отбора пробы. Если это невозможно, отбирают полную бутылку и определяют щелочность не позднее, чем через 24 ч.

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

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

## **8.2 Приготовление растворов и реактивов**

### **8.2.1 Дистиллированная вода, свободная от CO<sub>2</sub>**

Дистиллированную воду кипятят 15 мин и охлаждают до комнатной температуры в колбе, закрытой пробкой, в которую вставлена хлоркальциевая трубка с натронной известью.

### **8.2.2 Приготовление раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>**

При приготовлении из стандарт-титра раствор готовят согласно инструкции.

При отсутствии стандарт-титра раствор готовят из концентрированной соляной кислоты. Пипеткой вместимостью 10 см<sup>3</sup> помещают 8,5 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты плотностью 1,188 г/см<sup>3</sup> в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> с предварительно налитой дистиллированной водой в объеме (200-300) см<sup>3</sup> и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

Срок хранения 6 месяцев в стеклянной посуде в местах, защищенных от попадания прямых солнечных лучей.

Коэффициент поправки к концентрации соляной кислоты устанавливают по ГОСТ 25794.1-83 по раствору натрия углекислого с концентрацией 0,1 н и проверяют 1 раз в месяц (п.8.3).

### **8.2.3 Приготовление раствора карбоната натрия с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>**

Предварительно карбонат натрия прокаливают при температуре 270-300°C до постоянной массы в день установки титра. Охлаждают в эксикаторе. Затем берут навеску 5,3000 г и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, растворяют в небольшом количестве свежeproкипяченной и

охлажденной дистиллированной воды и доводят до метки такой же водой.

Для предотвращения поглощения  $\text{CO}_2$  из воздуха раствор хранят в герметично закрытой склянке. Раствор хранят не более 3 месяцев.

#### **8.2.4 Приготовление спиртового раствора смешанного индикатора (метиловый красный + бромкрезоловый зеленый)**

1. Растворяют 0,015 г метилового красного в 50 см<sup>3</sup> 96% этилового спирта.

2. Растворяют 0,200 г бромкрезолового зеленого в 100 см<sup>3</sup> 96% этилового спирта.

Оба раствора смешивают.

Смешанный индикатор хранят в склянке из темного стекла до помутнения или изменения окраски.

#### **8.2.5 Приготовление раствора метилового оранжевого с массовой долей 0,05%**

Растворяют 0,05 г натриевой соли метилового оранжевого в 100 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды. Охлаждают и фильтруют через бумажный фильтр.

Хранят в склянке из темного стекла до помутнения или изменения окраски.

#### **8.2.6 Приготовление раствора фенолфталеина с массовой долей 0,5%**

Растворяют 0,5 г фенолфталеина в 50 см<sup>3</sup> 96% этилового спирта и добавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Хранят в склянке из темного стекла до помутнения или изменения окраски.

### **8.3 Определение поправочного коэффициента для раствора соляной кислоты**

Отбирают 20 см<sup>3</sup> раствора карбоната натрия, разбавляют до 100 см<sup>3</sup> свободной от  $\text{CO}_2$  дистиллированной водой и титруют раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, строго соблюдая те же условия, что и при определении общей щелочности (п.9.3). Особенно следует соблюдать рекомендованные условия продувания воздухом. Титрование повторяют дважды и, если расхождение в объемах раствора соляной кислоты не превышает 0,02 см<sup>3</sup>, за результат титрования принимают среднее арифметическое.

Коэффициент поправки для раствора соляной кислоты находят по формуле:

$$K = \frac{V_6}{V_K}, \quad (1)$$

где  $K$  - коэффициент поправки раствора соляной кислоты;

$V_6$  - объем раствора карбоната натрия, взятый для титрования, см<sup>3</sup>;

$V_K$  - объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>.

## **9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ**

Если при предварительном определении было установлено, что вода имеет свободную щелочность ( $\text{pH} \geq 8,3$ , реакция по фенолфталеину), то наряду с общей щелочностью определяют

также и свободную щелочность.

### 9.1 Устранение мешающих влияний

Окраску пробы устраняют прибавлением активированного угля и фильтрованием пробы перед анализом.

Влияние мутности устраняют фильтрованием пробы через бумажные или стеклянные фильтры.

Свободный хлор удаляют добавлением к пробе эквивалентного количества 0,1 н раствора тиосульфата натрия.

Высокие концентрации  $\text{CO}_2$  мешают правильному определению перехода окраски при титровании, поэтому для более точного определения щелочности предварительно вытесняют  $\text{CO}_2$ , продувая воздух через воду.

Дистиллированную воду для приготовления растворов готовят по п.8.2.1.

