ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

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



С.А. Хахалин

ноября 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МАРГАНЦА В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ, ПИТЬЕВЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НА АНАЛИЗАТОРЕ ЖИДКОСТИ «ФЛЮОРАТ-02»

ПНД Ф 14.1:2:4.188-02

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2002 г.
(издание 2011 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

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

Главный инженер ФБУ «ФЦАО», к.х.н. В.С. Талисманов

Разработчик:
ООО «Люмэкс-маркетинг»
Адрес: 195220 Санкт-Петербург,
ул. Обручевых, дом 1, литера Б
Почтовый адрес: ВОХ 1234, Санкт-Петербург, 190000
Телефон: (812)718-53-90, 718-53-91
Факс: (812)718-68-62
Электронная почта: lumex@lumex.ru
Веб-сайт: gost.e-ecolog.ru

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации марганца в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». Диапазон измеряемых значений массовой концентрации марганца от 0,01 до 2,5 мг/дм^3.

Допустимо присутствие до 1 г/дм^3 аммония, щелочных, щелочноземельных элементов, до 100 мг/дм^3 магния, алюминия, фосфата, до 5 мг/дм^3 фторида, цинка, свинца, меди, железа, хрома. При большем содержании мешающих веществ необходимо использовать другую методику.

2 ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений - расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата 2 приведены в табл.1. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А.

Таблица 1 - Значения показателей точности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатели неопределенности измерений (относительные значения), %		
	Суммарная стандартная неопределенность, u_c	Расширенная неопределенность (при k = 2 и n=1), U_1	Расширенная неопределенность (при k = 2 и n=2), U_2
Питьевые воды			
От 0,01 до 0,05 включ.	15	30	26
Св. 0,05 до 0,2 включ.	12,5	25	23
Св. 0,2 до 2,5 включ.	7,5	15	13
Природные и сточные воды			
От 0,01 до 0,05 включ.	20	40	36
Св. 0,05 до 0,2 включ.	17,5	35	32
Св. 0,2 до 2,5 включ.	12,5	25	23

Примечание - k – коэффициент охвата, n –число параллельных определений.

Приведенные в табл.1 значения U_1 и U_2 численно равны (без учета знака) значению доверительных границ относительной погрешности измерений для доверительной вероятности $P = 0,95$ и соответствующего числа параллельных определений (δ, % и δ_X, %).

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений массовой концентрации марганца применяют следующие средства измерения, реактивы, вспомогательные устройства, материалы и растворы.

3.1 Средства измерений

Анализатор жидкости «Флюорат-02»	ТУ 4321-001-20506233-94 ТУ 4215-001-45549798-2008
Весы лабораторные специального класса точности с ценой деления (дискретностью отсчета) не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 220 г	ГОСТ Р 53228 – 2008
Колбы мерные 2-100-2, 2-50-2, 2-25-2, 2-500-2	ГОСТ 1770 – 74
Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности вместимостью 5, 10, 25 $см^3$	ГОСТ 29169 - 91
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5,10 $см^3$	ГОСТ 29227 - 91
Государственный стандартный образец состава раствора ионов марганца (II) массовой концентрации 1 $мг/см^3$, относительная погрешность аттестованного значения ± 1 %	ГСО 8056-94

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки. Допускается использование средств измерений и стандарт-

ных образцов с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками.

3.2 Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709 - 72
Гидроксиламин гидрохлорид, ч.д.а.	ГОСТ 5456 - 79
Аммиак водный, ч.д.а.	ГОСТ 3760 – 79
Формалин	ГОСТ 1625 – 89
Этилендиамин-N,N,N',N'- тетрауксусной кислоты динатриевая соль, 2 - водная, ч.д.а. (Трилон Б)	ГОСТ 10652 - 73
Кислота азотная, ч.д.а.	ГОСТ 4461 – 77
Пероксид водорода, х.ч.	ГОСТ 10929-76

Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

3.3 Вспомогательные устройства и материалы

Стакан лабораторный термостойкий вместимостью 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 25336 - 82
или чашка кварцевая вместимостью 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 19908 - 80
Колба плоскодонная вместимостью 1000 $см^3$	ГОСТ 25336 - 82
Воронки лабораторные	ГОСТ 25336 - 82
Фильтры обеззоленные «синяя лента», «красная лента»	ТУ 6-09-1678-86
Электроплитка бытовая	ГОСТ 14919 - 83

Порядок подготовки стеклянной посуды к измерениям приведен в Приложении Б.

