Утверждаю
Генеральный директор
ООО "Мониторинг"
_____ Королева Т.М.
"__" _____ 2003 г.

МЕТОДИКА

выполнения измерений
массовых концентраций металлов:
алюминия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, титана, хрома, цинка
в питьевой, природной и сточной воде
атомно-абсорбционным методом с ЭТА.

№ М-МВИ- 539-03

Санкт-Петербург

2003

gost.e-ecolog.ru

Содержание

Введение	3
1.Характеристики погрешности	3
2. Средства измерений, реактивы и материалы	4
3. Метод измерений	5
4.Требования безопасности	5
5. Требования к квалификации оператора	5
6. Отбор проб	5
7. Условия выполнения измерений	6
8. Подготовка к выполнению измерений	6
9. Проведение измерений	9
10.Обработка результатов измерений	11
11. Контроль точности результатов измерений	12
12. Оформление результатов измерений	14

Настоящая методика предназначена для измерения массовой концентрации металлов в питьевой, природной и сточной воде атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией (АА-ЭТ) в следующих диапазонах:

алюминий	от 5 до 100 мкг/дм^3
железо	от 1 до 500 мкг/дм^3
кадмий	от 0.1 до 50 мкг/дм^3
кобальт	от 1 до 100 мкг/дм^3
марганец	от1 до 100 мкг/дм^3
медь	от 1 до 100 мкг/дм^3
никель	от 1 до 100 мкг/дм^3
свинец	от 1 до 100 мкг/дм^3
титан	от 100 до 500 мкг/дм^3
хром	от 1 до 100 мкг/дм^3
цинк	от 1 до 100 мкг/дм^3

При анализе проб с массовой концентрацией металлов, превышающей верхний предел указанных диапазонов, необходимо соответствующее разбавление проб бидистиллированной или деионизированной водой.

1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Границы относительной погрешности результатов измерений (δ)* при доверительной вероятности P=0.95 представлены в таблице 1.

Таблица 1

	Питьевая и природная вода		Сточная вода	
Элемент	Диапазон измерений массовой концентрации элементов, мкг/дм^3	±δ, %	Диапазон измерений массовой концентрации элементов, мкг/дм^3	±δ, %
Алюминий	от 5 до 100	40	от 5 до 100	40
Железо	от 1 до 500	25	от 1 до 500	25
Кадмий	от 0.1 до 1.0 св. 1.0 до 50	35 15	от 0.1 до 1.0 св. 1.0 до 50	35 15
Кобальт	от 1.0 до 5 св. 5 до 100	30 15	от 1.0 до 5 св. 5 до 100	40 30
Медь	от 1.0 до 100	15	от 1.0 до 100	15
Марганец	от 1.0 до 100	15	от 1.0 до 100	15
Никель	от 1.0 до 5 св. 5 до 100	25 20	от 1.0 до 5 св. 5 до 100	25 20
Свинец	от 1.0 до 10 св. 10 до 100	30 15	от 1.0 до 10 св. 10 до 100	30 5
Титан	от 100 до 500	40	от 100 до 500	40
Хром	от 1.0 до 5 св. 5 до 100	20 15	от 1.0 до 5 св. 5 до 100	25 20
Цинк	от 1.0 до 100	25	от 1.0 до 100	30

* Расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата 2)U, %

2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

2.1. Средства измерений

1. Спектрофотометр (спектрометр) атомно-абсорбционный любого типа с электротермическим атомизатором, источником резонансного излучения (спектральной лампой) для определения элементов и устройством для коррекции неселективного поглощения фона: дейтериевым или Зееман- корректором фона.
2. Колбы мерные 2-1000-2; 2-500-2; 2-200-2; 2-100-2; 2-50-2; 2-25-2; 1-10-2 по ГОСТ 1770-74.
3. Пипетки с одной отметкой по ГОСТ 29169-91(1-2-1;1-2-2; 2-2-5; 2-2-10; 2-2-20; 2-2-25).
4. Пипетки градуированные по ГОСТ 29227-91 (1-1-2-1; 1-1-2-2; 1-1-2-5).
5. Дозатор пипеточный ДП-1-1000, ДП-1-500 по ТУ 64-16-78-91.
6. Цилиндр мерный 1-100-2, 1-250-2, 1-500-2, 1-1000-2 по ГОСТ 1770-74.
7. Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности ВЛР-200 по ГОСТ 24104-88.
8. Термометр типа Б от 0 до 100 ^{0}С 2-го класса точности по ГОСТ 28498-90.
9. Комплексный раствор ионов металлов КС-1 ГСО 7330-96.
10. Государственный стандартный образец водного раствора ионов кадмия ГСО 6690-93;
11. Государственный стандартный образец водного раствора ионов свинца ГСО 7012-93;
12. Государственныи стандартный образец водного раствора ионов меди ГСО 7998-93;
13. Государственный стандартный образец водного раствора ионов цинка ГСО 8053-94;
14. Государственный стандартный образец водного раствора ионов железа ГСО 8032-94;
15. Государственный стандартный образец водного раствора ионов никеля ГСО 8001-93;
16. Государственный стандартный образец водного раствора ионов хрома ГСО 8035-94;
17. Государственный стандартный образец водного раствора ионов кобальта ГСО 8089-94;
18. Государственный стандартный образец водного раствора ионов марганца ГСО 8056-94;
19. Государственный стандартный образец водного раствора ионов алюминия ГСО 8059-94;
20. Государственный стандартный образец водного раствора ионов титана ГСО 6083-91;

2.2. Вспомогательные устройства

2.2.1. Спектральные лампы на элементы: Al, Fe, Cd, Co, Mn, Cu, Ni, Pb, Ti, Cr, Zn любого типа.

2.2.2 Стаканчики для взвешивания типа СВ-14/8 по ГОСТ 25336-82.

2.2.3. Колбы КН-2-250-34 ТХС по ГОСТ 25336-82.

2.2.4. Пробирки П-2-10 ХС, 50 шт., по ГОСТ 1774-74Е.

2.2.5. Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» ТУ 6-09-1678-86.
2.2.6. Плитка типа ПЭК-800/3 по ТУ 92-208-74.
2.2.7. Печь муфельная по ТУ 16-531.704-81
2.2.8. Микродозаторы жидкости по ТУ 9452-001-33189998-95 типа ДПВ-1-40-200 с диапазоном объемов дозирования 40-200 мм^3 с относительной погрешностью не более ±2,0% и ДПВ-1-200-1000 с диапазоном объемов дозирования 200-1000 мм^3 с относительной погрешностью не более ±1,5%.

2.3. Реактивы

1. Кислота азотная по ГОСТ 4461-77, хч.
2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
3. Аргон газообразный ГОСТ 9293-74, высшего сорта.

Примечание:

Допускается применение других средств измерений и оборудования с метрологическими и техническими характеристиками не хуже, а также реактивов по квалификации не ниже вышеуказанных.

3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Измерения массовой концентрации элементов выполняют методом атомно-абсорбционной спектрометрии, основанном на избирательном поглощении резонансного излучения нейтральными атомами металлов при электротермической атомизации в графитовой кювете. В качестве источника излучения применяют лампы с полым катодом из определенного металла.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При проведении работ по отбору и анализу проб следует руководствоваться требованиями безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76, ГОСТ 12.1.019-79 и РД 52.04.186-89.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Отбор и анализ проб выполняется лаоорантом-химиком, прошедшим проверку знаний по технике безопасности, в том числе по правилам безопасности при работе в химической лаборатории, включая общие правила работы с кислотами, газовыми баллонами и электроустановками с напряжением до 1000 В, пожарной безопасности и промышленной санитарии и сдавшим экзамен на право допуска к самостоятельной работе.