### 9.2 Определение свободной щелочности (Р)

В коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> вносят 100 см<sup>3</sup> анализируемой воды. Воду с высокой щелочностью берут в меньшем количестве и доводят объем приблизительно до 100 см<sup>3</sup> прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой. Добавляют 2 капли раствора фенолфталеина и титруют из бюретки на белом фоне раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup> до полного обесцвечивания.

### 9.3 Определение общей щелочности (М)

Отмеряют 100 см<sup>3</sup> пробы или используют раствор после определения свободной щелочи, прибавляют три капли смешанного индикатора или две капли метилового оранжевого. Затем продувают воздух и одновременно титруют на белом фоне 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствором соляной кислоты до момента, когда зеленая окраска смешанного индикатора перейдет в грязно-серую, или до начала перехода окраски метилового оранжевого из желтой в оранжевую. Воздух продолжают продувать и спустя 5 мин, в случае необходимости дотитровывают.

Для титрования сточных вод используют бюретку с ценой деления 0,1 см<sup>3</sup>. При анализе природных вод, имеющих низкую общую щелочность, титруют из микробюретки и отсчитывают с точность до 0,005 см<sup>3</sup>.

## 10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Расчет свободной (Р) и общей (М) щелочности, ммоль/дм<sup>3</sup>, проводят по формулам

$$P = \frac{V_1 \cdot N \cdot K \cdot 1000}{V_{\text{пр}}} \quad (2)$$

$$M = \frac{V_2 \cdot N \cdot K \cdot 1000}{V_{\text{пр}}}, \quad (3)$$

где  $V_1$  - объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование по фенолфталеину, см<sup>3</sup>;

$V_2$  - объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование по смешанному индикатору,

см<sup>3</sup>;

$N$  - концентрация раствора соляной кислоты, 0,1 моль/дм<sup>3</sup>;

$K$  - коэффициент поправки к концентрации раствора соляной кислоты;

$V_{\text{пр}}$  - объем пробы, взятый для анализа, см<sup>3</sup>.

**10.2** За результат измерений  $P_{\text{ср}}$  (свободной щелочности) и  $M_{\text{ср}}$  (общей щелочности) принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений  $P_1$  и  $P_2$ ;  $M_1$  и  $M_2$

$$P_{\text{ср}} = \frac{P_1 + P_2}{2}, \quad (4)$$

$$M_{\text{ср}} = \frac{M_1 + M_2}{2}, \quad (5)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|P_1 - P_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot P_{\text{ср}}, \quad (6)$$

$$|M_1 - M_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot M_{\text{ср}}, \quad (7)$$

где  $r$  - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 2.

**Таблица 2 - Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности  $P = 0,95$**

Диапазон измерений, ммоль/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 0,005 до 0,1 включ.	25	34
Св. 0,1 до 1 включ.	20	31
Св. 1 до 10 включ.	14	25

При невыполнении условия (и/или 6, 7) 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 анализа, 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.

## 11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений  $X_{cp}$  в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$$P_{cp} \pm U, P = 0,95, M_{cp} \pm U, P = 0,95,$$

где  $U$  - показатель точности методики.

Значение  $U$  рассчитывают по формуле:

$$U = 0,01 \cdot \delta \cdot P_{cp} \cdot U = 0,01 \cdot \delta \cdot M_{cp} *$$

\* Формула соответствует оригиналу. - Примечание изготовителя базы данных.

$$U = 0,01 \cdot U_{отн.} \cdot X, \text{ значение } U_{отн.} \text{ приведено в таблице 1}$$

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

$$P_{cp}(M_{cp}) \pm U_d, P = 0,95 \text{ при условии } U_d < U,$$

где  $P_{cp}(M_{cp})$  - результат измерений, полученный в соответствии с прописью методики;

$U_d$  - значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата  $k = 2$ ), 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.

### 12.2 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

$$K_x = |X'_{cp} - X_{cp} - C_d|, \quad (8)$$

где  $X'_{ср}$  - результат измерений свободной и общей щелочности в пробе с известной добавкой - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (и/или 6, 7);

$X_{ср}$  - результат измерений свободной и общей щелочности в исходной пробе - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (и/или 6, 7).

Норматив контроля  $K_{\partial}$  рассчитывают по формуле:

$$K_{\partial} = \sqrt{U_{л, X}^2 + U_{л, X'}^2}, \quad (9)$$

где  $U_{л, X}$  и  $U_{л, X'}$  - показатели точности результатов измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие содержания свободной и общей щелочности в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, ммоль/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.