3.4 Приготовление растворов

3.4.1 Раствор азотной кислоты объемной доли 0,7%

3,5 см^3 концентрированной азотной кислоты приливают при тщательном перемешивании к 500 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в сосуде из полиэтилена или фторопласта. Срок хранения не ограничен.

3.4.2 Раствор азотной кислоты объемной доли 0,007%

5 см^3 раствора азотной кислоты (п.3.4.1) приливают при перемешивании к 500 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в сосуде из полиэтилена или фторопласта. Срок хранения не ограничен.

3.4.3 Рабочий раствор формальдоксима

4 г гидроксиламина солянокислого растворяют в 50 см^3 дистиллированной воды и добавляют 4 см^3 38%-ного раствора формалина. Раствор доводят в мерной колбе до 100 см^3 дистиллированной водой. Раствор устойчив в течение трех недель.

3.4.4 Раствор гидроксиламина солянокислого, молярная концентрация 3 моль/дм^3

20,85 г солянокислого гидроксиламина переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в дистиллированной воде и после полного растворения доводят до метки дистиллированной водой. Раствор устойчив в течение двух недель.

3.4.5 Раствор Трилона Б молярной концентрации 0,2 моль/дм^3

7,44 г Трилона Б растворяют в дистиллированной воде, подогретой до 60°С, охлаждают и разбавляют дистиллированной водой до 100 см^3. Срок хранения не ограничен.

3.4.6 Раствор марганца, массовая концентрация 20 мг/дм^3

2 см^3 ГСО состава раствора ионов марганца (1 мг/см^3) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают 1 см^3 рас-

твора азотной кислоты (п.3.4.1) и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения - 1 месяц.

3.4.7 Раствор марганца, массовая концентрация 2 мг/дм^3

5 см^3 раствора марганца массовой концентрации 20 мг/дм^3 по п.3.4.6 помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3, приливают 0,5 см^3 раствора азотной кислоты (п.3.4.1) и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор используют свежеприготовленным.

3.4.8 Раствор аммиака, объемное соотношение 1:1

50 см^3 концентрированного аммиака водного разбавляют равным объемом дистиллированной воды. Раствор хранят в сосуде из полиэтилена или фторопласта. Срок хранения - 2 месяца.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерений основан на получении в щелочной среде комплексного соединения марганца с формальдоксимом с последующим измерением оптической плотности на анализаторе жидкости «Флюорат-02» в диапазоне длин волн 440 - 460 нм.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений массовой концентрации марганца необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019-2009, а также требования, изложенные в технической документации на анализатор «Флюорат-02».

Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-88. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и показавшего удовлетворительные результаты при выполнении процедур контроля качества результатов измерений.

7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха (20±5)°С;
- атмосферное давление 84,0-106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.);
- влажность воздуха не более 80% при температуре 25°С;
- напряжение в сети (220 ± 22) В;
- частота переменного тока (50±1) Гц.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: отбор пробы, а также приготовление рабочих растворов и градуировка анализатора «Флюорат-02».

8.1 Отбор проб

Общие требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592-2000, отбор проб питьевых вод производится по ГОСТ Р 51593-2000, поверхностных вод - по ГОСТ 17.1.5.05-85, проб сточных вод – согласно ПНД Ф 12.15.1-08.

Объем отбираемой пробы составляет 200 $см^3$. Срок хранения пробы - 3 дня. Для хранения и транспортировки проб используют сосуды из полиэтилена или фторопласта.

При необходимости пробу консервируют добавлением концентрированной азотной кислоты из расчета 3 $см^3$ на 1000 $см^3$ пробы. Срок хранения законсервированной пробы - 1 месяц.