6. ОТБОР ПРОБ

Отбор проб производят в соответствии с ИСО 5667/1-4-82 и ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие треоования к отбору проб.» И ГОСТ Р 51593 «Вода питьевая. Отбор проб».

При необходимости пробы консервируют, добавляя на 1 дм^3 воды 5 см^3 концентрированной азотной кислоты, квалификации "о.с.ч.".

7. УСЛОВИЯ ПОДГОТОВКИ ПРОБ И ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке проб и выполнении измерений должны быть соблюдены следующие условия:

температура окружающего воздуха должна быть 20±5°С,

атмосферное давление 84,0 - 106,7 кПа (630 - 800 мм рт.ст.),

влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С.

8. ПОДГОТОВКА К ПРОВЕДЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка растворов и реактивов

8.1.1. Приготовление раствора азотной кислоты 1:1

500 см^3 концентрированной азотной кислоты разбавляют до 1000 см^3 бидистиллированной или деионизированной водой. Используют при приготовлении растворов азотной кислоты 1:200 и при консервировании проб воды.

8.1.2. Приготовление раствора азотной кислоты 1:200

10 см^3 раствора азотной кислоты 1:1 доводят бидистиллированной или деионизированной водой до 1000 см^3. Используют при приготовлении градуировочных растворов.

8.2. Приготовление градуировочных растворов

8.2.1 Приготовление основных градуировочных растворов

Основной градуировочный раствор металла готовят из соответствующего ГСО в соответствии с инструкцией по их применению.

Отбирают 10 см^3 ГСО с массовой концентрацией 100 мг/дм^3, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки раствором азотной кислоты 1:200. Тщательно перемешивают, 1 см^3 основного градуировочного раствора содержит 10 мкг соответствующего металла. Срок хранения основного градуировочного раствора не более трех месяцев.

8.2.1 Приготовление градуировочного раствора “А”

10 см^3 основного градуировочного раствора помещают в мерную колбу 100 см^3 и разбавляют раствором азотной кислоты 1:200,доводя объем содержимого колбы до метки. Тщательно перемешивают. 1 см^3 раствора «А» содержит 1 мкг соответствующего металла. Срок хранения раствора «А» – 1 месяц.

8.2.3 Приготовление рабочих градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят непосредственно перед каждой серией анализов в мерных колбах методом последовательного разбавления.

Под серией понимают измерения, выполненные в течение одного рабочего дня.

В таблице 2 приведены рекомендуемые данные для приготовления градуировочных растворов. Для построения градуировочных характеристик используют растворы N 1-6. В качестве холостой пробы используют бидистилли-

рованную или деионизированную воду. Для приготовления градуировочного раствора с соответствующим номером указанный объем (табл.2; столбец 4) исходного раствора (табл.2; столбец 3) отбирают в мерную колбу указанного объема (табл.2; столбец 5) и доводят до метки.

Массовые концентрации элементов, в полученных таким образом растворов, приведены в таблице 2 (столбец 6). При приготовлении градуировочных растворов N 1-6, растворы доводят до метки азотной кислотой 1:200 (п.8.1.2.).

Одновременно готовят холостую пробу (бидистиллированная вода (деионизированная) + азотная кислота 1:200).

