ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

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



_____ В.В. Новиков
«22» июня 2016 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ КОБАЛЬТА В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С НИТРОЗО-R-СОЛЬЮ

ПНДФ 14.1:2.44-96

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
(Издание 2016 г)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика измерений аттестована Центром метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» Уральского отделения РАН (Аттестат аккредитации № RA.RU.310657 от 12.05.2015), рассмотрена и одобрена федеральным государственным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики введено в действие взамен предыдущего издания ПНД Ф 14.1:2.44-96 (издание 2013 г) и действует до выхода нового издания.

Сведения об аттестованной методике измерений переданы в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Заместитель директора ФГБУ «ФЦАО» А.Б. Сучков

Разработч
ФГБУ «ФЦАО»
Адрес: 117105, г.Москва, Варшавское шоссе, 39А
тел./факс: (495) 229-50-38, 943-2-944
e-mail: gost.e-ecolog.ru

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 ионов кобальта в природных и сточных водах фотометрическим методом с нитрозо-R-солью.

Диапазон измерений от 0,005 до 5 мг/дм^3.

Если массовая концентрация ионов кобальта в анализируемой пробе превышает 0,25 мг/дм^3, пробу необходимо разбавлять.

Если массовая концентрация ионов кобальта в анализируемой пробе ниже 0,01 мг/дм^3, то пробу концентрируют путем упаривания.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе меди, никеля, железа, комплексных цианидов, роданидов, персульфатов и органических веществ, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п.9.1).

Методика предназначена для измерения показателей состава природных и сточных вод для работы в лаборатории:

2 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика измерений должна обеспечивать выполнение измерений с погрешностью (неопределенностью), не превышающей норм точности измерений показателей состава и свойств вод, установленных ГОСТ 27384-2002.

Значения показателя точности измерений[1] – расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата k = 2 приведены в таблице 1. Бюджет неопределенности измерений приведен в приложении А.

[1] В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений.

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность, $U_{отн}$ при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,005 до 0,05 включ.	16	32
Св. 0,05 до 0,5 включ.	12	24
Св. 0,5 до 5 включ.	10	20

Значения показателя точности методики используют при:
– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;
– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
– оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

3 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, РЕАКТИВАМ И МАТЕРИАЛАМ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

3.1 Средства измерений и стандартные образцы

- Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны 520 нм.
- Весы лабораторные неавтоматического действия, обеспечивающие в диапазоне от 1 г до 210 г измерения с относительной погрешностью не более ± 0,1%. Весы должны быть поверены.
- Гири по ГОСТ OIML R 111-1-2009.
- Колбы мерные 2-25(50, 100)-2 по ГОСТ 1770-74.
- Цилиндры 3-25(50, 100) по ГОСТ 1770-74.
- Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5 и 10 см^3 по ГОСТ 29227-91.
- ГСО водного раствора с аттестованным содержанием ионов кобальта и погрешностью аттестованного значения не более 1% при P=0,95.

3.2 Вспомогательные устройства и материалы

- Плитка электрическая с регулятором температуры по ГОСТ 14919-83.
- Кюветы с толщиной поглощающего слоя 30 мм.
- Колбы конические Кн-1-250(100) по ГОСТ 25336-82.

- Стаканы для взвешивания Н-1-150 ТСХ по ГОСТ 25336-82.
- Выпарительные чашки 3(4) вместимостью 100 и 150 $см^3$ по ГОСТ 9147-80.
- Бумага индикаторная универсальная (с шагом 1 ед. pH) по ТУ 6-09-1181-89.
- Бутыли из полимерного материала с притертыми или винтовыми пробками вместимостью до 250 $см^3$ для отбора и хранения проб
- Фильтры Шотта по ГОСТ 25336-82 или фильтры мембранные с диаметром пор 0,40-0,45 мкм, например, производства фирмы Millipore или фирмы Владипор.
- Холодильник бытовой любой марки, обеспечивающий хранение проб при температуре (2 – 8)°С.

