

**МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ  
РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ****УТВЕРЖДАЮ****Заместитель Председателя  
Государственного комитета РФ  
по охране окружающей среды****А.А. Соловьянов****1 марта 1997 г.****КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД  
МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ  
КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИД-ИОНОВ В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И  
ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКИМ  
МЕТОДОМ.****ПНДФ 14.1:2.111-97****Методика допущена для целей государственного экологического контроля.****Москва 1997 г.  
(издание 2004 г.)**

**В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.01.02.034/2004 в МВИ внесены изменения (*Протокол № 1 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ» МПР России от 03.03.2004*).**

**ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ**

Настоящий документ устанавливает титриметрическую методику количественного химического анализа проб природных и очищенных сточных вод для определения хлорид-ионов при массовой концентрации от 10 до 100 мг/дм<sup>3</sup> меркуриметрическим методом.

Если массовая концентрация хлорид-ионов в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация хлорид-ионов соответствовала регламентированному диапазону.

Если массовая концентрация хлорид-ионов в анализируемой пробе ниже минимально определяемой по методике концентрации, то допускается концентрирование выпариванием.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием сульфит-, тиосульфат-, сульфид-, роданид-, цианид-ионов, железа и органических веществ, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п. 9).

Определению мешают ионы цинка, свинца, алюминия, никеля и хрома (III) в концентрациях, превышающих 100 мг/дм<sup>3</sup>, хромат-ионы в концентрациях выше 2 мг/дм<sup>3</sup>, также мешают бромид- и иодид- ионы. В таких водах хлориды определяют другими методами.

**1. ПРИНЦИП МЕТОДА**

Меркуриметрический метод определения массовой концентрации хлорид-ионов основан на взаимодействии хлорид-ионов с ионами ртути (II) с образованием мало диссоциированного соединения хлорида ртути.



Избыток ионов ртути (II) образует с индикатором дифенилкарбазоном в кислой среде ( $pH = 2,5 \pm 0,2$ ) окрашенное в фиолетовый цвет комплексное соединение, при появлении которого прекращают титрование.

Резкость перехода окраски индикатора в значительной мере зависит от соблюдения правильного значения  $pH$  раствора. Точное установление  $pH$  предусмотрено в ходе определения использованием смешанного индикатора и азотной кислоты. Величину  $pH$  определяют с помощью  $pH$ -метра.

## 2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Таблица 1

Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$ ), $\pm \delta$ , %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_b$ , %
от 10 до 100 вкл.	9	2,5	4

Значения показателя точности методики используют при:

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

## 3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

### 3.1. Средства измерений, вспомогательное оборудование

Весы лабораторные 2-го класса точности, ГОСТ 24104.

$pH$ -метр любой марки.

ГСО с аттестованным содержанием хлорид-иона.

Плитка электрическая, ГОСТ 14919.

Сушильный шкаф электрический, ОСТ 16.801.397.

Штатив лабораторный ШЛ, ТУ 64-1-707.

### 3.2. Посуда

Колбы конические КН-2-250-18 ТХС ГОСТ 25336.

Колбы мерные 2-100(500, 1000)-2, ГОСТ 1770.

Пипетки мерные 4(5)-2-1(2);

6(7)-2-5(10);

2(3)-2-25(50), ГОСТ 29227.

Цилиндры мерные 2-100(1000), ГОСТ 1770.

Бюретки лабораторные 6-2-2(5);

2-2-10(25,50), ГОСТ 29251.

Воронки ХС, ГОСТ 25336.

Пробирки П-1-10-0,1 ХС, ГОСТ 1770.

Стаканчики для взвешивания СВ, ГОСТ 25336.

Склянки из темного стекла для хранения реактивов.



Бутылы из стекла или полиэтилена с притертыми или винтовыми пробками для отбора и хранения проб емкостью 500 - 1000 см<sup>3</sup>.

