МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.24.497–
2019

ЦВЕТНОСТЬ ПРИРОДНЫХ ВОД
Методика измерений фотометрическим и визуальным методами

Ростов-на-Дону
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Ю.А. Андреев, канд. хим. наук (руководитель разработки), И.А.Рязанцева (ответственный исполнитель), А.А. Назарова, канд. хим. наук

3 СОГЛАСОВАН:
- с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 20.09.2019;
- с Управлением мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды (УМСЗ) Росгидромета 18.10.2019

4 УТВЕРЖДЁН Руководителем Росгидромета 22.10.2019.
ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 08.11.2019 № 578

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ».
Свидетельство об аттестации методики измерений № 497.RA.RU.311345–2019 от 21.06.2019

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации ФГБУ «НПО «Тайфун» 25.10.2019.
ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА РД 52.24.497–2019

7 ВЗАМЕН РД 52.24.497-2005 «Цветность поверхностных вод суши. Методика выполнения измерений фотометрическим и визуальным методами»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2030 год.
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2019

Содержание

1 Область применения ... 1
2 Нормативные ссылки ... 1
3 Требования к показателям точности измерений ... 2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам ... 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства ... 3
4.2 Реактивы и материалы ... 4
5 Метод измерений ... 5
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды ... 5
7 Требования к квалификации операторов ... 5
8 Требования к условиям измерений ... 6
9 Подготовка к выполнению измерений ... 6
9.1 Отбор и хранение проб ... 6
9.2 Приготовление растворов ... 6
9.3 Приготовление градуировочных растворов ... 6
9.4 Приготовление имитационной шкалы цветности для выполнения измерений по варианту 1 ... 7
9.5 Установление градуировочной зависимости для выполнения измерений по варианту 2 ... 9
9.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики ... 10
10 Порядок выполнения измерений ... 11
10.1 Выполнение измерений по варианту 1 ... 11
10.2 Выполнение измерений по варианту 2 ... 11
11 Обработка результатов измерений ... 11
12 Оформление результатов измерений ... 12
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории ... 12
13.1 Общие положения ... 12
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости ... 13
13.3 Алгоритм контроля внутрилабораторной прецизионности ... 13
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости ... 14
Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованной смеси АС-Цв для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений цветности визуальным и фотометрическим методами ... 15
Библиография ... 18

Введение

Цветность природных вод обусловлена, главным образом, присутствием в них гумусовых веществ, соединений железа (III) и марганца (IV), а также их комплексами. Различают «истинную» цветность, обусловленную только растворёнными веществами, и «кажущуюся», вызванную присутствием в воде растворённых, коллоидных и взвешенных веществ. Вещества, обусловливающие цветность, поступают в природные воды в результате процессов химического выветривания горных пород, с подземным стоком, при вымывании из почв и торфяников. Вызывать довольно интенсивную окраску воды также могут сточные воды некоторых предприятий.

За единицу цветности (по шкале Хазена) принята окраска раствора, содержащего определённые массы хлорплатината калия (или платинохлористоводородной кислоты) и хлорида кобальта в единице объёма. Результаты определения цветности выражают в градусах цветности. В качестве реперного значения 500 градусов цветности (единиц) принята окраска раствора, содержащего 500 мг платины в виде платинохлористоводородной кислоты и 1000 мг гексагидрата хлорида кобальта (II) в 1 $дм^3$ раствора. На практике чаще пользуются более доступной имитационной шкалой, приготовленной из калия двухромовокислого и гептагидрата кобальта сернокислого.

Цветность природных вод изменяется в широких пределах – от единиц до сотен градусов цветности. Обычно цветность повышена в водах рек и озёр, расположенных в лесной и болотистой местностях, за счёт поверхностного стока гумусовых веществ.

В водных объектах с высокой цветностью ухудшаются органолептические свойства, может снижаться концентрация растворённого кислорода.

Предельно допустимое значение цветности установлено только для воды централизованных систем питьевого водоснабжения и составляет 20 градусов цветности.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

ЦВЕТНОСТЬ ПРИРОДНЫХ ВОД
Методика измерений фотометрическим и визуальным методами

Дата введения – 2020–11–01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) цветности в пробах природных, а также очищенных сточных вод фотометрическим и визуальным методами в диапазоне от 5 до 500 градусов цветности.

Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04–81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05–85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ 1770–74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118–77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4204–77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4220–75 Реактивы. Калий двухромовокислый. Технические условия

ГОСТ4462–78 Реактивы. Кобальт (II) сернокислый 7-водный. Технические условия

ГОСТ 4525–77 Реактивы. Кобальт хлористый 6-водный. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 25336–82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 29169–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29251–91 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31861–2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ OIML R 76-1–2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

МИ 2881–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Примечания

1 При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных нормативных документов:

- стандартов – в информационной системе общего пользования – на официальном сайте федерального органа исполнительной власти в сфере стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячно издаваемого информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год;

- нормативных документов по метрологии – по ежегодно издаваемому «Перечню нормативных документов в области метрологии», опубликованному по состоянию на 1 января текущего года;

2 Если ссылочный нормативный документ заменён (изменён), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться заменённым (изменённым) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерения цветности X, градус цветности	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, градус цветности	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, градус цветности	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, градус цветности	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, градус цветности
Фотометрический метод				
От 5 до 20 включ.	1+0,006·X	1+0,01·X	1	2
Св. 20 до 500 включ.			0,03·X	3+0,03·X
Визуальный метод				
От 5 до 500 включ.	1+0,03·X	2+0,04·X	1+0,03·X	3+0,08·X

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;

– оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Спектрофотометр (фотометр) любого типа (КФК-3, ПЭ-5300, ПЭ-5400, Unico 1201 и др.).

4.1.2 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228–2008 или ГОСТ OIML R 76-1–2011, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

4.1.3 Весы неавтоматического действия (лабораторные) высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228–2008 или ГОСТ OIML R 76-1–2011, действительная цена деления (шкалы) 0,001 г или 0,01 г.

4.1.4 Государственный стандартный образец цветности водных растворов (хромато-кобальтовая шкала) ГСО 8214–2002, государственный стандартный образец цветности водных растворов (хром-кобальтовая шкала) ГСО 7853–2000 (далее – ГСО) или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1,5 %.

4.1.5 Колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2 или 2а по ГОСТ 1770–74, вместимостью: 100 $см^3$ – 18 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.6 Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 29169-91, вместимостью 10 $см^3$.

4.1.7 Пипетки градуированные 2-го класса точности, типа 1 и 3, исполнения 1 или 2 по ГОСТ 29227–91, вместимостью: 1 $см^3$ – 2 шт., 2 $см^3$ – 1 шт., 5 $см^3$ – 1 шт., 10 $см^3$ – 1 шт.

4.1.8 Бюретки 2-го класса точности по ГОСТ 29251–91, вместимостью: 25 $см^3$ – 1 шт., 50 $см^3$ – 1 шт., 100 $см^3$ – 1 шт.

4.1.9 Цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770–74, вместимостью: 100 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.

4.1.10 Пробирка исполнения 1 или 2 по ГОСТ 1770–74, вместимостью 10 $см^3$.

4.1.11 Цилиндры Несслера (стеклянные цилиндры любого типа с плоским прозрачным дном), вместимостью 100 $см^3$, имеющие отметку 50 $см^3$ – 18 шт.

При отсутствии цилиндров Несслера допускается использовать стеклянные цилиндры любого типа, например, цилиндры мерные, исполнения 2 или 2а по ГОСТ 1770–74, вместимостью 100 $см^3$.

4.1.12 Стаканчики для взвешивания СВ-19/9 по ГОСТ 25336–82 – 2 шт.

4.1.13 Воронка лабораторная, тип В по ГОСТ 25336–86 диаметром 56 мм.

4.1.14 Стаканы В-1, ТХС, по ГОСТ 25336–82, вместимостью: 600 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.15 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

4.1.16 Посуда стеклянная (в том числе из тёмного стекла) для хранения проб и растворов, вместимостью 100 $см^3$; 250 $см^3$,1000 $см^3$.

4.1.17 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб, вместимостью 250 $см^3$.

4.1.18 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Калий двухромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220–75, ч.д.а. и кобальт (II) сернокислый 7-водный (сульфат кобальта) по ГОСТ 4462–78, ч.д.а. или калий гексахлорплатинат (IV) (хлорплатинат калия) по ТУ 2625-061-00205067 [3], ч. и кобальт хлористый 6-водный (хлорид кобальта) по ГОСТ 4525–77, ч.д.а.