Примечания

1 Допускается использование других средств измерений утвержденных типов, обеспечивающих измерения с установленной точностью.
2 Допускается использование другого оборудования с метрологическими и техническими характеристиками, аналогичными указанным.
3 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.3. Реактивы

- Гипохлорит натрия по ГОСТ 11086-76
- Нитрозо-R-соль (1-Нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты динатриевая соль).
- Натрий уксуснокислый 3-водный (Ацетат натрия) по ГОСТ 199-78.
- Кислота уксусная по ГОСТ 61-75.
- Кислота серная по ГОСТ 4204-77.
- Кислота азотная по ГОСТ 4461-77.
- Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77.
- Перекись водорода по ГОСТ 10929-76.
- Метиловый оранжевый, индикатор по ТУ 6-09-5171.
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72 или вода для лабораторного анализа 2-ой степени чистоты по ГОСТ Р 52501-2005.

Примечания

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

Метод измерений массовой концентрации ионов кобальта основан на их взаимодействии с нитрозо-R-солью (1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфонатом натрия) с образованием окрашенного в розовый цвет соединения состава $Co[C_{10}H_4ONO(SO_3Na)_2]_3$, устойчивого в разбавленном кислом растворе. Реакцию проводят в уксусно-ацетатной среде при pH близком к (5,5±0,1) ед.pH. Оптическая плотность окрашенного раствора измеряется при $\lambda = 520$ нм.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

5.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76 и сопроводительной документации на реактивы.

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

5.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

5.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

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 ОПЕРАТОРОВ

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 (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.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка прибора к работе, приготовление растворов, построение градуировочного графика, контроль стабильности градуировочной характеристики, отбор и хранение проб.

8.1 Подготовка прибора

Подготовку спектрофотометра или фотоэлектроколориметра к работе проводят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора.

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Приготовление раствора нитрозо-R-соли с массовой долей 0,1 %

Навеску 0,1 г нитрозо-R-соли помещают в колбу и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, далее переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в сосуде из тёмного стекла с плотно закрытой пробкой в течение 6 месяцев.

8.2.2 Приготовление раствора ацетата натрия с массовой долей 50 % (буферный раствор)

Навеску 50 г ацетата натрия CH_3COONa помещают в колбу и растворяют в 50 $см^3$ подогретой дистиллированной воды. pH раствора доводят до pH (5,5±0,1) ед. pH уксусной кислотой. Раствор хранят в сосуде из полиэтилена. Срок хранения раствора не более 3-х месяцев.

Приготовление раствора серной кислоты, разбавленный раствор (1:3)

Смешивают объёмы серной кислоты и дистиллированной воды в соотношении 1:3, осторожно приливая кислоту в воду.

Срок хранения – 6 месяцев.

8.2.3 Приготовление основного градуировочного раствора ионов кобальта с массовой концентрацией 5 мкг/$см^3$

Раствор готовят из ГСО в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. В 1 $см^3$ раствора должно содержаться 5 мкг кобальта.

Раствор готовят в день проведения анализа.

8.2.4 Приготовление рабочего градуировочного раствора ионов кобальта с массовой концентрацией 0,5 мкг/$см^3$

Раствор готовят путем разбавления основного градуировочного раствора. 1 $см^3$ раствора должен содержать 0,5 мкг кобальта.

Раствор готовят в день проведения анализа.

8.3 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы с массовой концентрацией ионов кобальта 0,005-0,25 мг/дм^3. Для этого в коническую колбу вместимостью 100 см^3 помещают необходимый объем градуировочного раствора и разбавляют дистиллированной водой приблизительно до 25 см^3. Затем приливают 5 см^3 раствора нитрозо-R-соли, 5 см^3 раствора ацетата натрия, кипятят 1-2 мин, затем прибавляют 5 см^3 азотной кислоты и снова кипятят в течение 1 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученный раствор переносят в кювету и фотометрируют при $\lambda = 520$ нм по отношению к нулевому раствору.

