

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

**УТВЕРЖДАЮ**

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



*С.А. Хахалин* С.А. Хахалин

*ноябрь* 2011 г.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД**

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ  
КОНЦЕНТРАЦИИ БАРИЯ В ПИТЬЕВЫХ,  
ПОВЕРХНОСТНЫХ, ПОДЗЕМНЫХ ПРЕСНЫХ И  
СТОЧНЫХ ВОДАХ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ  
МЕТОДОМ С ХРОМАТОМ КАЛИЯ**

**ПНД Ф 14.1:2:3:4.264-2011**

**Методика допущена для целей государственного  
экологического контроля**

**МОСКВА 2011 г.**

Право тиражирования и реализации принадлежит ФБУ «ФЦАО».

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

Федеральное бюджетное учреждение «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»)  
Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я № 86  
Телефон/факс: (495) 781-64-95, телефон: (495) 943-29-44  
E-mail: [info@fcao.ru](mailto:info@fcao.ru), [www.fcao.ru](http://www.fcao.ru).

**Разработчик:**

Филиал ФБУ «ЦЛАТИ по ДФО» - ЦЛАТИ по Приморскому краю  
Адрес: 690091, г. Владивосток, Океанский пр., д. 13-А  
Телефон: (4232) 30-81-71, факс: (4232) 22-95-78

---

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 массовой концентрации бария в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах турбидиметрическим методом с хроматом калия.

Диапазон измерений от 0,1 до 6 мг/дм<sup>3</sup>.

Если массовая концентрация бария превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы массовая концентрация соответствовала регламентированному диапазону.

Если массовая концентрация бария в пробе меньше 1 мг/дм<sup>3</sup>, пробу необходимо концентрировать упариванием.

Кальций при содержании до 45 мг/дм<sup>3</sup> и стронций до 0,5 мг/дм<sup>3</sup> определению не мешают. Железо более 1 мг/дм<sup>3</sup> и алюминий предварительно отделяют уротропином (п.9.2).

## 2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Таблица 1 – Диапазоны измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

| Диапазоны измерений, мг/дм <sup>3</sup>                | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r(\delta)$ , % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R(\delta)$ , % | Показатель точности <sup>1</sup> (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$ ), $\pm\delta$ , % |
|--|--|---|---|
| <b>Питьевая вода</b>                                   |  |   |   |
| От 0,1 до 0,5 включ.                                   | 11   | 16  | 30  |
| Св. 0,5 до 6 включ.                                    | 8  | 11  | 21  |
| <b>Поверхностные, подземные пресные и сточные воды</b> |  |   |   |
| От 0,1 до 0,5 включ.                                   | 15   | 21  | 40  |
| Св.0,5 до 3,7 включ.                                   | 13   | 18  | 35  |
| Св.3,7 до 6 включ.                                     | 9  | 12  | 24  |

<sup>1</sup> Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата  $k = 2$ .

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики измерений в конкретной лаборатории.

### **3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ**

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, посуду, материалы, реактивы и стандартные образцы.

#### **3.1 Средства измерений**

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр любого типа, позволяющий измерять оптическую плотность при  $\lambda=540$  нм.

Кюветы с длиной поглощающего слоя 30 мм.

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.

Весы технические лабораторные по ГОСТ Р 53228-2008.

#### **3.2 Посуда и материалы**

Колбы мерные 2-50(1000)-2 по ГОСТ 1770-74

Пробирки мерные П-1-10-0,1 ХС по ГОСТ 1770-74.

Пипетки мерные с делениями 0,1 см 3,4(5)-2-1(2); 6(7)-1-5(10) по ГОСТ 29227-91.

Стаканы химические В-1-50 ТХС по ГОСТ 25336-82.

Воронки лабораторные В-75-110 ХС по ГОСТ 25336-82.

Фильтры обеззоленные по ТУ 6-09-1678-95.

Бутыли из боросиликатного стекла или полимерного материала с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500-1000 см<sup>3</sup> для отбора и хранения проб и реактивов.

#### **Примечания.**

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

2 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

### 3.3 Реактивы и стандартные образцы

Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117-78.

Аммоний хромовокислый по ГОСТ 3774-76.

Барий хлористый 2-водный по ГОСТ 4108-72.

Водорода пероксид (30% водный раствор) по ГОСТ 10929-76.

Гексаметиленetetрамин (уротропин) по ТУ 6-09-09-353-74.

Калий хромовокислый по ГОСТ 4459-75

Кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61-75.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Государственные стандартные образцы (ГСО) состава раствора ионов бария с массовой концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup>. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации не более 1 % при P=0,95.

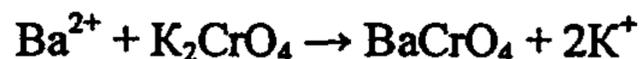
#### Примечания.