4.2.2 Кислота серная по ГОСТ 4204–77, ч.д.а.

4.2.3 Кислота соляная по ГОСТ 3118–77, ч.д.а.

4.2.4 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72.

4.2.5 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 2265-011-43153636 [1] или другого типа с равноценными характеристиками, или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678 [2].

Примечание – Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений визуальным методом (далее – вариант 1) основано на визуальном сравнении окраски анализируемой воды с искусственной (имитационной) шкалой цветности, создаваемой определенным соотношением растворов дихромата калия и сульфата кобальта (или хлорплатината калия и хлорида кобальта).

Выполнение измерений фотометрическим методом (далее – вариант 2) основано на измерении оптической плотности анализируемой воды при длине волны 436 нм (440 нм). Значение цветности в градусах цветности вычисляют по градуировочной зависимости.

Определению цветности мешают взвешенные вещества, которые удаляют фильтрованием пробы. При использовании визуального метода допустимо отстаивание пробы.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений цветности в пробах природных, а также очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2-му и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке результатов допускают лиц с высшим или средним профессиональным образованием, имеющих стаж работы в лаборатории не менее 3 мес и освоивших методику.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:
- температура окружающего воздуха, °С .....22 ± 5;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.).....от 84,0 до 106,7 (от 630 до 800);
- влажность воздуха при температуре 25 °С, %, не более 80;
- напряжение в сети, В .....220 ± 22;
- частота переменного тока в сети питания, Гц .....50 ± 1.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения цветности производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ 31861. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ 31861. Пробу воды отбирают объёмом не менее 200 $см^3$ в посуду из полимерного материала или стекла. Фильтруют пробы через мембранный фильтр 0,45 мкм.

Допускается фильтрование через бумажный фильтр «синяя лента», но данный способ фильтрования не позволяет однозначно измерять «истинную» цветность. При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата отбрасывают.

Пробу воды не консервируют. Измерение цветности должно быть выполнено в течение 6 ч после отбора пробы. Допускается хранение фильтрованных проб при температуре не выше 10 °С в герметично закрытых флаконах не более 3 сут.

9.2 Приготовление растворов

9.2.1 Приготовление раствора серной кислоты

В стакане вместимостью 1000 $см^3$ добавляют 1 $см^3$ концентрированной серной кислоты к 1000 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения в плотно закрытой склянке не ограничен.

9.3 Приготовление градуировочных растворов

9.3.1 Приготовление градуировочного раствора из ГСО

Градуировочный раствор готовят из ГСО с аттестованным значением цветности 5000 градусов цветности.

Вскрывают ампулу и её содержимое переносят в сухую пробирку. С помощью сухой пипетки с одной отметкой отбирают 10,0 $см^3$ образца

и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Доводят объём раствора до метки на колбе раствором серной кислоты по 9.2.1 и перемешивают. Аттестованное значение цветности градуировочного раствора составляет 500 градусов цветности. Если значение цветности в ГСО не равно точно 5000 градусов цветности, рассчитывают значение цветности в градуировочном растворе соответственно значению конкретного образца.

Градуировочный раствор хранят в плотно закрытой склянке в тёмном месте не более 3 мес.

Допускается в качестве градуировочного раствора применять ГСО с аттестованным значением цветности 500 градусов цветности для диапазона измерений до 200 градусов цветности по 9.4.1 или 100 градусов цветности по 9.5 при использовании нескольких экземпляров (ампул) стандартных образцов с одинаковыми метрологическими характеристиками (аттестованное значение цветности и погрешность).

9.3.2 Приготовление градуировочного раствора из аттестованной смеси

При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочного раствора использовать аттестованную смесь АС-Цв, методика приготовления которой из дихромата калия и сульфата кобальта приведена в приложении А.

Примечание – Допускается приготовление аттестованной смеси со значением цветности 500 градусов цветности из хлорплатината калия и хлорида кобальта. Для этого взвешивают в бюксах 1,245 г хлорплатината калия и 1,000 г хлорида кобальта. Количественно переносят навески в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в 500 см^3 дистиллированной воды с добавлением 100 см^3 концентрированной соляной кислоты, доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Срок хранения раствора в плотно закрытой склянке в тёмном месте не более 6 мес.