Нулевым раствором служит холостая проба (№ образца 1 в таблице 2). Холостая проба также кипятится с раствором нитрозо-R-соли и буферным раствором, азотной кислотой, охлаждается и переносится в колбу вместимостью 50 см^3.Отмечаем, что холостая проба окрашена в жёлтый цвет, который дает нитрозо-R-соль.

Состав и количество образцов для построения градуировочного графика 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 ионов кобальта в градуировочных растворах, мг/дм^3	Аликвотная часть градуировочного раствора, помещаемого в мерную колбу вместимостью 50 см^3	
		Основной градуировочный раствор с концентрацией 0,005 мг/см^3	Рабочий градуировочный раствор с концентрацией 0,0005 мг/см^3
1	0,00	-	0,0
2	0,005	-	0,5
3	0,01	-	1,0
4	0,02	-	2,0
5	0,03	-	3,0
6	0,05	0,5	-
7	0,10	1,0	-
8	0,15	1,5	-
9	0,25	2,5	-

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения

случайных результатов и усреднения данных. При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс – величину массовой концентрации вещества в колориметрируемой пробе в мг/дм^3.

8.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

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

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

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации ионов кобальта в образце для градуировки, мг/дм^3;

C – аттестованное значение массовой концентрации ионов кобальта, мг/дм^3;

$u_{I(TOE)}$ – 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 производится в соответствии с требованиями ГОСТ 31861-2012 «Вода. Общие требования к отбору проб».

Посуду для отбора проб при необходимости тщательно моют концентрированной серной или азотной кислотой и промывают дистиллированной водой.

Пробы воды отбирают в бутыли из полимерного материала или боросиликатного стекла, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отобранной пробы должен быть не менее 200 см^3.

Если требуется отдельно определить кобальт в растворимой и нерастворимой формах, часть пробы фильтруют (до консервации), и в ней опре-

деляют растворенную форму. В этом случае пробу необходимо отбирать только в ёмкости из полимерного материала.

8.5.2 Если пробы нельзя проанализировать в день отбора, их консервируют в лаборатории или на месте отбора пробы, подкисляя до pH менее 2 ед.pH концентрированной азотной кислотой. Законсервированные пробы хранят не более 1 месяца.

8.5.3 При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указываются:

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

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Устранение мешающих влияний

9.1.1 Проба содержит медь, никель и железо

Медь, никель и железо образуют с нитрозо-R-солью окрашенные соединения, которые разрушаются при кипячении раствора с азотной кислотой, соединение кобальта при этом не изменяется.

9.1.2 Проба в присутствии комплексных цианидов, роданидов или тиосульфатов

Для устранения мешающего влияния комплексных цианидов, роданидов и тиосульфатов тяжелых металлов отбирают такой объем пробы, чтобы в нем содержалось не более 10 мг цианид-, роданид- и тиосульфат-ионов (а также других окисляемых активным хлором веществ) и приливают 20 $см^3$ раствора гипохлорита, в 1 $см^3$ которого содержится 2,5 мг активного хлора. Дают пробе постоять 5 мин, затем приливают 5 $см^3$ разбавленной (1:3) серной кислоты и кипятят 20 мин.

Устранение мешающего влияния комплексных цианидов, роданидов и тиосульфатов не проводится при проведении процедуры предварительной обработки пробы от органических веществ по 9.1.3.

9.1.3 Проба в присутствии органических веществ

Для устранения мешающего влияния органических веществ, которые могут образовывать с тяжелыми металлами комплексные соединения, отобранную пробу сразу или по частям переносят в чашку, выпаривают до объема 50 $см^3$, подкисляют концентрированной серной кислотой по метиловому оранжевому, прибавляют 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, 2 $см^3$ 30 % раствора перекиси водорода (если проба содержала хрома-

ты, они при этом восстановятся) и продолжают выпаривание до объема (15-20) $см^3$, накрыв, если нужно, чашку часовым стеклом, чтобы избежать разбрызгивания жидкости.

