

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/дм³ (мг-экв./дм³).

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 измерений¹ - расширенной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата 2 приведены в таблице 1. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А.

¹ 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 ³ | Суммарная стандартная относительная неопределенность, u , % | Расширенная относительная неопределенность ² , 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 |

² 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 см³ по ГОСТ 1770-74
- Пипетки градуированные вместимостью 1, 5, 10 см³ по ГОСТ 29227-91
- Бюретки с ценой деления 0,1 см³ 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/дм³
- 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 NaOH и 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 ± 5)°C.
- Атмосферное давление (84-106) кПа.
- Относительная влажность не более 80% при температуре 25°C.
- Частота переменного тока (50 ± 1) Гц.
- Напряжение в сети (220 ± 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 см³.

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 CO₂

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/дм³

При приготовлении из стандарт-титра раствор готовят согласно инструкции.

При отсутствии стандарт-титра раствор готовят из концентрированной соляной кислоты. Пипеткой вместимостью 10 см³ помещают 8,5 см³ концентрированной соляной кислоты плотностью 1,188 г/см³ в мерную колбу вместимостью 1 дм³ с предварительно налитой дистиллированной водой в объеме (200-300) см³ 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/дм³

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 дм³, растворяют в небольшом количестве свежeproкипяченной и

охлажденной дистиллированной воды и доводят до метки такой же водой.

Для предотвращения поглощения 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 см³ 96% этилового спирта.

2. Растворяют 0,200 г бромкрезолового зеленого в 100 см³ 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 см³ 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 см³ 96% этилового спирта и добавляют 50 см³ дистиллированной воды.

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

8.3 Определение поправочного коэффициента для раствора соляной кислоты

Отбирают 20 см³ раствора карбоната натрия, разбавляют до 100 см³ свободной от CO_2 дистиллированной водой и титруют раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм³, 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 см³, 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, см³;

V_K - объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, см³.

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 CO_2 мешают правильному определению перехода окраски при титровании, поэтому для более точного определения щелочности предварительно вытесняют 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 см³ вносят 100 см³ анализируемой воды. Воду с высокой щелочностью берут в меньшем количестве и доводят объем приблизительно до 100 см³ 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/дм³ до полного обесцвечивания.

9.3 Определение общей щелочности (М)

Отмеряют 100 см³ 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/дм³ 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 см³. При анализе природных вод, имеющих низкую общую щелочность, титруют из микробюретки и отсчитывают с точность до 0,005 см³.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Расчет свободной (Р) и общей (М) щелочности, ммоль/дм³, 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, см³;

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

см³;

N - концентрация раствора соляной кислоты, 0,1 моль/дм³;

K - коэффициент поправки к концентрации раствора соляной кислоты;

$V_{\text{пр}}$ - объем пробы, взятый для анализа, см³.

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 ³ | Предел повторяемости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r , % | Предел воспроизводимости (относительное значение допустимого 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_{∂} 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/дм³.

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 ³ , % | | |
|---|-------------|---|--------------------------------------|-------------------------------------|
| | | (0,005-0,1) ммоль/дм ³ | (св. 0,1-1) ммоль/дм ³ | (св. 1-10) ммоль/дм ³ |
| 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 ⁴ , $u_r(\sigma_r)$, % | А | 9 | 7 | 5 |
| Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности ⁴ , $u_{I(ТОЕ)}(\sigma_{I(ТОЕ)})$, % | 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 |
| Примечания. | | | | |
| 1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений. | | | | |

2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

³ Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$.

⁴ 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

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 измерений¹ приведены в таблице 1

¹ 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 ³ | Суммарная стандартная относительная неопределенность, U , % | Расширенная относительная неопределенность ² , 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 |

² 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 ³ | (св. 0,1-1) ммоль/дм ³ | (св. 1-10) ммоль/дм ³ |
| 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 ³ , U_7 , % | A | 9 | 7 | 5 |
| Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях | A | 10,5 | 9 | 7,5 |

| | | | | |
|--|---|----|----|-----|
| промежуточной прецизионности ³ , $u_I(ТОЕ)$, % | | | | |
| 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 А получена путем статистического анализа ряда наблюдений. | | | | |
| 2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений. | | | | |

³ 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 ³ | (св. 0,1-1) ммоль/дм ³ | (св. 1-10) ммоль/дм ³ |
| 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 |

⁴ 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