9.4 Приготовление имитационной шкалы цветности для выполнения измерений по варианту 1

Приготовление имитационной шкалы цветности допускается выполнять только в том диапазоне, который требуется для проведения измерений в конкретной лаборатории или на конкретном водном объекте, однако при этом обязательно соблюдать интервалы между соседними растворами шкалы.

9.4.1 Приготовление образцов имитационной шкалы цветности в диапазоне от 5 до 200 градусов цветности

В цилиндры Несслера или мерные цилиндры вместимостью 100 $см^3$ с помощью градуированных пипеток вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$ и бюреток вместимостью 25 и 50 $см^3$ вносят градуировочный раствор по 9.3.1 или 9.3.2 в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2 – Приготовление образцов имитационной шкалы цветности в диапазоне от 5 до 200 градусов цветности

Номер образца шкалы	Объём градуировочного раствора, $см^3$	Цветность, градус цветности	Номер образца шкалы	Объём градуировочного раствора, $см^3$	Цветность, градус цветности
1	0	0	10	12	60
2	1	5	11	14	70
3	2	10	12	16	80
4	3	15	13	20	100
5	4	20	14	24	120
6	5	25	15	28	140
7	6	30	16	32	160
8	8	40	17	36	180
9	10	50	18	40	200

Доводят объём раствора до 100 $см^3$ раствором серной кислоты по 9.2.1 и перемешивают.

Примечание – При использовании аттестованной смеси, приготовленной из хлорплатината калия и хлорида кобальта, доводят объём раствора до 100 $см^3$ дистиллированной водой.

Имитационную шкалу цветности хранят в тёмном месте в плотно закрытых цилиндрах. Срок хранения приготовленных из аттестованной смеси АС-Цв образцов № 1-5 не более 3 сут, образцов № 6-8 не более 7 сут, образцов № 9-12 не более 14 сут, образцов № 13-18 не более 1 мес. Срок хранения приготовленных из градуировочного раствора (с использованием ГСО) образцов не более 3 мес.

9.4.2 Приготовление образцов имитационной шкалы цветности в диапазоне от 200 до 500 градусов цветности

В цилиндры Несслера, имеющие отметку 50 $см^3$, или мерные цилиндры вместимостью 100 $см^3$, вносят с помощью бюреток вместимостью 25 и 50 $см^3$ градуировочный раствор по 9.3.1 или 9.3.2 в соответствии с таблицей 3.

Доводят объём раствора до 50 $см^3$ раствором серной кислоты по 9.2.1 и перемешивают.

Примечание – При использовании аттестованной смеси, приготовленной из хлорплатината калия и хлорида кобальта, доводят объём раствора до 50 см^3 дистиллированной водой.

Таблица 3 – Приготовление образцов имитационной шкалы цветности в диапазоне от 200 до 500 градусов цветности

Номер образца шкалы	Объём градуировочного раствора, см^3	Цветность, градус цветности	Номер образца шкалы	Объём градуировочного раствора, см^3	Цветность, градус цветности
19	20	200	23	36	360
20	24	240	24	40	400
21	28	280	25	45	450
22	32	320	26	50	500

Приготовленную имитационную шкалу цветности хранят в тёмном месте в плотно закрытых цилиндрах не более 3 мес.

9.5 Установление градуировочной зависимости для выполнения измерений по варианту 2

В мерные колбы вместимостью 100 см^3 с помощью градуированных пипеток вместимостью 1, 2, 5 и 10 см^3 и бюреток вместимостью 25, 50 и 100 см^3 вносят градуировочный раствор по 9.3.1 или 9.3.2 в соответствии с таблицей 4. Доводят объём раствора до метки на колбе раствором серной кислоты по 9.2.1 и перемешивают.

Примечание – При использовании аттестованной смеси, приготовленной из хлорплатината калия и хлорида кобальта, доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой.