8.2 Приготовление растворов для градуировки анализатора жидкости «Флюорат-02»

8.2.1 Диапазон содержания марганца 10 - 70 мкг

В ряд мерных колб вместимостью 25 $см^3$ помещают 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 и 3,5 $см^3$ рабочего раствора марганца массовой концентрации 20 $мг/дм^3$ (п.3.4.6), что соответствует содержанию 0; 10; 20; 30; 40; 50; 60 и 70 мкг, разбавляют дистиллированной водой до 10 $см^3$, приливают 2 $см^3$ раствора формальдоксима (п.3.4.3), 2 $см^3$ раствора аммиака (п.3.4.8), перемешивают и через 2-3 мин добавляют 2 $см^3$ раствора Трилона Б (п.3.4.5) и 3 $см^3$ раствора гидроксиламина солянокислого (п.3.4.4). Раствор перемешивают и определяют значение pH с помощью индикаторной бумаги, которое должно составлять от 9 до 10, в противном случае доводят pH до указанного значения раствором аммиака по 3.4.8. Через 15 мин доводят до метки дистиллированной водой, вновь перемешивают и приступают к измерениям.

8.2.2 Диапазон содержания марганца 1 - 10 мкг

В ряд мерных колб вместимостью 25 $см^3$ помещают 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,5 и 5,0 $см^3$ рабочего раствора марганца массовой концентрации 2,0 $мг/дм^3$ (п.3.4.7), что соответствует массовому содержанию 0; 1; 2; 4; 7 и 10 мкг, разбавляют дистиллированной водой до 10 $см^3$, приливают 2 $см^3$ раствора формальдоксима (п.3.4.3), 2 $см^3$ раствора аммиака (п.3.4.8), перемешивают и через 2-3 мин добавляют 2 $см^3$ раствора Трилона Б (п.3.4.5) и 3 $см^3$ раствора гидроксиламина солянокислого (п.3.4.4). Раствор перемешивают и определяют значение pH с помощью индикаторной бумаги, которое должно составлять от 9 до 10, в противном случае доводят pH до указанного значения раствором аммиака по 3.4.8. Через 15 мин доводят до метки дистиллированной водой, вновь перемешивают и приступают к измерениям.

8.3 Градуировка анализатора жидкости «Флюорат-02»

При всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр № 15. В канал регистрации (только для модификации «Флюорат-02-3М») помещают заглушку (при использовании сменного кюветного отделения канал регистрации перекрывается автоматически).

8.3.1 Диапазон содержаний марганца в пробе 10 - 70 мкг

При градуировке и измерениях в указанном диапазоне массы марганца в пробе используют кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Входят в меню «Выбор метода» и устанавливают метод «Фотометрия», затем входят в меню «Градуировка», устанавливают значения параметров: С0 = 0, С1= 70. Параметр «J0» устанавливается по раствору, не содержащему марганца, «J1» - по раствору, содержащему 70 мкг марганца. При этом значения параметров «С2» - «С6» и «J2» - «J6» должны быть равны нулю.

Остальные градуировочные растворы следует измерить в режиме «Измерение», для чего переходят в меню «Измерение» и нажимают клавишу «Ent». Градуировка анализатора признается приемлемой, если измеренное содержание марганца (показания анализатора) отличается от заданного не более чем на 10% в диапазоне 30 - 70 мкг и 15% при меньшем содержании.

Примечание - Лаборатория вправе устанавливать собственные значения нормативов, используемых при проведении контроля при условии, что они не превышают значений, приведенных в настоящем пункте.

8.3.2 Диапазон содержаний марганца в пробе 1 - 10 мкг

При градуировке и измерениях в указанном диапазоне массы марганца в пробе используют кюветы с толщиной поглощающего слоя 4 см.

Входят в меню «Выбор метода» и устанавливают метод «Фотометрия», затем входят в меню «Градуировка», устанавливают значения параметров: С0 = 0, С1= 10. Параметр «J0» устанавливается по раствору, не содержащему марганца, «J1» - по раствору,

содержащему 10 мкг марганца. При этом значения параметров «С2» - «С6» и «J2» - «J6» должны быть равны нулю.

Остальные градуировочные растворы следует измерить в режиме «Измерение», для чего переходят в меню «Измерение» и нажимают клавишу «Ent». Градуировка анализатора признается приемлемой, если измеренное содержание марганца (показания анализатора) отличается от заданного не более чем на 20% во всем диапазоне 1 - 10 мкг.

Примечание - Лаборатория вправе устанавливать собственные значения нормативов, используемых при проверке приемлемости градуировочной характеристики при условии, что они не превышают значений, приведенных в настоящем пункте.

