

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

**УТВЕРЖДАЮ**

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



**А.Н. Кичемасов**

*А.Н. Кичемасов* 2012 г.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД**

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ  
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРИД-ИОНОВ  
В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ, ПОДЗЕМНЫХ  
ПРЕСНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ  
МЕТОДОМ С ЛАНТАН (ЦЕРИЙ)  
АЛИЗАРИНКОМПЛЕКСОНОМ**

**ПНД Ф 14.1:2:3:4.179-2002**

**(ФР.1.31.2007.03800)**

**Методика допущена для целей государственного  
экологического контроля**

**МОСКВА 2007 г.  
(издание 2012 г.)**

Право тиражирования и реализации принадлежит ФБУ «ФЦАО».

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

---

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 фторид-ионов в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с лантан (церий) ализа-ринкомплексоном.

Диапазон измерений от 0,1 до 5 мг/дм<sup>3</sup>.

Если массовая концентрация фторид-ионов в анализируемой пробе превышает 1 мг/дм<sup>3</sup>, то пробу необходимо разбавлять.

Если массовая концентрация фторид-ионов меньше нижней границы диапазона, то пробу концентрируют путем упаривания.

Наибольшее мешающее влияние оказывает алюминий, который связывает фторид-ионы с образованием комплексов  $\text{AlF}^{2+}$  и  $\text{AlF}_2^+$ . Если концентрация алюминия в анализируемой пробе не превышает 1/3 концентрации фторид-ионов, его присутствием можно пренебречь. При равных концентрациях алюминия и фторид-ионов результат определения фторид-ионов получается на 20-30% заниженным. Избавление от мешающих влияний приведено в п. 9.1.

## 2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

**Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений**

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Суммарная стандартная относительная неопределенность, <i>u</i> , %	Расширенная относительная неопределенность <sup>1</sup> , <i>U</i> при коэффициенте охвата <i>k</i> = 2, %
Питьевая вода		
От 0,1 до 0,75 включ.	9	18
Св. 0,75 до 5 включ.	7	14
Поверхностные, подземные пресные и сточные воды		
От 0,1 до 0,75 включ.	16	32
Св. 0,75 до 5 включ.	12	24

Значения показателя точности измерений<sup>2</sup> – расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэф-

<sup>1</sup> Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности Р = 0,95.

<sup>2</sup> В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

фициенте охвата 2 приведены в таблице 1. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А.

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, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ**

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

#### **3.1 Средства измерений**

- Спектрофотометр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны  $\lambda = 610\text{-}620$  нм.
- Или фотоэлектроколориметр со светофильтром 590 нм.
- Кюветы с толщиной оптического слоя 10 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.
- Гири. Общие технические условия по ГОСТ 7328-2001.
- Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74.
- Цилиндры или мензурки 1(3)-50, 1(3)-100 по ГОСТ 1770-74.
- Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 1, 5, 10 см<sup>3</sup> по ГОСТ 29227-91.

#### **3.2 Посуда**

- Стаканы химические В-1-100 ТХС по ГОСТ 25336-82.
- Стаканы для взвешивания СВ по ГОСТ 25336-82.
- Бутыли из полимерного материала (за исключением полифторэтиленового) для отбора проб и хранения растворов.
- Склянки из темного стекла для хранения растворов.

#### **П р и м е ч а н и я .**

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

- Ализаринкомплексон по ТУ 6-09-4547-77.
- Натрия гидроксид по ГОСТ 4328-77.
- Натрий уксуснокислый (ацетат натрия) по ГОСТ 199-78.
- Лантан азотнокислый 6-водный по ТУ 6-09-78.
- Церий азотнокислый 6-водный по ТУ 6-09-4081-75.
- Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.
- Кислота уксусная (ледяная) по ГОСТ 61-75.
- Натрий фтористый по ГОСТ 4463-76.
- Ацетилацетон по ГОСТ 10259-78.
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
- ГСО с аттестованным содержанием фторид-ионов с погрешностью аттестованного значения не более 1% при Р=0,95.
- Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181-76.

#### П р и м е ч а н и я.

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 ИЗМЕРЕНИЙ

Фотометрический метод определения массовой концентрации фторид-ионов основан на их взаимодействии с лантаном (или церием) ализаринкомплексоном. При этом образуется тройной комплекс – сиренево-синее соединение, интенсивность окраски которого измеряют на спектрофотометре при длине волны 610- 620 нм или на фотоэлектролориметре со светофильтром 590 нм.

