

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ,
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ**

УТВЕРЖДАЮ

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


_____ **И. И. Феофанов**
"21" *августа* 2010 г.



КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СУХОГО
И ПРОКАЛЕННОГО ОСТАТКОВ В ПРОБАХ
ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД
ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

ПНД Ф 14.1:2:4.261-10

**Методика допущена для целей государственного
экологического контроля**

**МОСКВА
2010 г.**

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГУ «ФЦАО»).

Директор ФГУ «ФЦАО»



И.Л.Феофанов

Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру: ФР.1.31.2005.01523

Разработчик:

Аналитический центр ЗАО «РОСА»

Адрес. 119297, г. Москва, ул. Родниковая, 7 стр. 35

Телефон: (495) 439 52 13

Факс: (495) 435 13 00

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения ФГУ «ФЦАО» преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику определения сухого и прокаленного остатков в пробах питьевых, природных и сточных вод гравиметрическим методом в диапазоне концентраций от 1 до 25000 мг/дм³.

Сухой остаток характеризует общее содержание растворенных в воде минеральных и частично органических веществ нелетучих с водяным паром и не разлагающихся при температуре 105 ± 2 °С, а так же, имеющих температуру кипения выше указанной.

Примечание: Высушивание при температуре 105 ± 2 °С часто не приводит к полной потере кристаллизационной воды кристаллогидратов, поэтому для получения более достоверных результатов при анализе питьевых вод искусственно минерализованных и с минерализацией менее 200 мг/дм³ используют методику определения сухого остатка с добавлением соды по ГОСТ 18164-72 п. 3.2

Прокаленный остаток дает ориентировочное представление о минеральном составе воды.

Продолжительность анализа одной пробы на содержание сухого остатка 8 часов, серии из 6 образцов 9 часов.

Продолжительность анализа одной пробы на содержание прокаленного остатка 6 часов, серии из 6 образцов 7 часов.

1. 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 характеристик погрешности и её составляющих при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r(\delta)$, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R(\delta)$, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности $P=0,95$), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности $P=0,95$), $\pm\delta$, %
от 1 до 50 вкл.	6	8	6	17
св. 50 до 5000 вкл.	3	4	4	9
св. 5000 до 25000 вкл.	2	2	3	5

Значение 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.

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод определения сухого остатка основан на выпаривании аликвотной части отфильтрованной анализируемой пробы, высушивании полученного остатка при температуре 105 ± 2 °С и его взвешивании.

Метод определения прокаленного остатка основан на выпаривании аликвотной части отфильтрованной анализируемой пробы, прокаливании полученного остатка при температуре 600 ± 20 °С и его взвешивании.

Блок-схема анализа приведена в Приложении 1.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений и вспомогательное оборудование

3.1.1. Весы лабораторные по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 210 г и ценой деления 0,0001 г.

3.1.2. Дистиллятор или установка любого типа для получения воды дистиллированной по ГОСТ 6709 или деминерализованной степени чистоты 2 по ГОСТ Р 52501.

3.1.3. Печь муфельная с рабочей камерой футерованной керамическим муфелем, обеспечивающая температуру 600 ± 20 °С.

3.1.4. стакан В-1-1000 по ГОСТ 25336.

3.1.5. Флакон для хранения раствора соляной кислоты, вместимостью 1000 см³.

3.1.6. Флаконы полиэтиленовые вместимостью 500 или 1000 см³ для отбора проб.

3.1.7. Цилиндры мерные 1-50, 1-100, 1-250 по ГОСТ 1770.

3.1.8. Чашки выпарительные фарфоровые вместимостью 50 см³ по ГОСТ 9147.

3.1.9. Шкаф сушильный общелабораторного назначения, обеспечивающий температуру 105 ± 2 °С.

3.1.10. Эксикатор по ГОСТ 25336.

Допускается использование других средств измерения с метрологическими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных, и вспомогательных устройств с техническими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных.

3.2. Реактивы и материалы

3.2.1. Фильтры обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678.