Таблица 4 – Приготовление образцов для установления градуировочной зависимости при выполнении измерений значения цветности фотометрическим методом

Номер образца шкалы	Объем градуировочного раствора, см^3	Цветность, градус цветности	Номер образца шкалы	Объем градуировочного раствора, см^3	Цветность, градус цветности
1	0	0	10	20	100
2	1	5	11	30	150
3	2	10	12	40	200
4	4	20	13	50	250
5	6	30	14	60	300
6	8	40	15	70	350
7	10	50	16	80	400
8	12	60	17	90	450
9	16	80	18	100	500

Измеряют оптическую плотность полученных образцов при длине волны 436 нм (или 440 нм при использовании фотометров, снабженных светофильтрами) относительно дистиллированной воды в кюветах с

толщиной поглощающего слоя 5 см. Оптическую плотность холостой пробы (образец № 1) вычитают из оптической плотности остальных растворов (образцы № 2-18).

Градуировочную зависимость оптической плотности от значения цветности в градусах цветности рассчитывают методом наименьших квадратов. Если не сохраняется линейность зависимости во всем диапазоне, допускается рассчитывать две градуировочные зависимости – в диапазоне от 5 до 100 градусов цветности и от 100 до 500 градусов цветности.

При замене измерительного прибора устанавливают новую градуировочную зависимость.

Допускается устанавливать градуировочную зависимость в диапазоне от 5 до 100 (или 80) градусов цветности, если цветность проб воды, анализируемых в конкретной лаборатории, не превышает указанных значений.

9.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в 3 мес. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 9.5 (не менее 3 образцов).

Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующего условия для всех используемых для контроля градуировочных образцов

$$|X_Г - C| \le \sigma_R, \quad (1)$$

где $X_Г$ – результат контрольного измерения цветности в образце, градус цветности;

C – приписанное образцу значение цветности, градус цветности;

σ_R – показатель воспроизводимости для цветности С, градус цветности, в соответствии с таблицей 1.

Если условие стабильности не выполняется для одного из градуировочных образцов, необходимо выполнить повторное измерение этого же образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочный образец вновь не будет удовлетворять условию (1), устанавливают новую градуировочную зависимость.

При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями цветности в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это свидетельствует о

наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Выполнение измерений по варианту 1

В сухой цилиндр Несслера или мерный цилиндр наливают 100 $см^3$ воды и сравнивают с имитационной шкалой цветности по 9.4.1. Если цветность пробы воды превышает цветность образца № 18 имитационной шкалы, то процедуру проводят с 50 $см^3$ анализируемой воды, цветность которой сравнивают с имитационной шкалой цветности по 9.4.2.

Сравнение интенсивности окраски имитационной шкалы и цветности пробы воды проводят визуальным оцениванием, просматривая открытые цилиндры сверху на белом фоне при рассеянном свете.

Цветность пробы воды устанавливают по наиболее близкой интенсивности окраски образца имитационной шкалы. Для промежуточных значений рассчитывают по 11.1 среднее арифметическое между двумя образцами, наиболее близкими по цветности к анализируемой пробе воды.

10.2 Выполнение измерений по варианту 2

Отфильтрованную пробу воды помещают в кювету с толщиной поглощающего слоя 5 см и измеряют значение оптической плотности при длине волны 436 нм (440 нм) относительно дистиллированной воды. Одновременно с пробами выполняют холостой опыт, используя для этого дистиллированную воду. Значение оптической плотности холостой пробы вычитают из значения оптической плотности анализируемой пробы воды.

Примечание – При получении результата измерения оптической плотности анализируемой воды более 100 градусов цветности следует убедиться, что проба не содержит взвешенных и коллоидных частиц, обуславливающих её «мутность». При наличии опалесценции пробу воды следует фильтровать только через мембранный фильтр 0,45 мкм для получения достоверного результата анализа и определения «истинной» цветности.

11 Обработка результатов измерений

11.1 При выполнении измерений по варианту 1 за результат принимают значение цветности образца имитационной шкалы, окраска которого совпадает с окраской анализируемой пробы. Если окраска пробы не совпадает с окраской какого-либо одного образца шкалы, за результат принимают среднее арифметическое значение цветности двух со-

седних образцов, один из которых имеет менее интенсивную, а другой – более интенсивную окраску, чем анализируемая проба воды.

11.2 При выполнении измерений по варианту 2 значение цветности анализируемой воды вычисляют по градуировочной зависимости.