## 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 фотометрического анализа, изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоэлектроколориметра 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 ( $22\pm5$ )°C.
- Атмосферное давление (84-106) кПа.
- Относительная влажность не более 80 % при  $t=25$ °C.
- Частота переменного тока ( $50\pm1$ ) Гц.
- Напряжение в сети ( $220\pm22$ ) В.

## **8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ**

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовка прибора, приготовление вспомогательных и градуировочных растворов, построение градуировочного графика, контроль стабильности градуировочной характеристики, отбор проб.

### **8.1 Подготовка прибора**

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

### **8.2 Приготовление растворов**

#### **8.2.1 Приготовление 0,0005 M раствора ализаринкомплексона**

В мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> помещают 0,1927 г ализаринкомплексона и 50-100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. К полученной суспензии добавляют 0,1 н раствор гидроксида натрия до растворения осадка. Когда весь реактив растворится, раствор разбавляют приблизительно до 500 см<sup>3</sup> дистиллированной водой, прибавляют 0,25 г ацетата натрия и приливают по каплям 0,1 н раствор соляной кислоты до тех пор, пока окраска раствора не перейдет из красной в желтую - это соответствует pH≈5,0 (рН определяют по

индикаторной бумажке). Затем раствор доводят до метки дистиллированной водой. Хранят раствор в склянке из темного стекла.

Срок хранения 2 месяца.

#### ***8.2.2 Приготовление 0,1 н раствора гидроксида натрия***

4,0 г гидроксида натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, затем доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в полиэтиленовой бутыли. Срок хранения 2 месяца.

#### ***8.2.3 Приготовление 0,1 н раствора соляной кислоты***

В мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> помещают 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и приливают при перемешивании 8,3 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты. Раствор доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения не ограничен.

#### ***8.2.4 Приготовление 0,0005 М раствора лантана азотнокислого (или церия азотнокислого)***

0,2165 г лантана азотнокислого (или 0,2171 г церия азотнокислого) помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения 6 месяцев.

#### ***8.2.5. Приготовление ацетатного буферного раствора, pH=4,6***

105 г уксуснокислого натрия растворяют в 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, приливают 100 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 2 месяца.

#### ***8.2.6 Приготовление основного градуировочного раствора фторид-ионов с массовой концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup>***

Раствор готовят из ГСО с аттестованным содержанием фторид-ионов в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 1 месяц.

#### ***8.2.7 Приготовление рабочего градуировочного раствора фторид-ионов с массовой концентрацией 0,01 мг/см<sup>3</sup>***

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 1 см<sup>3</sup> основного градуировочного раствора фторид-ионов и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 1 неделя.

#### ***П р и м е ч а н и е .***

При отсутствии ГСО допускается приготовление рабочего градуировочного раствора фторид-ионов из соли (фторида натрия).

0,2210 г фторида натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят до метки дистиллированной водой.

Отбирают 10 см<sup>3</sup> полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 1 неделя.

### 8.3 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией фторид-ионов 0,1-1,0 мг/дм<sup>3</sup>. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п. 7 и 9.2 методики.

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**

Номер образца	Массовая концентрация фторид-иона в градуировочных растворах, мг/дм <sup>3</sup>	Аликвотная часть (см <sup>3</sup> ) рабочего градуировочного раствора фторид-ионов с концентрацией 0,01 мг/см <sup>3</sup> , помещаемая в мерную колбу вместимостью 50 см <sup>3</sup>
1	0	0
2	0,1	0,5
3	0,2	1,0
4	0,4	2,0
5	0,6	3,0
6	0,8	4,0
7	1,0	5,0

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочных графиков каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. При построении градуировочных графиков по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс - величину концентрации вещества в мг/дм<sup>3</sup>.

### 8.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже 1 раза в квартал, а также при смене партий реагентов, после поверки или ремонта прибора. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведённых в таблице 2).

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

$$| X - C | \leq 0,01 \cdot 1,96 \cdot C \cdot u_{I(TOE)}, \quad (1)$$

где  $X$  – результат контрольного измерения массовой концентрации фторид-ионов в образце для градуировки;

$C$  – аттестованное значение массовой концентрации фторид-ионов;

$u_{I(TOE)}$  – стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, %.

Значения  $u_{I(TOE)}$  приведены в Приложении А.

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 и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

## 8.5 Отбор и хранение проб

**8.5.1** 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».

**8.5.2** Пробы воды отбирают в чистые бутыли из полимерного материала (за исключением полифторэтиленового), предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отобранный пробы должен быть не менее 200 см<sup>3</sup>.