8.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Стабильность градуировочной характеристики проверяют в соответствии с Руководством по качеству лаборатории. Настоятельно рекомендуется проведение контроля при смене партии реактивов.

Для контроля стабильности градуировочной характеристики заново готовят не менее двух - трех растворов, использующихся при градуировке анализатора (п.8.2) и измеряют содержание марганца в режиме «Измерение». Градуировка анализатора признается стабильной, если измеренное содержание марганца отличается от заданного не более чем на 10% в диапазоне 25 - 70 мкг, на 15% в диапазоне 10 - 25 мкг и на 20% при меньшем содержании.

Примечание - Лаборатория вправе устанавливать собственные значения нормативов, используемых при проведении контроля при условии, что они не превышают значений, приведенных в настоящем пункте.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений должны быть выполнены следующие работы: разрушение органических веществ, приготовление рабочих растворов и измерение содержания марганца. Одновременно анализируют не менее двух аликвот исследуемой пробы воды, а

также холостую пробу. При проведении рутинных анализов допускается анализировать только одну аликвоту пробы.

При ожидаемом значении массовой концентрации марганца в пробе от 0,01 до 0,5 мг/дм^3 отбирают аликвоту пробы 100 см^3, при большей концентрации - 20 см^3.

9.1 Разрушение органических веществ

Отобранную аликвоту помещают в кварцевую чашку или термостойкий стакан, упаривают до объема 2 - 3 см^3, после чего добавляют 3 см^3 концентрированной азотной кислоты и 0,5 см^3 пероксида водорода. После упаривания досуха (избегать прокаливания!) остаток обрабатывают 10 см^3 раствора азотной кислоты по п.3.4.2, слегка нагревают до растворения солей и используют для дальнейшего определения. pH полученного раствора должен быть не менее 4. Если значение pH менее 4, раствор выпаривают вновь и обрабатывают 10 см^3 раствора азотной кислоты по п.3.4.2.

Одновременно приготавливают холостую пробу, для чего в кварцевую чашку помещают 3 см^3 раствора концентрированной азотной кислоты и 0,5 см^3 пероксида водорода и обрабатывают далее аналогично анализируемой пробе.

Примечания

1. Если после обработки полученный раствор окрашен в желтый цвет, то обработку азотной кислотой и пероксидом водорода повторяют.

2. Рекомендуется проведение минерализации органических веществ с использованием СВЧ-минерализатора с использованием инструкции (методических указаний) разработчика аппаратуры.

3. Если не требуется разрушение органических веществ (питьевая вода), то аликвотную порцию пробы помещают в термостойкий стакан или в кварцевую чашку и упаривают приблизительно до 10 см^3 (если проба не консервировалась). Если проба была законсервирована, ее упаривают досуха, и затем обрабатывают сухой остаток при нагревании 10 см^3 0,007%-ного раствора азотной кислоты по п.3.4.2.

9.2 Приготовление рабочих растворов и измерение содержания марганца

Растворы, подготовленные по п.9.1 из рабочей и холостой проб, переносят в мерные колбы вместимостью 25 см^3, приливают по 2 см^3 раствора формальдоксима (п.3.4.3), 2 см^3 раствора аммиака (п.3.4.8), перемешивают и через 2-3 мин добавляют 2 см^3 раствора Трилона Б (п.3.4.5) и 3 см^3 раствора гидроксиламина солянокислого (п.3.4.4). Раствор перемешивают и определяют значение pH с помощью индикаторной бумаги, которое должно составлять от 9 до 10, в противном случае доводят pH до указанного значения раствором аммиака по 3.4.8. Через 15 мин доводят до метки дистиллированной водой, вновь перемешивают и приступают к измерениям.

Для этого переходят в режим «Измерение» и нажимают клавишу «Ent». Показания анализатора представляют собой массу марганца в пробе.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию марганца в пробе X (мг/дм^3) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{q - q_0}{V}, \qquad (1)$$

где q - масса марганца в пробе, мкг;

q_0 - масса марганца в холостой пробе, мкг;

V - объем пробы, см^3.