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, с квалификацией не ниже ч.д.а.

## 4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Турбидиметрический метод определения массовой концентрации ионов бария основан на малой растворимости хромата бария в нейтральной среде.



Оптическую плотность раствора измеряют при  $\lambda=540$  нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 30 мм. Интенсивность окраски прямо пропорциональна концентрации ионов 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 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 Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к приборам. 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 фотометрического анализа, изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоколориметра и уложившегося в нормативы контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

## **7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ**

Измерения проводятся в следующих условиях:

Температура окружающего воздуха  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ .

Относительная влажность не более 80% при температуре  $25^\circ\text{C}$ .

Атмосферное давление (84-106) кПа.

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 и хранение проб, подготовка прибора, приготовление вспомогательных и градуировочных растворов, построение градуировочного графика, контроль стабильности градуировочной характеристики.

## 8.1 Отбор и хранение проб

8.1.1 Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ГОСТ Р 51593-2000 «Вода питьевая. Отбор проб», ПНД Ф 12.15.1-08 «Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод».

8.1.2 Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором СМС, промывают водопроводной водой, азотной кислотой, разбавленной 1:1, водопроводной водой, а затем 3-4 раза дистиллированной водой.

Пробы воды отбирают в бутылки из боросиликатного стекла или полимерного материала, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 100 см<sup>3</sup>.

8.1.3 Если проба анализируется в течение суток, то проба не консервируется. При невозможности проведения измерений в указанные сроки пробу консервируют добавлением 1 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты или соляной кислоты (рН пробы менее 2) на 100 см<sup>3</sup> пробы. Срок хранения 1 месяц.

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

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

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

## 8.2 Подготовка прибора

Подготовку спектрофотометра и фотоколориметра к работе проводят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора.

## 8.3 Приготовление вспомогательных растворов

### 8.3.1 Приготовление 3М раствора аммония уксуснокислого

Помещают в стакан 231 г  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , растворяют в дистиллированной воде, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения 3 месяца.

**8.3.2 Приготовление раствора аммония (калия) хромовокислого с массовой долей 10%**

Помещают в стакан 10 г аммония или калия хромовокислого и растворяют в 90 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Срок хранения 3 месяца.

**8.3.3 Приготовление раствора аммиака с массовой долей 10%**

В мерную колбу на 50 см<sup>3</sup> вносят 20 см<sup>3</sup> концентрированного (25%) аммиака и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в полиэтиленовой емкости. Срок хранения 3 месяца.

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

Раствор получают путем разбавления концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>) дистиллированной водой в соотношении 1:1. Срок хранения раствора 6 месяцев.

**8.3.5 Приготовление раствора перекиси водорода с массовой долей 10%**

16,7 см<sup>3</sup> 30%-ной перекиси водорода помещают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения 3 месяца.

**8.3.6 Приготовление раствора гексаметилентетрамина (уротропина) с массовой долей 10%**

Помещают в стакан 10 г гексаметилентетрамина, растворяют в 90 см<sup>3</sup> воды.

**8.4 Приготовление градуировочных растворов**

**8.4.1 Приготовление основного градуировочного раствора с массовой концентрацией ионов бария 1 мг/см<sup>3</sup>**

В качестве основного градуировочного раствора с массовой концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup> используют ГСО состава бария или готовят градуировочный раствор из соли.

Навеску 1,7789 г хлорида бария 2-водного переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой. 1 см<sup>3</sup> раствора содержит 1 мг ионов бария.

#### 8.4.2 Приготовление рабочего градуировочного раствора с массовой концентрацией ионов бария 0,01 мг/см<sup>3</sup>

В мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> помещают 10 см<sup>3</sup> основного стандартного раствора и доводят дистиллированной водой до метки. В 1 см<sup>3</sup> раствора содержится 0,01 мг бария.

Раствор используют свежеприготовленным.

#### 8.5 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов бария от 1,0 до 6,0 мг/дм<sup>3</sup>.

Условия анализа должны соответствовать п. 7.

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

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

| № р-ра | Массовая концентрация ионов бария в градуировочных растворах, мг/дм <sup>3</sup> | Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора с концентрацией 0,01 мг/см <sup>3</sup> , помещаемая в мерную пробирку<br>10 см <sup>3</sup> ,<br>см <sup>3</sup> |
|--------|--|--|
| 1      | 1,0  | 1,0  |
| 2      | 2,0  | 2,0  |
| 3      | 3,0  | 3,0  |
| 4      | 4,0  | 4,0  |
| 5      | 5,0  | 5,0  |
| 6      | 6,0  | 6,0  |

В мерные пробирки вместимостью 10 см<sup>3</sup> вносят образцы для градуировки, доводят до метки дистиллированной водой и добавляют реактивы по п.9.3. В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду, которую проводят через весь ход анализа.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. Из оптической плотности

каждого градуировочного раствора вычитают оптическую плотность холостой пробы.