Таблица 2

Рекомендуемые растворы для построения градуировочных характеристик

Элемент	№ раствора	Концентрация элементов в растворе «А», мкг/дм^3	Объем исходного раствора, см^3	Объем мерной колбы, см^3	Массовая концентрация элементов в растворе, мкг/дм^3
1	2	3	4	5	6
кадмий	1	1000	0.1	500	0.2
	2		0.5	1000	0.5
	3		1.0	1000	1.0
	4		2.5	500	5.0
	5		5.0	500	10.0
медь	1	1000	1.0	1000	1.0
	2		2.0	1000	2.0
	3		0.5	100	5.0
	4		1.0	100	10.0
	5		5.0	100	50.0
	6		10.0	100	100
свинец	1	1000	1.0	1000	1.0
	2		5.0	1000	5.0
	3		1.0	100	10.0
	4		5.0	100	50.0
	5		10.0	100	100
никель	1	1000	1.0	100	10.0
	2		5.0	100	50.0
	3		10.0	100	100
кобальт	1	1000	1.0	1000	1.0
	2		5.0	1000	5.0
	3		1.0	100	10.0
	4		5.0	100	50.0
	5		10.0	100	100
хром	1	1000	1.0	1000	1.0
	2		3.0	1000	3.0
	3		5.0	1000	5.0
	4		1.0	100	10.0
	5		5.0	100	50.0
	6		10.0	100	100

1	2	3	4	5	6
железо	1	1000	1.0	100	10.0
	2		3.0	100	30.0
	3		5.0	100	50.0
	4		10.0	100	100
марганец	1	1000	1.0	1000	1.0
	2		5.0	1000	5.0
	3		1.0	100	10.0
	4		5.0	100	50.0
	5		10.0	100	100
алюминий	1	1000	1.0	100	10.0
	2		5.0	100	50.0
	3		10.0	100	100
	4		5.0	25	200
	5		25.0	50	500
титан	1	1000	10.0	100	100
	2		20.0	100	200
	3		50.0	100	500
цинк	1	1000	1.0	100	10.0
	2		5.0	100	50.0
	3		10.0	100	100

Относительная погрешность приготовления градуировочных растворов не превышает ± 5 %.

8.3 Построение градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику строят методом наименьших квадратов непосредственно перед каждой серией определений по двум параллельным измерениям оптической плотности каждого из градуировочных растворов элементов.

Градуировочная характеристика описывается линейным уравнением:

$$\bar{Д} = A + B \times C, \qquad (1)$$

где $\bar{Д}$- среднее значение оптической плотности (атомной абсорбции);

С -массовая концентрация определенного элемента в фотометрируемом растворе, мг/дм^3 ;

А, В - коэффициенты:

$$A = \frac{\Sigma C^2_i \Sigma \bar{Д}_i - \Sigma C_i \Sigma C_i \bar{Д}_i}{n\Sigma C_i^2 - \left(\Sigma C_i\right)^2} \qquad (2)$$

$$B = \frac{n\Sigma C_i \bar{Д}_i - \Sigma C_i \Sigma \bar{Д}_i}{n\Sigma C_i^2 - \left(\Sigma C_i\right)^2} \quad , \qquad (3)$$

где $\bar{Д}_i$- среднее значение оптической плотности i-го градуировочного раствора;

C_i- массовая концентрация определенного металла в i-том градуировоч-

ном растворе, мкг/дм^3;

n- количество градуировочных растворов.

Контроль правильности построения градуировочной характеристики проводят по п.11.2., а контроль стабильности градуировочной характеристики по п.11.3

8.4. Пробоподготовка проб к анализу

Питьевой и природной воды.

Анализируемая проба, свободная от заметных глазу взвешенных частиц, анализируется без предварительной пробоподготовки. Измерения величины атомного поглощения (оптической плотности) осуществляются в соответствии с таблицей 3. Одновременно проводится измерение холостой пробы. В качестве холостой пробы применяются:

- бидистиллированная (деионизированная) вода, если анализируемые пробы не подвергались предварительному консервированию;
- раствор азотной кислоты 1:200, приготовленный согласно данной МВИ - в случае если проба воды предварительно подвергалась консервированию.

Сточной воды.