### 3.3. Реактивы

Ртуть (II) азотнокислая, ГОСТ 4520.  
Натрия гидроксид, ГОСТ 4328.  
Натрий хлористый, ГОСТ 4233 или стандарт-титр NaCl по ТУ 6-09-2540.  
Натрий фосфорнокислый, ГОСТ 9397.  
Азотная кислота, ГОСТ 4461.  
Перекись водорода, ГОСТ 10929.  
Спирт этиловый ректифицированный технический, ГОСТ 18300.  
Дифенилкарбазон, ГОСТ 17551.  
Бромфеноловый синий, ТУ 6-09-1058.  
Серебро азотнокислое, ГОСТ 1277.  
Уголь активированный, ГОСТ 6217.  
Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.  
Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09-1181.  
Фильтры обеззоленные, ТУ 6-09-1678.  
Все реактивы, должны быть квалификации ч. д. а. или х.ч.

## 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. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.
- 4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.
- 4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

## 5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой титриметрического анализа и освоивший данную методику.

## 6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:  
температура окружающего воздуха ( $20 \pm 5$ ) °С;  
атмосферное давление (84,0 - 106,7) кПа (630 - 800 мм.рт.ст);  
относительная влажность ( $80 \pm 5$ ) %;  
напряжение сети ( $220 \pm 10$ ) В;  
частота переменного тока ( $50 \pm 1$ ) Гц.

## 7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

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

7.1. Пробы воды отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутылы, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отобранной пробы должен быть не менее 200 см<sup>3</sup>.

7.2. Пробы обычно не консервируют, хранят при комнатной температуре. В исключительных случаях, чтобы подавить биологические процессы, добавляют 2 - 4 см<sup>3</sup> хлороформа на 1 дм<sup>3</sup> пробы.

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



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

## 8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

### 8.1. Приготовление вспомогательных растворов

#### 8.1.1. Приготовление раствора натрия хлористого.

2,9222 г хлористого натрия, предварительно высушенного при 105 °С, помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу на 1000 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой.

Допускается приготовление раствора хлористого натрия из стандарт-титра (фиксанала).

#### 8.1.2. Приготовление раствора азотной кислоты.

12,7 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой.

#### 8.1.3. Приготовление смешанного индикатора.

0,5 г дифенилкарбазона и 0,05 г бромфенолового синего помещают в стакан, растворяют в 5 - 10 см<sup>3</sup> 96 %-ного этилового спирта, переносят в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup> и доводят до метки 96 %-ным этиловым спиртом.

Хранят в склянке из темного стекла в течение месяца.

#### 8.1.4. Приготовление раствора гидроксида натрия.

4,0 г гидроксида натрия помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, после охлаждения раствор переносят в мерную колбу на 1000 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой.

#### 8.1.5. Приготовление 5 %-ного раствора натрия фосфорнокислого.

5 г натрия фосфорнокислого помещают в коническую колбу и растворяют в 95 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

#### 8.1.6. Приготовление раствора азотнокислого серебра.

0,1699 г азотнокислого серебра помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой.

#### 8.1.7. Приготовление раствора нитрата ртути (II).

8,12 г Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> или 8,57 г Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O или 8,34 г Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·0,5H<sub>2</sub>O помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, приливают 1 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты, помещают в мерную колбу на 1000 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой.

### 8.2. Установление точной концентрации раствора нитрата ртути.

8.2.1. Установить точную концентрацию раствора нитрата ртути можно, определив коэффициент поправки к концентрации раствора. Коэффициент поправки определяют по ГОСТ 25794.3.

8.2.2. Установление точной концентрации раствора нитрата ртути по раствору хлористого натрия.

В коническую колбу для титрования наливают 90 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, приливают 10 см<sup>3</sup> раствора хлористого натрия (приготовленного по п. 8.1.1.), перемешивают, добавляют 0,3 см<sup>3</sup> смешанного индикатора, вводят по каплям раствор азотной кислоты до перехода окраски от синей к желтой, дополнительно приливают 1 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты (для установления pH = 2,5) и титруют раствором нитрата ртути (II) до изменения желтой окраски на фиолетовую.



Для точного определения концентрации раствора нитрата ртути необходимо провести три параллельных определения. Расчет концентрации нитрата ртути приведен в п. 11.1.