3.2.2. Силикагель технический по ТУ 6-09-31-107 или силикагель с индикатором влажности производства фирмы Merck (кат. №101925) для заполнения эксикаторов.

3.2.3. Кислота соляная, х.ч. по ГОСТ 3118.

3.2.4. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или деминерализованная степени чистоты 2 по ГОСТ Р 52501.

3.2.5. Железа (III) хлорид (хлорное железо), 6-водное по ГОСТ 4147, ч., насыщенный раствор (для маркировки чашек).

3.2.6. Натрий углекислый безводный, х.ч. по ГОСТ 83.

Допускается использовать реактивы более высокой квалификации или импортные аналоги.

4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

4.2. При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с 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 анализа и изучивший правила эксплуатации используемого оборудования.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	20–28 °С
относительная влажность воздуха	не более 80 % при 25 °С
частота переменного тока	(50±1) Гц
напряжение в сети	(220±22) В

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

7.1. Отбор проб осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб". Отбор проб воды осуществляют в полиэтиленовые флаконы. Объем отбираемой пробы не менее 500 см³.

7.2. Пробу анализируют в день отбора, не консервируют.

7.3. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

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

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Приготовление раствора соляной кислоты

150 см³ соляной кислоты смешивают с 850 см³ дистиллированной воды. Смесь хранят под тягой во флаконе с притертой пробкой. Срок хранения 6 месяцев.

8.2. Подготовка фарфоровых чашек

8.2.1. Маркировка фарфоровых чашек

Тонкой деревянной палочкой или спичкой на фарфоровые чашки наносят идентификационные метки (номера) насыщенным раствором хлорного железа. Затем чашки ставят в муфельную печь, предварительно нагретую до 600 ± 20 °С на 5-10 мин. Метки приобретают коричневую окраску и не смываются водой и растворами кислот.

8.2.2. Прокаливание и взвешивание чашек

Промаркированные фарфоровые чашки промывают раствором соляной кислоты, приготовленным по п. 8.1, затем дистиллированной водой, подсушивают на воздухе и прокаливают при 600 ± 20 °С в течение 20 минут, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют до достижения постоянной массы (т.е. до тех пор, пока расхождение значений между двумя последними взвешиваниями будет не более 0,5 мг). Значения массы чашки записывают в рабочем журнале.

Примечание: Если одни и те же чашки используют ежедневно, при этом их массы изменяются в допустимых пределах ($\pm 0,5$ мг) разрешается проведение одного прокаливания в течение часа с последующим взвешиванием.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Определение сухого остатка

Аликвотную часть пробы воды (в соответствии с таблицей 2), предварительно отфильтрованную через фильтр «синяя лента», отобранную мензуркой или цилиндром помещают в фарфоровую чашку, подготовленную по п. 8.2.2 и выпаривают на водяной бане досуха. Чашку наполняют не более чем на 3/4 объёма.

Таблица 2

Диапазон массовой концентрации сухого остатка, мг/дм ³	Рекомендуемый объём аликвотной части пробы воды, см ³
От 1 до 300	250*
От 300 до 2000	50*
Свыше 2000	25

* По мере упаривания пробы, оставшуюся воду постепенно прибавляют в выпарительную чашку.

После выпаривания внешнюю поверхность чашки с сухим остатком тщательно вытирают и помещают в сушильный шкаф нагретый до 105 ± 2 °С, высушивают в течение трех часов, охлаждают в эксикаторе, взвешивают.

Высушивание, охлаждение в эксикаторе и взвешивание повторяют до достижения постоянной массы. Результаты взвешивания записывают в рабочем журнале.

9.2 Определение прокаленного остатка

Чашку с сухим остатком помещают в муфельную печь, предварительно нагретую до 600 ± 20 °С, и прокаливают 20 минут. Охлаждают чашку в эксикаторе. После полного охлаждения чашку с остатком взвешивают. Прокаливание повторяют до достижения постоянной массы.

Если после первого прокаливания остаток в чашке имеет черный цвет, то его смачивают дистиллированной водой (приблизительно 10 см^3), и далее повторяют прокаливание, охлаждение и взвешивание до достижения постоянной массы.