Переносят содержимое чашки в коническую колбу вместимостью 100 $см^3$, приливают еще 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, смывая ею предварительно все, что могло остаться на стенках чашки и добавляют 10 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Затем вносят несколько стеклянных шариков или капилляров, чтобы воспрепятствовать выбрасыванию жидкости толчками во время выпаривания, переносят колбу под тягу и выпаривают на плитке до появления густых паров серной кислоты.

Если жидкость не станет бесцветной, приливают еще 10 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и повторяют выпаривание до появления паров серной кислоты.

Охладив раствор до комнатной температуры, его очень осторожно разбавляют дистиллированной водой до 50 $см^3$, приливая воду по стенкам небольшими порциями и перемешивая после добавления каждой порции. Нагревают почти до кипения, чтобы растворить все растворимые соли, и фильтруют через стеклянный фильтр, собирая фильтрат в колбу. Первую колбу промывают двумя порциями по 5 $см^3$ дистиллированной воды, пропуская ее через тот же фильтрующий тигель, чтобы растворить и присоединить к фильтрату оставшиеся в фильтре растворимые частицы. Фильтрат количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, обмывая колбу, где он находился, двумя порциями по 5 $см^3$ дистиллированной воды, после чего доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. В полученном растворе, примерно 3 н по серной кислоте, определяют кобальт.

Данная пробоподготовка также позволяет устранить мешающее влияние металлов, способных вступать во взаимодействие с нитрозо-Р-солью.

9.2 Ход анализа

В коническую колбу вносят аликвотную часть пробы (или пробы, подготовленной к анализу по п. 9.1), в которой содержится от 0,25 до 12 мкг кобальта (25 $см^3$ или меньший объем, разбавленный до 25 $см^3$).

Приливают 5 $см^3$ раствора нитрозо-R-соли, 5 $см^3$ раствора ацетата натрия, кипятят (1-2) мин, затем прибавляют 5 $см^3$ азотной кислоты и снова кипятят 1 мин.

Раствор охлаждают (можно под краном), переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, разбавляют до метки водой, перемешивают. Полученный раствор переносят в кювету и фотометрируют при $\lambda = 520$ нм по отношению к холостому раствору.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Массовую концентрацию ионов кобальта X (мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

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

где С – концентрация ионов кобальта, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

50 – объем, до которого была разбавлена проба, см^3;

V – объем пробы, взятый для анализа, см^3.

10.2 За результат измерений принимают единичное значение или в случае анализа нестандартных проб сточной воды (со сложной матрицей, существенным превышением значения ПДК и т.д) $X_{ср}$ – среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (3)$$

для которых выполняется следующее условие: $|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot X_{ср}$, (4),

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

Таблица 3 - Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,005 до 0,05 включ.	25	42
Св. 0,05 до 0,5 включ.	20	31
Св. 0,5 до 5 включ.	17	25

При невыполнении условия (4) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

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 5725-6-2002.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $(X \pm U)$ мг/дм^3 или $(X_{ср} \pm U)$ мг/дм^3, где $X(X_{ср})$ – результат измерений массовой концентрации ионов кобальта, мг/дм^3;

U – значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата k=2), мг/дм^3:

$$U(X) = 0{,}01 \cdot U_{отн.} \cdot X$$
$$U(X_{ср}) = 0{,}01 \cdot U_{отн.} \cdot X_{ср} \quad (5)$$

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

Примечание – Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $(X \pm U_л)$ мг/дм^3 или $(X_{ср} \pm U_л)$ мг/дм^3, при условии $U_л < U$, где $U_л$ – значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Если в ходе анализа используется разбавленная или концентрированная проба, то в качестве значения $U_{отн}$ используют значение по таблице 1 для разбавленной пробы.