За результат измерения массовой концентрации марганца в пробе принимают единичный результат или среднее арифметическое значение результатов n = 2 параллельных определений, для которых выполняется условие:

$$X_{max} - X_{min} \le 0{,}01 \cdot \bar{X} \cdot r, \qquad (2)$$

где X_{max} - больший результат параллельного определения, мг/дм^3;

X_{min} - меньший результат параллельного определения, мг/дм^3;

$\bar{X}$ - среднее арифметическое результатов параллельных определе-

ний, мг/дм^3;

r - значение предела повторяемости (табл.2), %.

При невыполнении условия (2) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Таблица 2 - Значения пределов повторяемости для доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
Питьевые воды	
От 0,01 до 0,05 включ.	28
Св. 0,05 до 0,2 включ.	20
Св. 0,2 до 2,5 включ.	14
Природные и сточные воды	
От 0,01 до 0,05 включ.	34
Св. 0,05 до 0,2 включ.	28
Св. 0,2 до 2,5 включ.	20

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

1. $\bar{X} \pm U(\bar{X})$, мг/дм^3,

где $\bar{X}$ - среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, мг/дм^3;

$U(\bar{X})$ - значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2 для n = 2 параллельных определений), мг/дм^3:

$$U(\bar{X}) = 0{,}01 \cdot U_2 \cdot \bar{X} \qquad (3)$$

Значения U_2 приведены в таблице 1.

2. $X \pm U(X)$, мг/дм^3,

где X - единичный результат измерений, мг/дм^3;

$U(X)$ - значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2 для единичного результата измерений), мг/дм^3:

$$U(X) = 0{,}01 \cdot U_1 \cdot X. \quad (4)$$

Значения U_1 приведены в таблице 1.

Допускается результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm U_л$, мг/дм^3

где X - результат измерений, полученный в точном соответствии с прописью методики [единичный результат или среднее (среднее арифметическое или медиана) результатов параллельных определений], мг/дм^3;

$U_л$ - значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленное при реализации методики в лаборатории для единичного результата или среднего арифметического параллельных определений, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений, мг/дм^3.

Примечание - При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают число результатов параллельных определений, использованных для расчета результата измерений, а также способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана).

12 ПРОВЕРКА СОПОСТАВИМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Расхождение между результатами единичных измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости:

$$| X_{1,лаб} - X_{2,лаб} | \le 0{,}01 \cdot X_{ср} \cdot R \quad (5)$$

где $X_{1,лаб}$ - результат измерений, полученный в первой лаборатории, мг/дм^3;

$X_{2,лаб}$ - результат измерений, полученный во второй лаборатории, мг/дм^3;

$X_{ср}$ - среднее арифметическое результатов измерений в обеих лабораториях, мг/дм^3;

R - значение предела воспроизводимости (табл.3), %.

Если в каждой из двух лабораторий получено по два результата параллельных определений, то расхождение между средними арифметическими значениями, полученными в лабораториях, не должно превышать критической разности $CD_{0,95}$ (табл. 3):

$$|\bar{X}_{1,лаб} - \bar{X}_{2,лаб}| \leq 0,01 \cdot \bar{X}_{ср} \cdot CD_{0,95} \qquad (6)$$

где $\bar{X}_{1,лаб}$ - результат измерений, полученный в первой лаборатории, мг/дм^3;

$\bar{X}_{2,лаб}$ - результат измерений, полученный во второй лаборатории, мг/дм^3;

$\bar{X}_{ср}$ - среднее арифметическое результатов измерений в обеих лабораториях, мг/дм^3.

Таблица 3 - Значения пределов воспроизводимости и критической разности для доверительной вероятности P = 0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами, полученными в разных лабораториях), R, %	Критическая разность (относительное значение допускаемого расхождения между двумя средними арифметическими результатами измерений, полученными в разных лабораториях), $CD_{0,95}$, %
Питьевые воды		
От 0,01 до 0,05 включ.	42	36
Св. 0,05 до 0,2 включ.	35	32
Св. 0,2 до 2,5 включ.	21	18
Природные и сточные воды		
От 0,01 до 0,05 включ.	56	50
Св. 0,05 до 0,2 включ.	49	45
Св. 0,2 до 2,5 включ.	35	32

При выполнении условий (5) и (6) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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 повторяемости, среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и показателей точности измерений.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля $K_д$. Образцами для контроля являются рабочие пробы питьевых, природных и сточных вод, анализируемых по данной методике. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике.