Пробы сточной воды перед анализом подвергаются предварительной пробоподготовке. Для этого пробу сточной воды тщательно перемешивают, затем с помощью мерного цилиндра отбирают 100 см^3 анализируемой воды в коническую колбу или стакан вместимостью 250 см^3. Одновременно готовят холостую пробу, в которой вместо сточной воды используют бидистиллированную воду. С помощью мерной пипетки к анализируемой и холостой пробам прибавляют 5 см^3 азотной кислоты, после чего колбы (стаканы) с растворами нагревают на электрической плитке до температуры 95 ^{0}С. При этой температуре пробы выдерживаются в течении двух часов, в результате растворы упариваются до объема ≈ 25 см^3. При этом твердые частицы переходят в раствор. После охлаждения анализируемый раствор и холостую пробу доводят бидистиллированной (деионизированной) водой до первоначального объема 100 см^3.

В случае, если в обработанной пробе сточной воды осталась взвесь, ее удаляют фильтрованием пробы в сухую посуду через фильтр "синяя лента". Для приготовленных таким образом проб сточной воды и холостых проб последовательно измеряют величины атомного поглощения в соответствии с требованиями методики.

Готовят две параллельные пробы

9. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Подготовка приборов к работе

Подготовку атомно-абсорбционного спектрофотометра к работе проводят согласно техническому описанию прибора и в соответствии с приведенными в инструкции по эксплуатации условиями проведения анализа.

С целью снижения предела обнаружения, условия измерений выбираются исходя из оптимума фотометрирования.

Работать можно как в режиме концентраций, тогда на дисплей спектрофотометра будут регистрироваться значения концентраций анализируемого объекта, так и в режиме регистрации значений оптической плотности, в этом случае концентрацию объекта вычисляют по градуировочной характеристике, построенной с использованием компьютерной программы.

Полученные результаты заносят в лабораторный журнал.

9.2. Условия проведения анализа:

Дозирование градуировочных растворов и проб осуществляется автоматически с использованием автодозатора или вручную с использованием микродозатора п 2.2.9.

Условия выпаривания проб в атомизаторе приведены в таблице 3. При выпаривании не следует допускать вскипания пробы, а также переключения атомизатора на режим "Озоление".

Условия озоления сухих остатков проб приведены в таблице 3. Продолжительность стадии озоления при анализе пресных вод - 15 с. При анализе вод с повышенным содержанием солей и органических веществ продолжительность озоления увеличивают до 30 с.

Параметры атомизации задают, руководствуясь таблицей 3. В зависимости от типа атомизатора и способа регистрации величины атомного поглощения (интегральный или амплитудный) выбирают оптимальную температуру атомизации, соответствующую максимальной чувствительности измерения.

На стадии атомизации следует контролировать величину неселективного ослабления света. В момент измерения аналитического сигнала она не должна превышать 50-70 %. В противном случае пробу разбавляют деионизированной или бидистиллированной водой.

Отжиг графитовой трубки после атомизации проводят в течение 3 с. В большинстве случаев отжиг устраняет влияния эффекта "памяти" атомизатора на результаты последующих определений. Отжиг следует повторять, если в момент его окончания неселективное ослабление света превышает 15 %.

Таблица 3

Рекомендуемые условия проведения анализа при определении содержания элементов в водных объектах.

Элемент	Длина волны, нм	Корректор фона	Ширина щели, нм	Сушка, ^{0}C, время, сек.	Озоление, ^{0}C, время, сек.	Атомизация, ^{0}C, время, сек.	Отжиг, ^{0}C, время, сек.
1	2	3	4	5	6	7	8
Медь	324.7	нет	0.7	100 20	600 15	2700 4	2700 2
Свинец	283.3	да	0.2	100 20	420 15	2000 4	2000 2
Хром	357.9	нет	0.2	120 20	800 15	2900 4	2900 2
Никель	232.0	да	0.2	100 20	620 15	2700 4	2700 2
Кобальт	240.7	да	0.2	100 20	620 15	2700 4	2700 2
Кадмий	228.8	да	0.2	100 20	280 15	1500 4	1500 3
Железо	248.3	да	0.2	100 20	630 15	2700 4	2700 2
Цинк	213.9	да	0.2	100 20	290 15	2000 4	2000 3
Марганец	279.5	да	0.2	100 20	500 15	2500 4	2500 3
Алюминий	309.3	да	0.2	100 20	700 15	2900 4	2900 2
Титан	364.3	нет	0.2	100 20	900 15	2900 4	2900 3

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

За результат измерения при работе по методу «градуировочного графика» принимают среднее арифметическое двух параллельных определений (п. 11.4.). При использовании метода добавок за результат измерения принимают единичное значение после выполнения контрольной операций по п.11.5.