Примечание: Допускается при определении сухого остатка высушивание образца в течение 4 часов, а при определении прокаленного остатка прокаливание в течение часа с последующим охлаждением и однократным взвешиванием.

10 ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1. Сухой остаток

Массовую концентрацию сухого остатка X_c (мг/дм³) вычисляют по формуле:

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

где M_1 – масса чашки с высушенным остатком, мг;

M_2 – масса пустой чашки, мг;

V – аликвотная часть пробы воды, см³.

10.2. Прокаленный остаток

Массовую концентрацию прокаленного остатка X_p (мг/дм³) вычисляют

$$X_p = \frac{(M_3 - M_2) \times 1000}{V}$$

по формуле:

где M_3 – масса чашки с прокаленным остатком, мг

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат анализа в протоколах анализов представляют в виде:

$$C \pm \Delta; \text{ мг/дм}^3 \quad (P=0,95),$$

где $\Delta = \delta \times 0,01 \times C$;

δ - значение показателя точности (см. табл. 1).

Результаты измерений (для сухого и прокаленного остатков) округляют с точностью до:

при содержании от 1 до 10 мг/дм ³ –	0,1 мг/дм ³
при содержании от 10 до 1000 мг/дм ³ –	1 мг/дм ³
при содержании от 1000 до 10000 мг/дм ³ –	10 мг/дм ³
при содержании свыше 10000 мг/дм ³ –	100 мг/дм ³

12. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости (r). Значения r приведены в таблице 2.

12.2. Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями, не должно превышать предела воспроизводимости (R). При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения R приведены в таблице 2. При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Таблица 2

Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (для двух результатов измерений), r , %	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R , %
от 1 до 50 вкл.	17	22
св. 50 до 5000 вкл.	8	11
св. 5000 до 25000 вкл.	6	6

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

13.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности);
- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры).

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений и алгоритмы контрольных процедур, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

13.2. Контроль процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля:

Анализируют образец для контроля, приготовленный с использованием ГСО или вещества гарантированной чистоты. Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = X - C,$$

где X – результат анализа;

C – аттестованное значение сухого или прокаленного остатка в образце для контроля.

Для оценки качества процедуры выполнения анализа рассчитывают норматив контроля K по формуле:

$$K = \Delta_n,$$

где $\pm \Delta_n$ – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению ОК.

Примечание: На первом этапе допускается считать $\Delta_n = 0,84 \Delta$, где Δ – показатель точности МВИ.