Отобранную пробу делят на две части и в одну из них вносят добавку определяемого компонента. Величина добавки должна составлять от 50 до 150 % от содержания марганца в исходной пробе. Объем добавки не должен превышать 5 % объема пробы. Если содержание марганца в исходной пробе меньше нижней границы диапазона измерений, то величина добавки должна в 2 – 3 раза превышать нижнюю границу диапазона измерений.

Величину добавки ($C_д$, мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$C_д = \frac{C_д \cdot V_д}{V}, \qquad (7)$$

где C_o - массовая концентрация марганца в стандартном образце (аттестованной смеси), использованном для внесения добавки, мг/дм^3;

V_o - объем стандартного образца (аттестованной смеси), внесенного в качестве добавки, см^3;

V - объем пробы, см^3.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = |\bar{X}' - \bar{X} - C_д|, \quad (8)$$

где $\bar{X}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации марганца в рабочей пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (п.10), мг/дм^3;

$\bar{X}'$ - результат контрольного измерения массовой концентрации марганца в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (п.10), мг/дм^3;

$C_д$ - величина добавки марганца, мг/дм^3.

Норматив контроля $K_д$ рассчитывают по формуле

$$K_д = \sqrt{U_{л,X}^2 + U_{л,X'}^2} \quad (9)$$

где $U_{л,X}$ и $U_{л,X'}$ - показатели точности результатов измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации марганца в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, мг/дм^3.

Если в лаборатории установлены значения относительной расширенной неопределенности ($\tilde{U}_{л,X}$ и $\tilde{U}_{л,X'}$), то значения $U_{л,X}$ и $U_{л,X'}$ вычисляют по формулам:

$$U_{л,X} = 0{,}01 \cdot \tilde{U}_{л,X} \cdot X\,;\; U_{л,X'} = 0{,}01 \cdot \tilde{U}_{л,X'} \cdot X' \quad (10)$$

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_K \le K_\partial , \qquad (11)$$

Если неравенство (11) не выполняется, то процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Примечание - Допустимо показатели точности измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражений: $U_л = 0{,}84 \cdot U(X)$ *или* $U_л = 0{,}84 \cdot U(\bar{X})$ *в зависимости от числа выполняемых параллельных определений (значения* $U(X)$ *и* $U(\bar{X})$ *вычисляют по формулам (3) и (4) соответственно), с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.*

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)
БЮДЖЕТ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Бюджет неопределенности измерений приведен в таблицах А.1 и А.2.

Таблица А.1 - Бюджет неопределенности измерений (питьевые воды)

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		1	2	3
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности $u_{I(T,O,E)}$	А	13,2	10,6	6,2
Опорное значение величины добавки u_1	В	1,6	1,6	1,6
Установление величины смещения методом добавок u_2	А	6,8	6,4	3,8
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости* u_r	А	9,9	6,8	5,1
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c		15	12,5	7,5
Расширенная относительная неопределенность при коэффициенте охвата k = 2 (для единичного результата измерения), %		30	25	15
Расширенная относительная неопределенность при коэффициенте охвата k = 2 (для среднего арифметического результата двух параллельных определений), %		26	23	13

Примечания

1. Графа 1 соответствует диапазону значения массовой концентрации марганца от 0,01 до 0,05 мг/дм^3 включительно, графа 2 - диапазону свыше 0,05 до 0,2 мг/дм^3 (вкл.), графа 3 - диапазону свыше 0,2 до 2,5 мг/дм^3 (вкл.).

2. Оценки неопределенности по типу А получены путем статистического анализа рядов наблюдений, оценки неопределенности по типу В получены иными способами, чем статистический анализ рядов наблюдений;

3. (*) Учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности

Таблица А.2 - Бюджет неопределенности измерений (природные и сточные воды)

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		1	2	3
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности $u_{I(T,O,E)}$	А	16,5	14,0	10,5
Опорное значение величины добавки u_1	В	1,6	1,6	1,6
Установление величины смещения методом добавок u_2	А	11,2	10,3	6,5
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости* u_r	А	11,8	10,1	7,0
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c		20	17,5	12,5
Расширенная относительная неопределенность при коэффициенте охвата k = 2 (для единичного результата измерения), %		40	35	25
Расширенная относительная неопределенность при коэффициенте охвата k = 2 (для среднего арифметического результата двух параллельных определений), %		36	32	23

Примечания

1. Графа 1 соответствует диапазону значения массовой концентрации марганца от 0,01 до 0,05 мг/дм^3 включительно, графа 2 - диапазону свыше 0,05 до 0,2 мг/дм^3 (вкл.), графа 3 - диапазону свыше 0,2 до 2,5 мг/дм^3 (вкл.).