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерений X, градус цветности, в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta \ (P{=}0{,}95), \qquad (2)$$

где $\pm\Delta$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений цветности, градус цветности, в соответствии с таблицей 1.

Абсолютные погрешности результатов измерений представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр. Наименьшие разряды числовых значений результатов измерений принимают такими же, как и наименьшие разряды числовых значений абсолютных погрешностей результатов измерений.

12.2 Допустимо представлять результат в виде

$$X \pm \Delta_л \ (P{=}0{,}95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (3)$$

где $\pm\Delta_л$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, градус цветности.

Примечание – Допустимо абсолютную погрешность результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12.3 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

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

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и внутрилабораторной прецизионности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

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

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, градус цветности, рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (10)$$

где X_1, X_2 – результаты измерений цветности, градусов цветности.

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \quad (11)$$

где σ_r – показатель повторяемости для цветности, равной $(X_1 + X_2)/2$, градус цветности, в соответствии с таблицей 1.

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \leq r_п. \quad (12)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (12) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля. В случае превышения предела повторяемости поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

13.3 Алгоритм контроля внутрилабораторной прецизионности

13.3.1 При реализации контрольной процедуры получают два результата контрольных измерений цветности X_1 и X_2 в одной и той же пробе воды (разные исполнители, посуда, реактивы).

13.3.2 Результат контрольной процедуры $R_к$, мг/дм^3 рассчитывают по формуле

$$R_к = X_1 - X_2. \quad (13)$$

и сравнивают с пределом внутрилабораторной прецизионности ($R_п$).

13.3.3 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, если выполняется условие

$$R_K \leq R_л \,. \qquad (14)$$

Примечание – На стадии внедрения методики в лаборатории допустимо $R_л$ устанавливать на основе выражения: $R_л = 0{,}84 \cdot R$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

13.3.4 Контроль внутрилабораторной прецизионности проводят два раза в месяц.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости R, градус цветности, рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R \,, \qquad (15)$$

где σ_R – показатель воспроизводимости, градус цветности, в соответствии с таблицей 1.

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725–6 (раздел 5) или МИ 2881.

14.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Приложение А
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованной смеси АС-Цв для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений цветности визуальным и фотометрическим методами

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованной смеси АС-Цв для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений цветности визуальным и фотометрическим методами.

А.2 Метрологические характеристики

А.2.1 Аттестованное значение цветности в аттестованной смеси составляет 500 градусов цветности.

А.2.2. Границы погрешности установления аттестованного значения цветности в аттестованной смеси составляют ±6 градусов цветности (P=0,95).

А.3 Средства измерений и вспомогательные устройства

А.3.1 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228–2008 или ГОСТ OIML R 76-1–2011, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

А.3.2 Колба мерная 2-го класса точности исполнения 2 или 2а по ГОСТ 1770–74, вместимостью 1000 см^3.

А.3.3 Пипетка градуированная 2-го класса точности, типа 1 или 3 исполнения 1 или 2 по ГОСТ 29227–91 вместимостью 1 см^3.

А.3.4 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 по ГОСТ 25336–82 – 2 шт.

А.3.5 Воронка лабораторная, тип В по ГОСТ 25336–86 диаметром 56 мм.

А.3.6 Шпатель.

А.3.7 Склянка из тёмного стекла для хранения раствора вместимостью 1000 см^3.

А.4 Исходные компоненты аттестованной смеси

А.4.1. Калий двухромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220–75, ч.д.а.

А.4.2 Кобальт (II) сернокислый 7-водный (сульфат кобальта) по ГОСТ 4462–78, ч.д.а.

А.4.3 Кислота серная по ГОСТ 4204–77, ч.д.а.

А.4.4 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72.

А.5 Процедура приготовления аттестованной смеси АС-Цв

Для приготовления аттестованной смеси взвешивают в бюксах 0,0875 г дихромата калия и 2,000 г сульфата кобальта. Количественно переносят навески в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в 500 см^3 дистиллированной воды с добавлением 1 см^3 концентрированной серной кислоты, доводят объем раствора до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают значение цветности 500 градусов цветности.