### 12.3 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

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

$$K_x = |C_{ср} - C|, \quad (11)$$

где  $C_{ср}$  - результат измерений свободной и общей щелочности в образце для контроля - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (и/или 6, 7);

$C$  - аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = 0,01 \cdot U_{л} \cdot C, \quad (12)$$

где  $U_{л}$  - значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата  $k = 2$ ), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_x \leq K \quad (13)$$

При невыполнении условия (13) контрольную процедуру повторяют. При повторном

невыполнении условия (13) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

**Примечание** - Допустимо показатели точности измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:

$$U_x = 0,84 \cdot U(X) \quad (14)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

ПРИЛОЖЕНИЕ А  
(информационное)

**Таблица А.1 - Бюджет неопределенности измерений**

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность <sup>3</sup> , %		
		(0,005-0,1) ммоль/дм <sup>3</sup>	(св. 0,1-1) ммоль/дм <sup>3</sup>	(св. 1-10) ммоль/дм <sup>3</sup>
Приготовление раствора титранта, $u_1$ , %	В	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, $u_2$ , %	В	2,1	2,1	2,1
Подготовка проб к анализу, $u_3$ , %	В	1,8	1,8	1,8
Стандартное отклонение результатов измерений объема титранта, израсходованного на титрование, $u_4$ , %	А	5,3	5,3	5,3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>4</sup> , $u_r(\sigma_r)$ , %	А	9	7	5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности <sup>4</sup> , $u_{I(ТОЕ)}(\sigma_{I(ТОЕ)})$ , %	А	10,5	9	7,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_R(\sigma_R)$ , %	А	12	11	9
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		14	12	9,5
Расширенная относительная неопределенность, ( $U_{отн.}$ ) при $k = 2$ , %		28	24	19
<b>Примечания.</b>				
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>3</sup> Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

<sup>4</sup> Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов 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  
N 006/01.00301-2010/2012**

**Методика измерений свободной и общей щелочности в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах титриметрическим методом,**

**предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных вод,**

**разработанная ФБУ "ФЦАО" 125080, г.Москва, Волоколамское шоссе, д.11, стр.1**

**и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:3:4.245-2007 "Методика измерений свободной и общей щелочности в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах титриметрическим методом", 2012 г., на 16 листах.**

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с Федеральным законом от 26.06.2008 N 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 экспериментальных исследований.**

**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"

А.Н.Кичемасов

Дата выдачи: 15.03.2012 г.

125080, г.Москва, Волоколамское шоссе, д.11, стр.1, тел.: (495) 943-29-44, [www.fcao.ru](http://www.fcao.ru)

## ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству N 006/01.00301-2010/2012

**об аттестации методики измерений свободной и общей щелочности в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах титриметрическим методом**  
на 2 листах

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

<sup>1</sup> В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п.3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений.

Таблица 1 - Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, ммоль/дм <sup>3</sup>	Суммарная стандартная относительная неопределенность, $U$ , %	Расширенная относительная неопределенность <sup>2</sup> , $U$ при коэффициенте охвата $k = 2$ , %
От 0,005 до 0,1 включ.	14	28
Св. 0,1 до 1 включ.	12	24
Св. 1 до 10 включ.	9,5	19

<sup>2</sup> Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

**2 Бюджет неопределенности измерений свободной и общей щелочности**

Таблица 2 - Бюджет неопределенности измерений свободной и общей щелочности

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		(0,005-0,1) ммоль/дм <sup>3</sup>	(св. 0,1-1) ммоль/дм <sup>3</sup>	(св. 1-10) ммоль/дм <sup>3</sup>
Приготовление раствора титранта, $U_1$ , %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, $U_2$ , %	B	2,1	2,1	2,1
Подготовка проб к анализу, $U_3$ , %	B	1,8	1,8	1,8
Стандартное отклонение результатов измерений объема титранта, израсходованного на титрование, $U_4$ , %	A	5,3	5,3	5,3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>3</sup> , $U_r$ , %	A	9	7	5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях	A	10,5	9	7,5

промежуточной прецизионности <sup>3</sup> , $u_I(TOE)$ , %				
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_R$ , %	A	12	11	9
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		14	12	9,5
Расширенная относительная неопределенность, ( $U_{отн.}$ ) при $k = 2$ , %		28	24	19
Примечания.				
1 Оценка (неопределенности) типа A получена путем статистического анализа ряда наблюдений.				
2 Оценка (неопределенности) типа B получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.				

<sup>3</sup> Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

Лист 2 из 2

### ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству N 006/01.00301-2010/2012  
об аттестации методики измерений свободной и общей щелочности в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах титриметрическим 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 $P = 0,95$ , %		
		(0,005-0,1) ммоль/дм <sup>3</sup>	(св. 0,1-1) ммоль/дм <sup>3</sup>	(св. 1-10) ммоль/дм <sup>3</sup>
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	$r$		
		25	20	14
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	$R^4$		
		34	31	25

<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.

Начальник отдела ФБУ "ФЦАО"  
Эксперт-метролог (Сертификат N RUM 02.33.00389,  
дата выдачи: 24.11.2009 г.)

Т.Н.Попова