Массовую концентрацию элементов в пробах воды С, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле:

$$C \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3, \text{ где} \qquad (4)$$

С - массовая концентрация элемента в воде, мкг/дм^3;

Δ - абсолютная погрешность определения массовой концентрации элемента в воде, мкг/дм^3, при P=0.95, рассчитываемая по формуле:

$$\Delta = 0.01*\delta*C, \text{ где} \qquad (5)$$

δ - относительная погрешность определения массовой концентрации элемента из таблицы 1.

Если исходную пробу разбавляли, то полученный результат ($C_{разб.}$) умножают на кратность разбавления ($m_.$), а границы абсолютной погрешности рассчитывают по формуле

$$\Delta = 0.01*\delta*C_{разб.}*m_. \qquad (6)$$

11. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1.Контроль сходимости выходных сигналов спектрофотометра (*проверка приемлемости сигналов абсорбции при последовательных вводах раствора)*

Контроль сходимости измерений выходных сигналов спектрофотометра осуществляют при анализе градуировочных растворов, подготовленных растворов проб. Последовательно дозируют две порции раствора и регистрируют величину атомной абсорбции. Сходимость измерения выходных сигналов (атомной абсорбции) спектрофотометра признается удовлетворительной, если выполняется условие:

$$\frac{|Д_{max} - Д_{min}|}{Д_{ср}} \times 100 \le R \qquad (7)$$

где -$Д_{max}$ и $Д_{min}$ -величины атомной абсорбции;

Дср- среднее арифметическое значений атомной абсорбции;

R - норматив контроля сходимости измерения выходных сигналов спектрофотометра, % (R = 10 %).

При его превышении необходимо выявить причины, приведшие к неудовлетворительным результатам, и устранить их.

11.2. Контроль погрешности построения градуировочной характеристики (*проверка приемлемости градуировочной характеристики)*

Контроль осуществляют при каждой градуировке для каждого металла.

Норматив контроля рассчитывают как относительное отклонение среднего выходного сигнала для градуировочного раствора от соответствующей точки на градуировочной характеристике. Значение норматива не должно превышать 12 %. В противном случае необходимо построить заново градуировочную характеристику.

11.3. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Образцами для контроля стабильности являются градуировочные растворы, используемые при построении градуировочной характеристики.

Выбираются образцы вблизи нижней и верхней границы диапазона измерений. Каждый образец анализируют в точном соответствии с прописью методики.

Градуировочную характеристику считают стабильной, если для каждого контрольного образца выполняется следующее условие:

$$\frac{|C_{изм} - C_{гр}|}{C_{гр}} \times 100 \le K_{гр} \qquad (8)$$

где: $C_{изм}$ - среднее значение измерянной массовой концентрации металла в контрольном образце мкг/дм^3;

$C_{гр}$ -среднее значение массовой концентрации металла, найденное по градуировочной характеристике, для соответствующего контрольного образца, мкг/дм^3;

$K_{гр}$ - норматив контроля стабильности градуировочнои характеристики ($K_{гр}$=15 %).

В случае, если условие не выполняется должна быть проведена повторная градуировка прибора в соответствии с прописью методики, а также повторный анализ предыдущей серии проб. Контроль градуировочной характеристики осуществляется через каждые 20 анализируемых проб.

11.4. Оперативный контроль сходимости

Для каждой пробы проводят два параллельных определения. Результат считают удовлетворительным при условии, что относительное расхождение (d - сходимости) результатов определений не превышает допустимого расхождения, приведенного в таблице для соответствующего диапазона определяемых массовых концентраций.