А.6 Расчёт метрологических характеристик аттестованной смеси АС-Цв

А.6.1 Расчёт предела возможных значений погрешности установления значения цветности в аттестованной смеси АС-Цв Δ, градус цветности, выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\mu_1}}{\mu_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_к}}{V_к}\right)^2}, \qquad (А.1)$$

где C – приписанное раствору аттестованное значение цветности, градус цветности;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества в реактиве (дихромат калия), приписанная реактиву квалификации «ч.д.а.», %;

Δ_{μ_1} – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ_1, %;

μ_1 – массовая доля основного вещества в реактиве (сульфат кобальта), приписанная реактиву квалификации «ч.д.а», %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески дихромата калия, г;

m_1 – масса навески сульфата кобальта, г;

$\Delta_{V_к}$ – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

$V_к$ – вместимость мерной колбы, см^3.

А.6.2. Погрешность установления значения цветности в аттестованной смеси АС-Цв равна

$$\Delta = 500 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,1}{99,9}\right)^2 + \left(\frac{0,5}{99,5}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{0,0875}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{2,000}\right)^2 + \left(\frac{0,80}{1000}\right)^2} = 6 \text{ градусов цветности.}$$

А.7 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

А.8 Требования к квалификации исполнителей

Аттестованную смесь может готовить специалист с высшим или средним профессиональным образованием, имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 3 мес и освоивший методику.

А.9 Требования к маркировке

На склянку с аттестованной смесью АС-Цв должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения аттестованной смеси, значения цветности, погрешности её установления и даты приготовления.

А.10 Условия хранения

Аттестованную смесь АС-Цв хранят в тёмном месте в плотно закрытой склянке не более 3 мес.

Библиография

[1] Технические условия ТУ 2265-011-43153636–2015 — Мембраны «Владипор» типа МФАС-ОС

[2] Технические условия ТУ 6-09-1678–95 — Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты)

[3] Технические условия ТУ 2625-061-00205067–2004 — Калий гексахлорплатинат (IV)

Ключевые слова: цветность, природная вода, методика измерений, фотометрический метод, визуальный метод

Лист регистрации изменений

Порядковый номер изменения	Номер страницы				Номер регистрации изменения в ГОС, дата	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изм.	введения изм.

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 297-51-63
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений № 497.RA.RU.311345–2019

Методика измерений цветности природных вод фотометрическим и визуальным методами в диапазоне от 5 до 500 градусов цветности,

разработанная Федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»), пр-т Стачки, д. 198, г. Ростов-на-Дону, 344090

содержащаяся в РД 52.24.497 (проект) Цветность природных вод. Методика измерений фотометрическим и визуальным методами (г. Ростов-на-Дону, 24 с.),

аттестована в соответствии с порядком, утверждённым Приказом Минпромторга от 15.12.2015 № 4091 «Об утверждении порядка аттестации первичных референтных методик (методов) измерений, референтных методик (методов) измерений и методик (методов) измерений и их применения» и ГОСТ Р 8.563-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений».

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований, проведённых при разработке методики, а также теоретических исследований.

Метрологические характеристики приведены в приложении на 1 л., являющемся неотъемлемой частью настоящего свидетельства.

Директор М.М. Трофимчук

Главный метролог А.А. Назарова

Дата выдачи свидетельства 21.06.2019.

Приложение
к свидетельству № 497.RA.RU.311345-2019
об аттестации методики измерений цветности природных вод фотометрическим и визуальным методами

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерения цветности X, градус цветности	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, градус цветности	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, градус цветности	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, градус цветности	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, градус цветности
Фотометрический метод				
От 5 до 20 включ.	1+0,006·X	1+0,01·X	1	2
Св. 20 до 500 включ.			0,03·X	3+0,03·X
Визуальный метод				
От 5 до 500 включ.	1+0,03·X	2+0,04·X	1+0,03·X	3+0,08·X

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерения цветности X, градус цветности	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) r, градус цветности	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) R, градус цветности
Фотометрический метод		
От 5 до 500 включ.	3+0,018·X	3+0,03·X
Визуальный метод		
От 5 до 500 включ.	3+0,08·X	3+0,11·X

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности повторяемости).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.497–2019.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Заведующий лабораторией
методов и технических
средств анализа вод, канд. хим. наук Ю.А. Андреев

gost.e-ecolog.ru