2. Оценки неопределенности по типу А получены путем статистического анализа рядов наблюдений, оценки неопределенности по типу В получены иными способами, чем статистический анализ рядов наблюдений;

3. (*) Учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(рекомендуемое)
ПОДГОТОВКА ХИМИЧЕСКОЙ ПОСУДЫ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений массовой концентрации марганца необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды, руководствуясь следующими правилами.

Б.1 Для мытья химической посуды разрешается использовать концентрированную серную кислоту или концентрированную азотную кислоту. КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ использовать для мытья соду, щелочи, все виды синтетических моющих средств, хромовую смесь.

Б.2 Посуду предварительно отмывают водопроводной водой, затем в нее наливают приблизительно на 1/2 объема кислоту (п.Б.1) и тщательно обмывают ею всю внутреннюю поверхность, а затем выливают в специальный сосуд. Пипетки при помощи груши несколько раз заполняют кислотой выше метки. После промывания посуды дистиллированной водой (не менее 5 раз) ее окончательно споласкивают бидистиллированной водой (2-3 раза).

Б.3 Для каждого раствора необходимо использовать свою пипетку. Раствор из колбы наливают в стаканчик и из него набирают в пипетку. ЗАПРЕЩАЕТСЯ погружать пипетку во весь объем раствора во избежание загрязнения.

Б.4 Рекомендуется иметь отдельный набор посуды, который используется только для определения марганца.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
(Росстандарт)
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)
Государственный научный метрологический институт

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 222.0375/01.00258/2011

Методика измерений массовой концентрации марганца в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом на анализаторе жидкости "Флюорат-02",
наименование методики (метода), включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости, объекта измерений, *дополнительных параметров* и реализуемый способ измерений

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава природных, питьевых и сточных вод,
область использования

разработанная ООО "Люмэкс-маркетинг", 199155, г. Санкт-Петербург, Морская набережная, дом 31, корпус 1, литер "А",
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику (метод)

и содержащаяся в ПНДФ 14.1:2:4.188-02 "Методика измерений массовой концентрации марганца в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом на анализаторе жидкости "Флюорат-02", издание 2011г., на 24 листах.
обозначение и наименование документа, содержащего методику (метод), год утверждения, число страниц

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с ФЗ № 102 "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.
теоретических и (или) экспериментальных исследований

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.
нормативно-правовой документ в области обеспечения единства измерений (при наличии) и ГОСТ Р 8.563

Показатели точности измерений приведены в приложении на 3 листах.

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав. лабораторией В.Е. Кочергина

Дата выдачи 2011

Рекомендуемый срок пересмотра методики (метода) измерений 2016

Общество с ограниченной ответственностью "Люмэкс-маркетинг" ИНН 7801472150

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
Тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru

МЕТРОН

ПРИЛОЖЕНИЕ
к свидетельству № 222.0375/01.00258/2011 об аттестации
регистрационный номер
методики измерений массовой концентрации марганца в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»
на 3 листах

Показатели точности измерений[1] приведены в таблице 1, бюджет неопределенности измерений приведен в таблицах 2 и 3, нормативы для обеспечения приемлемости результатов измерений приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица 1

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатели неопределенности измерений (относительные значения), %		
	Суммарная стандартная неопределенность, u_c	Расширенная неопределенность[2] (при k = 2 и n=1), U_1	Расширенная неопределенность[2] (при k = 2 и n=2), U_2
Питьевые воды			
От 0,01 до 0,05 включ.	15	30	26
Св. 0,05 до 0,2 включ.	12,5	25	23
Св. 0,2 до 2,5 включ.	7,5	15	13
Природные и сточные воды			
От 0,01 до 0,05 включ.	20	40	36
Св. 0,05 до 0,2 включ.	17,5	35	32
Св. 0,2 до 2,5 включ.	12,5	25	23
Примечание – k –коэффициент охвата, n –количество параллельных определений			