**8.5.3** Пробы не консервируют. Анализ проб должен быть произведен в течение 24 часов.

**8.5.4** При отборе проб составляется акт отбора проб по утвержденной форме, в котором указывается:

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

## 9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

### 9.1 Устранение мешающих влияний

Мешающее влияние алюминия устраниют добавлением ацетилацетона, образующего с алюминием устойчивый бесцветный комплекс. В присутствии этого реагента допустимо 10-кратное по отношению к фторид-ионам количество алюминия. Ацетилацетон добавляют в количестве 2 см<sup>3</sup> на 25 см<sup>3</sup> анализируемой пробы, содержащей от 5 до 50 мкг фторид-ионов.

### 9.2 Ход анализа

В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают такой объем пробы, чтобы в ней содержалось от 5 до 50 мкг фторид-ионов, но не больше 35 см<sup>3</sup>.

Приливают 5 см<sup>3</sup> 0,0005 М раствора ализаринкомплексона, 1 см<sup>3</sup> ацетатного буферного раствора, 5 см<sup>3</sup> азотнокислого лантана или церия (порядок прибавления реагентов следует строго соблюдать), доливают до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и оставляют на 1 час в темном месте. Затем переносят окрашенный раствор в кювету с толщиной поглощающего слоя 10 мм и измеряют оптическую плотность при длине волны 610-620 нм. В качестве раствора сравнения используется холостая проба.

Массовую концентрацию фторид-ионов (мг/дм<sup>3</sup>) находят по градуировочному графику.

## 10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию фторид-ионов X (мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 50}{V}, \quad (2)$$

где С- массовая концентрация фторид-ионов, найденная по градуировочному графику, мг/дм<sup>3</sup>:

50- объем, до которого была разбавлена пробы, см<sup>3</sup>;

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

Если пробы были предварительно разбавлены или сконцентрированы, то при расчете учитывают соответствующий коэффициент.

При необходимости за результат измерений  $X_{cp}$  принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$

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

для которых выполняется следующее условие:

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

где  $r$  - 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.

**Таблица 3 - Значения предела повторяемости 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), $R$ , %
<b>Питьевая вода</b>		
От 0,1 до 0,75 включ.	17	25
Св. 0,75 до 5 включ.	14	20
<b>Поверхностные, подземные пресные и сточные воды</b>		
От 0,1 до 0,75 включ.	31	45
Св. 0,75 до 5 включ.	25	34

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 3.

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

## 11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:  $X \pm U$ , мг/дм<sup>3</sup>,

где  $X$  – результат измерений массовой концентрации фторид-ионов, установленный по п.10, мг/дм<sup>3</sup>;

$U$  – значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата  $k=2$ ), мг/дм<sup>3</sup>.

$$U = 0,01 \cdot U_{omn} \cdot X \quad (5)$$

Значение  $U_{отн}$  приведено в таблице 1.

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:  $X \pm U_x$ , мг/дм<sup>3</sup>, Р=0,95, при условии  $U_x < U$ , где  $U_x$  - 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 регламентируются во внутренних документах лаборатории.

Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

**12.1.2** При проведении контроля стабильности градуировочной характеристики в лаборатории используют либо приведенные в бюджете неопределенности стандартные отклонения промежуточной прецизионности, либо установленные в лаборатории, при выполнении следующего условия:

$\sigma_{R_x} \leq \sigma_{I(TOE)} \leq \sigma_R$ , где  $\sigma_R$  - стандартное отклонение (СКО) воспроизводимости, приведенное в бюджете неопределенности;

$\sigma_{I(TOE)}$  - стандартное отклонение (СКО) промежуточной прецизионности, приведенное в бюджете неопределенности;

$\sigma_{R_x}$  - СКО внутрилабораторной прецизионности, установленное в лаборатории при внедрении методики измерений.

### 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  $K_k$  рассчитывают по формуле

$$K_k = | X_{cp}^* - X_{cp} - C_d |, \quad (6)$$

где  $X_{cp}^*$  – результат анализа массовой концентрации фторид-ионов в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4).