При превышении норматива измерения повторяют. При повторном превышении норматива (d) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Таблица 3

	Питьевая и природная вода		Сточная вода	
Элемент	Диапазон измерений массовой концентрации элементов, мкг/дм^3	±d, %	Диапазон измерений массовой концентрации элементов, мкг/дм^3	±d, %
Алюминий	от 5 до 100	45	от 5 до 100	45
Железо	от 1 до 500	30	от 1 до 500	30
Кадмий	от 0.1 до 1.0 св. 1.0 до 50	40 20	от 0.1 до 1.0 св. 1.0 до 50	40 20
Кобальт	от 1.0 до 5 св. 5 до 100	35 20	от 1.0 до 5 св. 5 до 100	45 35
Медь	от 1.0 до 100	20	от 1.0 до 100	20
Марганец	от 1.0 до 100	20	от 1.0 до 100	20
Никель	от 1.0 до 5 св. 5 до 100	30 25	от 1.0 до 5 св. 5 до 100	30 25
Свинец	от 1.0 до 10 св. 10 до 100	35 20	от 1.0 до 10 св. 10 до 100	35 20
Титан	от 100 до 500	45	от 100 до 500	45
Хром	от 1.0 до 5 св. 5 до 100	25 20	от 1.0 до 5 св. 5 до 100	30 25
Цинк	от 1.0 до 100	30	от 1.0 до 100	35

11.5. Оперативный контроль погрешности.

Оперативный контроль погрешности МВИ проводится методом добавок.

Периодичность контроля зависит от количества измерений, выполненных по МВИ за контролируемый период, и определяется планами контроля.

Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по МВИ.

Определить массовую концентрацию элемента в исходной пробе $C_п$ (мкг/дм^3) и в пробе с введением добавки $C_{пд}$ (мкг/дм^3). Массовая концентрация добавленного элемента в объеме пробы $C_д$ должна составлять (0,5 - 1)$C_п$, при этом массовая концентрация элемента в пробе с добавкой $C_{пд}$ должна находиться в пределах диапазона измерений МВИ.

Измерения выполняются в одних и тех же условиях с использованием одного набора мерной посуды и реактивов одной партии.

Результат контроля погрешности является удовлетворительным, если выполняется условие:

$$|C_{пд} - C_п - C_д| \le D, \qquad (9)$$

где К - норматив контроля погрешности, мкг/дм^3.

При **Р** = 0,95 норматив контроля погрешности D рассчитывается по формуле:

$$D = 0{,}83 \times \sqrt{(\Delta C_П)^2 + (\Delta C_{ПД})^2} \qquad (10)$$

где $\Delta C_п$, $\Delta C_{пд}$ - значения абсолютной погрешности МВИ (мкг/дм^3), соответствующие массовой концентрации элемента в исходной пробе и пробе с добавкой, рассчитанные по следующим формулам (значения δ приведены в таблице 1):

$$\Delta C_п = 0{,}01 * \delta * C_п ; \qquad (11)$$

$$\Delta C_{пд} = 0{,}01 * \delta * C_{пд} . \qquad (12)$$

При превышении норматива контроля погрешности необходимо выяснить и устранить причины, приводящие к увеличению погрешности измерений.

Контроль погрешности МВИ проводится при освоении МВИ, в соответствии с требованиями руководства лаборатории и контролирующих организаций, а также при ремонте и замене прибора, при переходе на новую партию реактивов и ГСО, при анализе проб со сложной матрицей (большое количество взвешенных веществ, нефтепродуктов, хлоридов и др.).

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Результат измерений массовой концентрации элементов в анализируемых пробах в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде:

$$C \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 , (P=0.95) \qquad (13)$$

Δ-абсолютное значение погрешности результатов измерений, рассчитывается по формуле (5) п. 10.