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс – содержание бария в мг/дм<sup>3</sup>.

### 8.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также после ремонта или поверки прибора, при использовании новой партии реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

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

$$|X - C| < 0,01 \cdot C \cdot 1,96 \sigma_{R_s} \quad (1)$$

где  $X$  – результат контрольного измерения массовой концентрации ионов бария в образце для градуировки, мг/дм<sup>3</sup>;

$C$  – аттестованное значение массовой концентрации ионов бария в образце для градуировки, мг/дм<sup>3</sup>;

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

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

Значения  $\sigma_R$  приведены в таблице 1.

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

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

## **9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ**

### **9.1. Концентрирование**

Концентрирование проводят, если ожидаемая массовая концентрация бария в пробе меньше  $1 \text{ мг/дм}^3$ .

В термостойкий стакан вносят  $100 \text{ см}^3$  пробы, добавляют 2 капли соляной кислоты (п.8.3.4) (1:1), затем пробу упаривают на водяной бане или на электроплитке (с использованием рассеивателя тепла) до объема несколько меньше  $10 \text{ см}^3$ . После того, как проба остынет до комнатной температуры, её нейтрализуют 2 каплями концентрированного аммиака водного, затем пробу переносят в мерную пробирку, ополаскивая стакан дистиллированной водой, и доводят объем пробы до  $10 \text{ см}^3$ . Далее поступают по п.9.2 при наличии мешающих влияний. При отсутствии мешающих влияний приступают к выполнению измерений (п. 9.3).

### **9.2 Устранение мешающих влияний**

Определению мешает железо в концентрациях более  $1 \text{ мг/дм}^3$  и алюминий. В их присутствии проводят предварительную обработку пробы. Для этого в термостойкий стаканчик вместимостью  $50 \text{ см}^3$  вносят  $10 \text{ см}^3$  исследуемой воды, добавляют по каплям раствор аммиака (по п.8.3.3) до выпадения гидроксидов, которые затем растворяют несколькими каплями соляной кислоты (по п.8.3.4).

Если в пробе присутствует железо (II), то добавляют несколько капель перекиси водорода (по п.8.3.5) для его окисления.

Затем приливают  $5-10 \text{ см}^3$  раствора гексаметилентетрамина (по п.8.3.6). Содержимое кипятят и упаривают до объема несколько меньше  $10 \text{ см}^3$ , фильтруют в мерную пробирку и промывают фильтр дистиллированной водой и доводят до метки  $10 \text{ см}^3$ . Далее приступают к выполнению измерений (п.9.3).

### **9.3 Проведение анализа**

В мерную пробирку вносят  $10 \text{ см}^3$  исследуемой воды (или сконцентрированной пробы исследуемой воды), 2 капли ледяной уксусной кислоты,  $1 \text{ см}^3$  раствора ацетата аммония (по п.8.3.1),  $5 \text{ см}^3$  раствора хромата калия или аммония (по п.8.3.2). Содержимое пробирки встряхивают после добавления каждого реактива. Через 30 минут измеряют оптическую плотность раствора при длине волны  $540 \text{ нм}$  в кювете с толщиной поглощающего слоя  $30 \text{ мм}$  на фоне дистиллированной воды. Из оптической плотности пробы вычитается оптическая плотность холостой пробы.

В случае окрашенных или мутных проб из оптической плотности пробы, полученной в ходе анализа, вычитают также и оптическую плотность исследуемой воды, измеренную по отношению к дистиллированной воде.

## 10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Массовую концентрацию ионов бария  $X$  (мг/дм<sup>3</sup>) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 10}{V}, \quad (2)$$

где:

$C$  – концентрация ионов бария, найденная по градуировочному графику, мг/дм<sup>3</sup>;

10 – объем, до которого разбавлена проба, см<sup>3</sup>;

$V$  – объем пробы, взятый для анализа, см<sup>3</sup>.

В том случае, если проводилось разбавление или концентрирование пробы, при расчете учитывают коэффициент разбавления или концентрирования.

10.2 При необходимости за результат анализа принимают среднее арифметическое значение ( $X_{cp}$ ) двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (3)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot \gamma \cdot X_{cp} \quad (4)$$

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

При невыполнении условия (4) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

10.3 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 арифме-

тическое 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.

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

| Диапазоны 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 единичными результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, % |
|---|--|---|
| <b>Питьевая вода</b>                                  |  |   |
| От 0,1 до 0,5 включ.                                  | 30   | 44  |
| Св. 0,5 до 6 включ.                                   | 22   | 30  |
| <b>Поверхностные, подземные пресные, сточные воды</b> |  |   |
| От 0,1 до 0,5 включ.                                  | 42   | 58  |
| Св. 0,5 до 3,7 включ.                                 | 36   | 50  |
| Св. 3,7 до 6 включ.                                   | 25   | 33  |

## 11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений  $X$  (мг/дм<sup>3</sup>) в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:  $X \pm \Delta$ ,  $P=0,95$ , где  $\Delta$  - показатель точности методики.