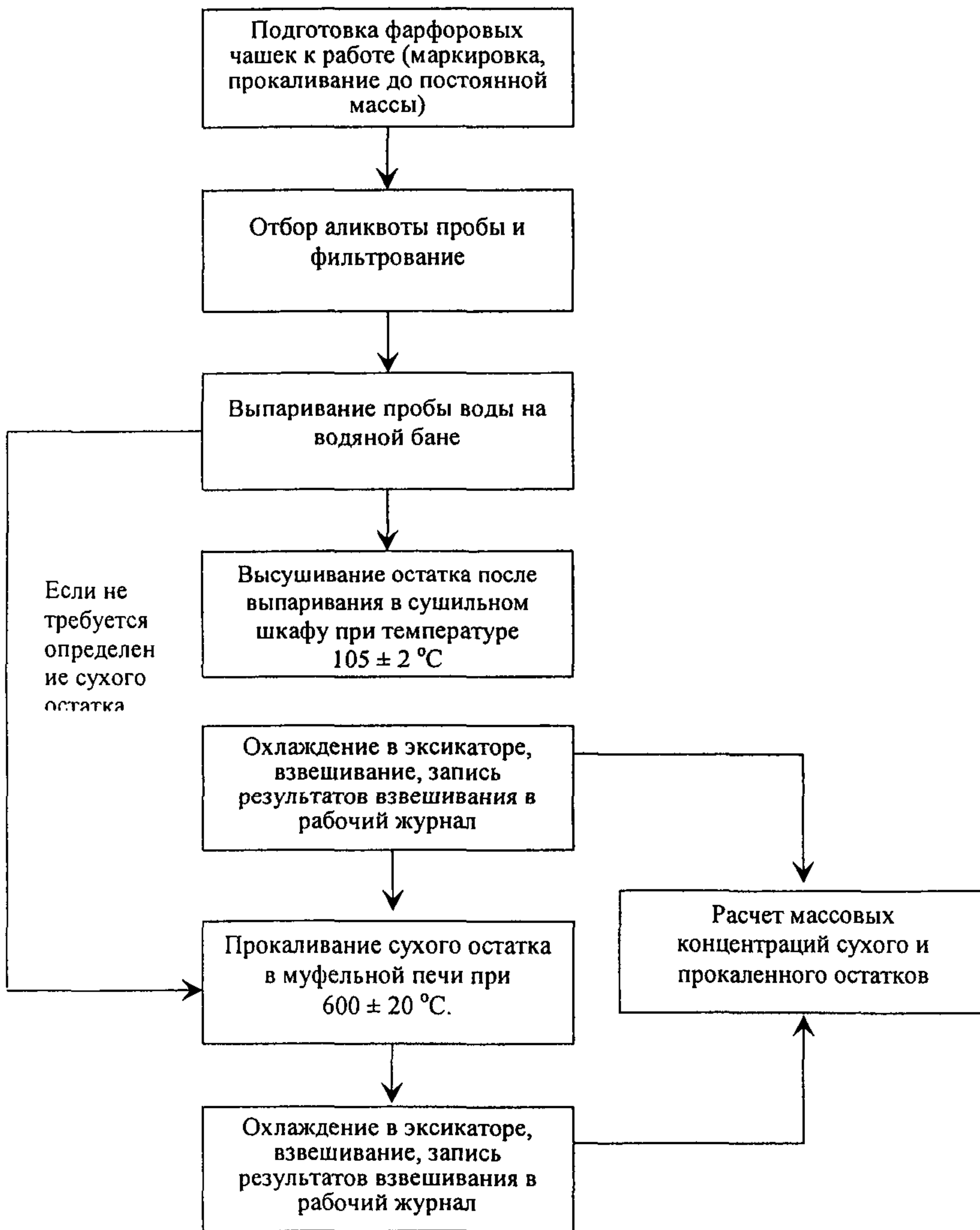
Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_k| \leq |K|,$$

процедуру анализа признают удовлетворительной. Претензии к качеству процесса измерений не предъявляют.

При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

БЛОК – СХЕМА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУХОГО И ПРОКАЛЕННОГО ОСТАТКОВ



**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ**

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

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE
FOR METROLOGY» -
STATE SCIENTIFIC
METROLOGICAL CENTRE

620219, Екатеринбург,
ГСП-824,
ул. Красноармейская, 4

Факс: (3432) 502-039
Телефон: (3432) 502-618
E-mail: uniim@uniim.ru

4, Krasnoarmeyskaya Str.,
620219, GSP-824, Ekaterinburg,
Russia

Fax: (3432) 502-039
Phone: (3432) 502-618
E-mail: uniim@uniim.ru

**СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.01.067 / 2004
CERTIFICATE**

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений массовой концентрации сухого и прокаленного остатков в пробах питьевых, природных и сточных вод гравиметрическим методом,

разработанная Аналитическим Центром контроля качества воды ЗАО «РОСА» (г. Москва),

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена 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, правильности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности $P=0.95$), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0.95$), $\pm\delta$, %
от 1 до 50 вкл.	6	8	6	17
св. 50 до 5000 вкл.	3	4	4	9
св. 5000 до 25000 вкл.	2	2	3	5

2 Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности $P=0.95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , %
от 1 до 50 вкл.	22
св. 50 до 5000 вкл.	11
св. 5000 до 25000 вкл.	6

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- контроль исполнителем процедуры выполнения 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 контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

4 Дата выдачи свидетельства

10.03.2004 г.

Зам. директора по научной работе

М.П.



И.Е.Добровинский