Таблица 2

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		1	2	3
Питьевые воды				
Опорное значение величины добавки, u_1	B	1,6	1,6	1,6
Установление величины смещения методом добавок, u_2	A	6,8	6,4	3,8
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r	A	9,9	6,8	5,1
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, $u_{r(TOE)}$	A	13,2	10,6	6,2
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		15	12,5	7,5
Расширенная относительная неопределенность при k = 2 и n=1, U_1, %		30	25	15
Расширенная относительная неопределенность при k = 2 и n=2, U_2, %		26	23	13

Примечания:
1 Оценка типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.
2 Оценка типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.
3 Графа «1» соответствует диапазону значений массовой концентрации марганца от 0,01 до 0,05 мг/дм^3 включ., графа «2» - диапазону свыше 0,05 до 0,2 мг/дм^3 включ., графа «3» - диапазону свыше 0,2 до 2,5 мг/дм^3 включ.

Зав. лабораторией 222 Кочергина О.В. Кочергина

Дата выдачи: 26.09.2011г.

[1] В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п.3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений.
[2] Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.
[3] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ
к свидетельству № 222.0375/01.00258/2011 об аттестации
регистрационный номер

методики измерений массовой концентрации марганца в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»
на 3 листах

Таблица 3

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		1	2	3
Природные и сточные воды				
Опорное значение величины добавки, u_1	B	1,6	1,6	1,6
Установление величины смещения методом добавок, u_2	A	11,2	10,3	6,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[4], u_r	A	11,8	10,1	7,0
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, $u_{I(ПДЕ)}$	A	16,5	14,0	10,5
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		20	17,5	12,5
Расширенная относительная неопределенность при k = 2 и n=1, U_1, %		40	35	25
Расширенная относительная неопределенность при k = 2 и n=2, U_2, %		36	32	23

Примечания:
1 Оценка типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.
2 Оценка типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.
3 Графа «1» соответствует диапазону значений массовой концентрации марганца от 0,01 до 0,05 мг/дм^3 включ., графа «2» - диапазону свыше 0,05 до 0,2 мг/дм^3 включ., графа «3» - диапазону свыше 0,2 до 2,5 мг/дм^3 включ.

Таблица 4

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности P=0,95		
		1	2	3
Питьевые воды				
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r, %		
		28	20	14
Проверка приемлемости для двух единичных результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух единичных результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R[5], %		
		42	35	21
Проверка приемлемости для двух средних арифметических результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух средних арифметических результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к общему среднему арифметическому	$CD_{0,95}$, %		
		36	32	18

Примечание - Графа «1» соответствует диапазону значений массовой концентрации марганца от 0,01 до 0,05 мг/дм^3 включ., графа «2» - диапазону свыше 0,05 до 0,2 мг/дм^3 включ., графа «3» - диапазону свыше 0,2 до 2,5 мг/дм^3 включ.

Зав. лабораторией 222 О.В. Кочергина

Дата выдачи: 26.09.2011г.

[4] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности

[5] Результаты измерений на идентичных пробах вод, 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 5 лабораториях, при разработке данной методики.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ
к свидетельству № 222.0375/01.00258/2011 об аттестации
регистрационный номер

методики измерений массовой концентрации марганца в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»
на 3 листах

Таблица 5

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности P=0,95		
		1	2	3
Природные и сточные воды				
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r, %		
		34	28	20
Проверка приемлемости для двух единичных результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух единичных результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R^6, %		
		56	49	35
Проверка приемлемости для двух средних арифметических результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух средних арифметических результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к общему среднему арифметическому	$CD_{0,95}$, %		
		50	45	32
Примечание - Графа «1» соответствует диапазону значений массовой концентрации марганца от 0,01 до 0,05 мг/дм^3 включ., графа «2» - диапазону свыше 0,05 до 0,2 мг/дм^3 включ., графа «3» - диапазону свыше 0,2 до 2,5 мг/дм^3 включ.				

Зав. лабораторией 222 О.В. Кочергина

Дата выдачи: 26.09.2011г.

[6] Результаты измерений на идентичных пробах вод, 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 5 лабораториях, при разработке данной методики.

gost.e-ecolog.ru