Значение  $\Delta$  рассчитывают по формуле:  $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X$ . Значение  $\delta$  приведено в таблице 1.

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

$X$  – результат измерений, полученный в точном соответствии с прописью методики;

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

## 12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

### 12.1 Общие положения

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 (с использованием метода добавок, с использованием образцов для контроля и т.п.), 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:

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

где  $X'_{cp}$  – результат измерений массовой концентрации бария в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4);

$X_{cp}$  – результат анализа массовой концентрации бария в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4);

$C_d$  – величина добавки.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л,Х}^2 + \Delta_{л,Х}^2}, \quad (6)$$

где  $\Delta_{л,Х}$ ,  $\Delta_{л,Х}$  - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации бария в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

**Примечание.**

Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:  $\Delta_r = 0,84 \cdot \Delta$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

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

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  $K_x$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_x$  рассчитывают по формуле:

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

где  $C_{cp}$  - результат анализа массовой концентрации бария в образце для контроля - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4);

$C$  - аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = C \times \delta_r \times 0,01 \quad (9)$$

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

Значения  $\delta_r$  приведены в таблице 1.

**Примечание.**

Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:  $\Delta_r = 0,84 \cdot \Delta$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру анализа 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.



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

№ 033/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации бария в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах турбидиметрическим методом с хроматом калия,

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

разработанная Филиалом ФБУ «ЦЛАТИ по ДФО» - ЦЛАТИ по Приморскому краю, 690091, г. Владивосток, Океанский пр., д. 13-А

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:3:4:264-2011 «Методика измерений массовой концентрации бария в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах турбидиметрическим методом с хроматом калия», 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 экспериментальных исследований.

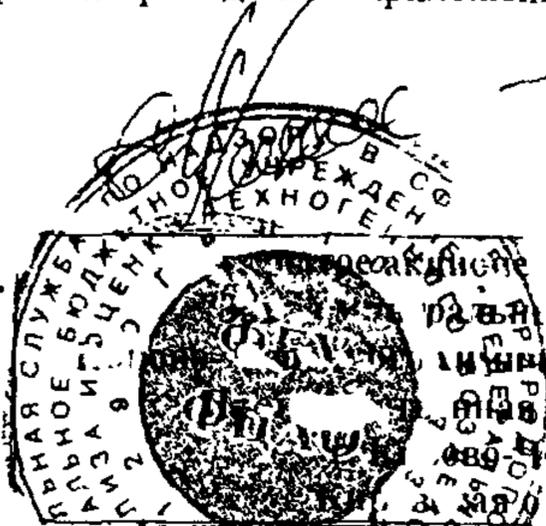
В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 листе.

Директор ФБУ «ФЦАО»

С.А. Хахалин

Дата выдачи: 25.11.2011 г.



125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 1а, стр. 1, тел. (495) 943-29-44, www.fcao.ru

## ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 033/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации бария в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах турбидиметрическим методом с хроматом калия на 1 листе

Таблица 1 – Диапазоны измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

| Диапазоны измерений, мг/дм <sup>3</sup>         | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r(\delta)$ , % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R(\delta)$ , % | Показатель точности <sup>1</sup> (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$ ), $\pm\delta$ , % |
|---|--|---|---|
| Питьевая вода                                   |  |   |   |
| От 0,1 до 0,5 включ.                            | 11   | 16  | 30  |
| Св. 0,5 до 6 включ.                             | 8  | 11  | 21  |
| Поверхностные, подземные пресные и сточные воды |  |   |   |
| От 0,1 до 0,5 включ.                            | 15   | 21  | 40  |
| Св. 0,5 до 3,7 включ.                           | 13   | 18  | 35  |
| Св. 3,7 до 6 включ.                             | 9  | 12  | 24  |

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

| Диапазоны измерений, мг/дм <sup>3</sup>        | Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r$ , % | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами измерений, полученными в разных лабораториях), $R$ , % |
|--|---|--|
| Питьевая вода                                  |   |  |
| От 0,1 до 0,5 включ.                           | 30  | 44   |
| Св. 0,5 до 6 включ.                            | 22  | 30   |
| Поверхностные, подземные пресные, сточные воды |   |  |
| От 0,1 до 0,5 включ.                           | 42  | 58   |
| Св. 0,5 до 3,7 включ.                          | 36  | 50   |
| Св. 3,7 до 6 включ.                            | 25  | 33   |

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»  
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389,  
дата выдачи: 24.11.2009 г.)



Т.Н. Попова

<sup>1</sup> Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата  $k = 2$ .