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 регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с п.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:

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

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

$\sigma_{R_л}$ – 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 $K_к$ с нормативом контроля K.

Образцами для контроля являются рабочие пробы природных и сточных вод. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике.

Отобранную пробу делят на две равные части и в одну из них вносят добавку определяемого компонента. Величина добавки должна составлять от 50 до 150 % от содержания кобальта в исходной пробе. Объем добавки не должен превышать 5 % объема пробы.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right| \qquad (6)$$

где $X'_{ср}$ – результат измерений массовой концентрации ионов кобальта в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4), мг/дм^3;

$X_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов кобальта в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4), мг/дм^3;

$C_д$ – величина добавки, мг/дм^3.

Норматив контроля $K_д$ рассчитывают по формуле:

$$K_д = \sqrt{U_{л,X}^2 + U_{л,X'}^2} \quad , \qquad (7)$$

где $U_{л,X}$ и $U_{л,X'}$ – показатели точности результатов измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленные в ла-

боратории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации ионов кобальта в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, мг/дм^3.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (8)$$

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 $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| C_{ср} - C \right| \qquad (9)$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов кобальта в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4), мг/дм^3;

C – аттестованное значение образца для контроля, мг/дм^3.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = 2 \cdot 0{,}01 \cdot u_{I(TOE)(c)} \cdot C, \qquad (10)$$

где $u_{I(TOE)(c)}$ – значение показателя стандартного отклонения промежуточной прецизионности, соответствующее массовой концентрации в образце для контроля, мг/дм^3.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (11)$$

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: $U_л = 0{,}84 \cdot U(C)$, *где* $U(C) = 0{,}01 \cdot U_{отн} \cdot C$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		От 0,005 – 0,05 мг/дм^3	Св. 0,05 – 0,5 мг/дм^3	Св. 0,5 – 5 мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	B	2,2	2,1	2,1
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	2,5	2,3	2,3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[2], u_r (σ_r), %	A	9	7	6
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{I(ТОБ)}$ ($\sigma_{I(ТОБ)}$), %	A	12	9	7,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	A	15	11	9
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		16	12	10
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		32	24	20

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

[2] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.
[3] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Центр метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ»
(Центр «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 88-16207-052-RA.RU.310657-2016

Методика измерений массовой концентрации ионов кобальта в природных и сточных водах фотометрическим методом с нитрозо-R-солью,

разработанная ФГБУ «ФЦАО» (117105, г.Москва, Варшавское шоссе, д.39 А)

предназначенная для измерения показателей состава природных и сточных вод

и регламентированная в ПНД Ф 14.1:2.44-96 (издание 2016 г.) «Методика измерений массовой концентрации ионов кобальта в природных и сточных водах фотометрическим методом с нитрозо-R-солью» утвержденная в 2016 г., на 14 л.

Методика измерений аттестована в соответствии с ФЗ № 102 от 26 июня 2008 г. «Об обеспечении единства измерений».

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает показателями точности, приведенными в приложении.

Приложение: показатели точности методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства 22 июня 2016 г.

Начальник АХУ УрО РАН В. Зиновьев

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН А.Игнатенкова

Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Тел./факс (343) 362-35-93

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16207-052-RA.RU.310657-2016
об аттестации методики (метода) измерений
массовой концентрации ионов кобальта
в природных и сточных водах
фотометрическим методом с нитрозо-R-солью
на 1 листе
(обязательное)

Значения показателей точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений массовой концентрации ионов кобальта, значения показателей прецизионности и расширенной неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Расширенная неопределенность (при коэффициенте охвата $k=2$), $U_{отн}$, %	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,005 до 0,05 включ.	32	25	42
Св. 0,05 до 0,5 включ.	24	20	31
Св. 0,5 до 5 включ.	20	17	25

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН Л.А. Игнатенкова

СертиМет

gost.e-ecolog.ru