## 9. УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

9.1. При наличии муты и окраски, мешающих определению, пробу встряхивают с активированным углем (на 100 см<sup>3</sup> пробы добавляют 0,5 г активированного угля). Уголь не должен содержать хлоридов, что устанавливается холостым опытом с дистиллированной водой. После обесцвечивания пробы ее фильтруют через плотный бумажный фильтр («синяя лента») и фильтр промывают дистиллированной водой.

9.2. Для устранения мешающего влияния сульфит-, тиосульфат-, сульфид-, роданид- и цианид- ионов к анализируемой пробе добавляют 3 - 4 см<sup>3</sup> перекиси водорода, далее раствором NaOH (п. 8.1.4) доводят до pH = 9 - 11 (по универсальной индикаторной бумаге) и кипятят пробу в течение 5 - 7 мин.

9.3. Определение хлоридов в окрашенных, сильно загрязненных органическими веществами сточных водах, проводят после предварительного выпаривания вод в щелочной среде (pH = 9 - 10) досуха. Остаток после выпаривания слегка прокаливают в течение 5 мин. при температуре 300 °С и растворяют горячей дистиллированной водой, приливая ее порциями.

9.4. Железо мешает в концентрациях, превышающих 10 мг/дм<sup>3</sup>, его связывают добавлением нескольких капель 5 %-ного раствора натрия фосфорнокислого.

## 10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

### 10.1. Предварительное измерение

Для правильного выбора аликвотной части перед началом анализа проводят качественное определение массовой концентрации хлорид-ионов.

Аликвотную часть анализируемой пробы объемом 5 см<sup>3</sup> помещают в пробирку вместимостью 10 см<sup>3</sup>, подкисляют 1 - 2 каплями раствора азотной кислоты, прибавляют 3 - 5 капель раствора азотнокислого серебра и взбалтывают. По количеству осадка устанавливают аликвотную часть пробы, необходимую для проведения анализа согласно таблице 2.

Таблица 2

Характеристика осадка	Объем аликвотной части пробы, см <sup>3</sup>
Большой хлопьевидный осадок	1 - 5
Сильная муть	10
Слабая муть	20 - 50
Опалесценция	50 - 100

### 10.2. Основное измерение

Отмеряют достаточный для измерения объем профильтрованной и обработанной при необходимости по п. 9 анализируемой воды, переносят в коническую колбу для титрования, доводят, если необходимо, объем до 100 см<sup>3</sup> дистиллированной водой, добавляют 0,3 см<sup>3</sup> смешанного индикатора. Если анализируемый раствор окрашивается в желтый цвет, то добавляют по каплям раствор гидроксида натрия до перехода желтой окраски в синюю, затем вводят по каплям раствор азотной кислоты до желтого окрашивания раствора, дополнительно приливают 1 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты (анализируемый раствор должен иметь pH = 2,5 ± 0,2) и титруют раствором азотнокислой ртути до фиолетового окрашивания.

Если после добавления смешанного индикатора анализируемая проба окрашивается в синий цвет, то, исключив добавление раствора гидроксида натрия, добавляют по каплям раствор азотной кислоты и далее, как указано выше.

Холостое измерение проводят со 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, проводя ее через весь ход анализа. При анализе проб воды выполняют не менее двух параллельных определений.



## 11. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

### 11.1. Расчет точной концентрации нитрата ртути:

$$C = \frac{0,05 \cdot 10}{V},$$

10 - аликвотная часть раствора NaCl, см<sup>3</sup>;

C - концентрация раствора азотнокислой ртути, мг/дм<sup>3</sup>;

V - объем раствора Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, пошедший на титрование раствора хлористого натрия, см<sup>3</sup>;

0,05 - нормальность раствора хлористого натрия.

### 11.2. Содержание хлорид-ионов X (мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_n - V_0) \times C \times 35,45 \times 1000}{V}$$

где V<sub>n</sub> - объем раствора азотнокислой ртути, пошедший на титрование анализируемой пробы, см<sup>3</sup>;

V<sub>0</sub> - объем раствора азотнокислой ртути, пошедший на титрование холостой пробы, см<sup>3</sup>;

C - концентрация раствора азотнокислой ртути;

35,45 - молярная масса эквивалента хлорида иона;

V - объем пробы, взятой на анализ, см<sup>3</sup>.