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

Норматив контроля  $K_d$  рассчитывают по формуле:

$$K_d = \sqrt{U_{x,x}^2 + U_{x,X}^2}, \quad (7)$$

где  $U_{x,x}$  и  $U_{x,X}$  – показатели точности результатов измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации фторид-ионов в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, мг/дм<sup>3</sup>.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (8)$$

При невыполнении условия (8) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (8) 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  $K_k$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле

$$K_k = | C_{cp} - C |, \quad (9)$$

где  $C_{cp}$  – результат анализа массовой концентрации фторид-ионов 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

$$K = 0,01 \cdot U_x \cdot C, \quad (10)$$

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

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_x \leq K \quad (11)$$

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11) 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:

$$U_L = 0,84 \cdot U(X) \quad (12)$$

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

**ПРИЛОЖЕНИЕ А**  
**(информационное)**

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

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность <sup>3</sup> , %	
		От 0,1 до 0,75 мг/дм <sup>3</sup>	Св. 0,75 до 5 мг/дм <sup>3</sup>
Приготовление градуировочных растворов, $u_1$ , %	B	2,5	2,5
Степень чистоты реагентов и дистиллированной воды, $u_2$ , %	B	2,1	2,1
Подготовка проб к анализу, $u_3$ , %	B	2,7	2,3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>4</sup> , $u_r (\sigma_r)$ , %	A	11(6)*	9(5)*
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности <sup>4</sup> , $u_{I(TOE)} (\sigma_{I(TOE)})$ , %	A	13(7,5)*	10(6)*
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_R (\sigma_R)$ , %	A	16(9)*	12(7)*
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		16(9)*	12(7)*
Расширенная относительная неопределенность, ( $U_{отн.}$ ) при $k = 2$ , %		32(18)*	24(14)*

**П р и м е ч а н и я.**

1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.

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

\* Значения в скобках представлены для питьевой воды.

<sup>3</sup> Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

<sup>4</sup> Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ  
(РОСПРИРОДНАДЗОР)  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ  
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»  
(ФБУ «ФЦАО»)

**СВИДЕТЕЛЬСТВО**  
об аттестации методики (метода) измерений

№ 004/01.00301-2010/2012

Методика измерений массовой концентрации фторид-ионов в питьевых поверхностных, подземных-пресных и сточных водах фотометрическим методом с лантан-(перий) ализаринкомплексоном,

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 14.1:2:3:4.179-2002 «Методика измерений массовой концентрации фторид-ионов в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с лантан-(перий) ализаринкомплексоном», 2012 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 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.fcab.ru

## ПРИЛОЖЕНИЕ

**к свидетельству № 004/01.00301-2010/2012 об аттестации  
методики измерений массовой концентрации фторид-ионов в питьевых, поверхностных,  
подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с лантан (церий)  
ализаринкомплексоном  
на 2 листах**

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

**Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений**

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Суммарная стандартная относительная неопределенность, <i>u</i> , %	Расширенная относительная неопределенность <sup>2</sup> , <i>U</i> при коэффициенте охвата <i>k</i> = 2, %
Питьевая вода		
От 0,1 до 0,75 включ.	9	18
Св. 0,75 до 5 включ.	7	14
Поверхностные, подземные пресные и сточные воды		
От 0,1 до 0,75 включ.	16	32
Св. 0,75 до 5 включ.	12	24

**2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации фторид-ионов**

**Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации фторид-ионов**

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %	
		0,1 до 0,75 мг/дм <sup>3</sup>	Св. 0,75 до 5 мг/дм <sup>3</sup>
Приготовление градуировочных растворов, <i>u<sub>1</sub></i> , %	B	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, <i>u<sub>2</sub></i> , %	B	2,1	2,1
Подготовка проб к анализу, <i>u<sub>3</sub></i> , %	B	2,7	2,3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>3</sup> , <i>u<sub>r</sub></i> , %	A	11(6)*	9(5)*
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, <i>u<sub>р/тое</sub></i> , %	A	13(7,5)*	10(6)*
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, <i>u<sub>R</sub></i> , %	A	16(9)*	12(7)*
Суммарная стандартная относительная неопределенность, <i>u<sub>c</sub></i> , %		16(9)*	12(7)*
Расширенная относительная неопределенность, ( <i>U<sub>отн.</sub></i> ) при <i>k</i> = 2, %		32(18)*	24(14)*
<b>Примечания:</b>			
1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.			
2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.			

\*Значения в скобках представлены для питьевой воды.

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

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

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

## ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 004/01.00301-2010/2012 об аттестации  
методики измерений массовой концентрации фторид-ионов в питьевых, поверхностных,  
подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с лантан (церий)  
ализаринкомплексоном

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 $P = 0,95, \%$	
		0,1 до 0,75 $\text{мг}/\text{дм}^3$	Св. 0,75 до 5 $\text{мг}/\text{дм}^3$
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	$r$ 31(17)*	25(14)*
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	$R^4$ 45(25)*	34(20)*

\*Значения в скобках представлены для питьевой воды.

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

Т.Н. Попова

<sup>4</sup> Результаты измерений на идентичных образцах исследуемого объекта, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости ( $R$ ) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений. Это проверено по экспериментальным данным, полученным в десяти лабораториях, при разработке данной методики.