КОМИТЕТ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

D.I.MENDELEYEV INSTITUTE FOR METROLOGY
(VNIIM)

State Centre for Measuring Instrument Testing and Certification

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"

Государственный сертификационный испытательный центр средств измерений

19 Moskovsky pr.
St.Petersburg
198005, Russia

Fax (812) 113 01 14
Phone (812) 251 76 01
(812) 259 97 59
E-mail hal@onti.vniim.spb.su

198005
Санкт-Петербург
Московский пр., 19

Факс (812) 113 01 14
Телефон (812) 251 76 01
(812) 259 97 59
Телетайп 821 788
E-mail hal@onti.vniim.spb.su

СВИДЕТЕЛЬСТВО
CERTIFICATE OF COMPLIANCE

№ 2420/117-03

об аттестации МВИ

Методика выполнения измерений массовой концентрации алюминия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, титана, хрома, цинка в природных, питьевых и сточных водах, разработанная ООО «Мониторинг» (198005 г. С.-Петербург, Московский пр.19) и регламентированная в документе М-МВИ 539-03 (СПб, 2003 г.) аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ.

В результате аттестации МВИ установлено, что МВИ соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне свидетельства.

Дата выдачи свидетельства - 11 февраля 2003 г.

Руководитель лаборатории
Государственных эталонов
в области аналитических измерений Л.А.

Метрологические характеристики МВИ:

Таблица 1

Элемент	Питьевая и природная вода			Сточная вода		
	Диапазон измерений массовой концентрации элементов, мкг/дм^3	Границы абсолютной погрешности ±δ, % (P=0,95) *	Сходимость результатов параллельных измерений ±d, %	Диапазон измерений массовой концентрации элементов, мкг/дм^3	Границы абсолютной погрешности ±δ, % (P=0,95)*	Сходимость результатов параллельных измерений ±d, %
Алюминий	от 5 до 100	40	45	от 5 до 100	40	45
Железо	от 1 до 500	25	30	от 1 до 500	25	30
Кадмий	от 0.1 до 1.0 св. 1.0 до 50	35 15	40 20	от 0.1 до 1.0 св. 1.0 до 50	35 15	40 20
Кобальт	от 1.0 до 5 св. 5 до 100	30 15	35 20	от 1.0 до 5 св. 5 до 100	40 30	45 35
Медь	от 1.0 до 100	15	20	от 1.0 до 100	15	20
Марганец	от 1.0 до 100	15	20	от 1.0 до 100	15	20
Никель	от 1.0 до 5 св. 5 до 100	25 20	30 25	от 1.0 до 5 св. 5 до 100	25 20	30 25
Свинец	от 1.0 до 10 св. 10 до 100	30 15	35 20	от 1.0 до 10 св. 10 до 100	30 15	35 20
Титан	от 100 до 500	40	45	от 100 до 500	40	45
Хром	от 1.0 до 5 св. 5 до 100	20 15	25 20	от 1.0 до 5 св. 5 до 100	25 20	30 25
Цинк	от 1.0 до 100	25	30	от 1.0 до 100	30	35

* Относительная расширенная неопределённость измерений (при коэффициенте охвата 2), U,%

Нормативы контроля точности результатов:

Таблица 2.

Наименование операции	№ пункта в документе на МВИ	Контролируемая характеристика	Норматив контроля
Проверка приемлемости выходных сигналов абсорбции при последовательных вводах раствора	11.1.	Размах двух выходных сигналов абсорбции отнесенный к среднему арифметическому	(для P=0,95) R = 10 %
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	11.2.	Модуль относительного отклонения среднего выходного сигнала для i-го градуировочного раствора от рассчитанного по ГХ	12 %
Контроль стабильности градуировочной характеристики	11.3	Модуль относительного отклонения результата измерения массовой концентрации металла в градуировочном растворе от приписанного значения	$K_{гр}$=15
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений	11.4	Разность результатов двух параллельных определений	См. табл.1

Научный сотрудник Максакова И.Б.

gost.e-ecolog.ru