За результат анализа X<sub>ср</sub> принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X<sub>1</sub> и X<sub>2</sub>

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq r \cdot (X_1 + X_2) / 200, \quad (1)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 3.

Таблица 3

Значения предела повторяемости вероятности P = 0,95

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
от 10 до 100 вкл.	7

При невыполнении условия (1) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

Таблица 4

Значения предела воспроизводимости при вероятности P = 0,95

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 10 до 100 вкл.	11



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

## 12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

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

где  $\Delta$  - показатель точности методики.

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

Значение  $\delta$  приведено в таблице 1.

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

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

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

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

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

12.2. В том случае, если массовая концентрация хлорид-ионов в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы массовая концентрация хлорид-ионов соответствовала регламентированному диапазону.

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

где  $\pm \Delta'$  - значение характеристики погрешности результатов анализа, откорректированное на величину погрешности взятия аликвоты.

12.3. Если массовая концентрация хлорид-ионов в анализируемой пробе ниже минимально определяемой по методике концентрации, то допускается концентрирование выпариванием. В этом случае одновременно с анализируемой пробой ведут контрольный анализ аттестованного раствора с содержанием хлорид-ионов или соответствующим содержанием их в исходной рабочей пробе.

Результат анализа исходной рабочей пробы признают удовлетворительным, если выполняется следующее условие:

$$|X - C| < K,$$

где  $X$  - результат контрольного измерения массовой концентрации хлорид-ионов в образце для контроля (аттестованном растворе);

$C$  - аттестованное значение массовой концентрации хлорид-ионов в образце для контроля (аттестованном растворе);

$K$  - норматив оперативного контроля процедуры анализа.

$K = \Delta'$  - значение характеристики погрешности результатов анализа, откорректированное на величину концентрирования пробы.

## 13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);



- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрिलाбораторной прецизионности, погрешности).

### 13.1. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

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

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

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

где  $X'_{cp}$  - результат анализа массовой концентрации хлорид-ионов в пробе с известной добавкой - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11.

$X_{cp}$  - результат анализа массовой концентрации хлорид-ионов в исходной пробе - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

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

где  $\Delta_{l, X'_{cp}}$ ,  $\Delta_{l, X_{cp}}$  - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации хлорид-ионов в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

### 13.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле

$$K_k = |C_{cp} - C|$$

где  $C_{cp}$  - результат анализа массовой концентрации хлорид-ионов в образце для контроля - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11;

$C$  - аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_l$$

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





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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_K \leq K \quad (3)$$

При невыполнении условия (3) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (3) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

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

**СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.02.034/2004  
CERTIFICATE**

**об аттестации методики выполнения измерений**

Методика выполнения измерений массовой концентрации хлорид-ионов в пробах природных и очищенных сточных вод меркуриметрическим методом.

разработанная ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (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, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P = 0,95), ± δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ <sub>r</sub> , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ <sub>R</sub> %
От 10 до 100 вкл.	9	2,5	4

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P = 0,95

Диапазон 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 результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 10 до 100 вкл.	7	11

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.



4. Дата выдачи свидетельства 02.02.2004 г.

Зам. директора по научной работе И.Е. Добровинский

## СОДЕРЖАНИЕ

Область применения

1. Принцип метода
2. Приписанные характеристики погрешности измерений и ее составляющих
3. Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы
  - 3.1. Средства измерений, вспомогательное оборудование
  - 3.2. Посуда. 2
  - 3.3. Реактивы
4. Условия безопасного проведения работ
5. Требования к квалификации операторов
6. Условия выполнения измерений
7. Отбор и хранение проб воды
8. Подготовка к выполнению измерений
  - 8.1. Приготовление вспомогательных растворов
  - 8.2. Установление точной концентрации раствора нитрата ртути.
9. Устранение мешающих влияний
10. Выполнение измерений
  - 10.1. Предварительное измерение
  - 10.2. Основное измерение
11. Обработка результатов измерений
12. Оформление результатов анализа
13. Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории. 8
  - 13.1. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок. 8
  - 13.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля