ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

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

С.А. Хахалин

ноября 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОЛИАКРИЛАМИДА В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ, ПОДЗЕМНЫХ ПРЕСНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ АДСОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2:3:4.241-2007

(ФР.1.31.2007.03816)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2007 г.
(издание 2011 г.)

gost.e-ecolog.ru

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

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

Разработчик:

Федеральное бюджетное учреждение «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»).
Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я № 86
Телефон: (495) 943-29-44
Телефон/факс: (495) 781-64-95
E-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации полиакриламида в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах адсорбционно-фотометрическим методом.

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

Если массовая концентрация полиакриламида в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация полиакриламида соответствовала регламентированному диапазону.

Если массовая концентрация полиакриламида в анализируемой пробе ниже 0,5 мг/дм^3, то допускается концентрирование пробы путем упаривания.

Определению мешают анионные поверхностно-активные вещества в концентрациях, превышающих 8 мг/дм^3. Мешающее влияние катионов железа, кальция, магния, свинца, меди и цинка устраняют в ходе анализа, добавляя раствор ЭДТА (п.9).

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,5 до 1 включ.	12	24
Св.1,0 до 5,0 включ.	10	20

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

[2] Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности P = 0,95

Значения показателя точности измерений используют при:

– оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

– оценке качества проведения испытаний в лаборатории;

– оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСУДА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, оборудование, посуда, материалы и реактивы.

3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование

Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны 660 - 680 нм.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г по ГОСТ Р 53228-2008.

Гири по ГОСТ 7328-2001.

Секундомер, класс 3, цена деления секундной шкалы 0,2 с.

Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 1000, 100, 50, $см^3$ по ГОСТ 1770-74.

Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 10; 5; 2; 1; 0,5 $см^3$ по ГОСТ 29227-91.

Цилиндры 2-го класса точности вместимостью 500; 50; 25; 10 $см^3$ по ГОСТ 1770-74.

Иономер универсальный, обеспечивающий измерение pH от 1 до 14.

Центрифуга с частотой вращения 2000-3900 об./мин.

Мешалка магнитная ММ-5 или другого типа.

Баня водяная.

3.2 Посуда

Насос водоструйный по ГОСТ 25336-82.

Эксикатор 2-140 по ГОСТ 25336-82.

Капельница 2-50 по ГОСТ 25336-82.

Воронка Бюхнера с наружным диаметром 65 мм по ГОСТ 9147-80.

Воронка В-75 или 56-80 ХС по ГОСТ 25336-82.

Стаканчик типа СВ-34/12 по ГОСТ 25336-82.
Стакан фарфоровый по ГОСТ 9147-80.
Пробирки центрифужные.

Примечания.

1 Допускается использование других средств измерений, вспомогательного оборудования, посуды и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.3 Реактивы и материалы

Натрий сернокислый по ГОСТ 4166-76.
Полиакриламид-гель технический по ТУ 6-01-1049-81.
Метиленовый голубой по ТУ 6-09-29-76.
Гидроокись натрия по ГОСТ 4328-77.
Тропеолин 00 по ТУ 6-09-4121-75.
Кислота серная по ГОСТ 4204-77.
Кислота серная, стандарт-титр 0,1 М по ТУ 6-09-2540-72.
Соль динатриевая этилендиамин- N, N, N^1,N^1- тетрауксусной кислоты, 2-х водная (трилон Б) по ГОСТ 10652-73.
Кислота азотная по ГОСТ 4461-77.
Кальций углекислый по ГОСТ 4530-76.
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300-87.
Сетка проволочная тканая, по ГОСТ 6613-86 с размером ячеек 0,04 мм.
Фильтр обеззоленный «желтая лента» по ТУ 6-09-1678-95.

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, с квалификацией не ниже ч.д.а.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на щелочном гидролизе полиакриламида с образованием полиакриловой кислоты, которую адсорбируют на поверхности карбоната кальция из кислой среды с последующим комплексообразованием ее с красителем метиленовым голубым и элюировании сорбированного комплекса водой. Водный раствор фотометрируют при λ=660 - 680 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При работе в лаборатории необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

5.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками 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 экстракционно-фотометрического анализа, изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоколориметра и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (20±5)°С;
- атмосферное давление (84,0-106,7) кПа;
- относительная влажность не более 80 % при t=25°С;
- напряжение сети (220±22) В;
- частота переменного тока (50 ±1) Гц.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

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

8.1 Отбор и хранение проб

8.1.1 Отбор проб производят в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51593-2000 «Вода питьевая. Отбор проб», ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ПНД Ф 12.15.1-08 «Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод».

8.1.2 Воду отбирают в стеклянную посуду с завинчивающейся пробкой в объеме 150 $см^3$. Анализ проводят в день отбора, проба перед проведением анализа должна иметь комнатную температуру.

8.1.3 Проба воды не должна подвергаться воздействию прямого солнечного света. Для доставки в лабораторию сосуды с пробами упаковывают в тару, обеспечивающую сохранность и предохраняющую от резких перепадов температуры.

При отборе проб составляют сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывают:

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

место, время отбора;

номер пробы;

объем пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8.2 Подготовка прибора к работе

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

8.3 Приготовление вспомогательных растворов

8.3.1 Приготовление основного раствора метиленового голубого концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3

Предварительно краситель метиленовый голубой трижды перекристаллизовывают из этилового спирта. Навеску препарата 2,00 г, взвешенного с точностью до 0,01 г, растворяют в 50 см^3 этилового спирта при нагревании на водяной бане (температура воды от 60 до 70°С). Фильтруют горячий раствор через фильтр «желтая лента». После охлаждения выпадают кристаллы метиленового голубого. Если кристаллы не выпадают, то раствор следует нагреть до испарения части спирта в течение 2-3 минут. Кристаллы отделяют отсасыванием на воронке Бюхнера, а затем вновь растворяют в новой порции этанола для последующей перекристаллизации. После третьей перекристаллизации полученные кристаллы оставляют при комнатной температуре до испарения этанола. Для полного высушивания кристаллы ставят в эксикатор на 2-3 часа в бюксе с открытой крышкой, подсушивая над безводным сульфатом натрия. Хранят в темном прохладном месте в закрытом бюксе.

Для приготовления раствора берут 0,3200 г полученного реактива, взвешенного до четвертого знака, вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки. Хранят раствор до внешних изменений в склянке из темного стекла.

8.3.2 Приготовление рабочего раствора метиленового голубого концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 пипеткой приливают 10 см^3 основного раствора метиленового голубого, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Раствор используют свежеприготовленным.

8.3.3 Приготовление раствора ЭДТА (трилона Б) концентрации 0,1 моль/дм^3

Навеску 37,20 г трилона Б, взятую с точностью до 0,01 г, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см^3. Раствор можно использовать в течение 6 месяцев при хранении его в склянке из темного стекла.

8.3.4 Приготовление раствора серной кислоты с массовой долей 10%

Цилиндром отбирают 60 $см^3$ концентрированной серной кислоты и осторожно по палочке приливают к 940 $см^3$ дистиллированной воды, налитой в фарфоровый стакан, перемешивают. Срок хранения 6 месяцев.

8.3.5 Приготовление раствора серной кислоты концентрации 0,5 моль/$дм^3$

Раствор готовят из стандарт-титра в соответствии с инструкцией по применению. Срок хранения 1 месяц.

8.3.6 Приготовление раствора гидроксида натрия с массовой долей 10%

10 г гидроксида натрия растворяют в 90 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 1 месяц в полиэтиленовой посуде.

8.3.7 Приготовление раствора тропеолина 00 с массовой долей 0,1%

Растворяют 0,1 г тропеолина 00 в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ и доводят раствор до метки дистиллированной водой. Срок хранения 3 месяца при температуре (3-5)°С.

8.3.8 Приготовление раствора азотной кислоты (1:1)

Смешивают равные объемы концентрированной азотной кислоты и дистиллированной воды. Кислоту осторожно приливают к воде. Срок хранения 6 месяцев.

8.4 Приготовление градуировочных растворов

8.4.1 Приготовление основного градуировочного раствора полиакриламида с концентрацией 0,5 мг/$см^3$.

Основной раствор готовят из сухого препарата, который получают следующим образом.

а) Навеску геля 8,00 г взвешивают с точностью до второго знака после запятой и растворяют в 92 $см^3$ дистиллированной воды до получения однородного раствора – получают раствор с массовой долей 8%;

б) В стакан, вместимостью 800 см^3 цилиндром наливают 400 см^3 этилового спирта и осторожно из цилиндра приливают 56 см^3 раствора, приготовленного по п. а). Смесь перемешивают 3-5 минут до образования мелких твердых частиц и выделения нитевидных хлопьев полиакриламида. Твердый полимер отделяют от жидкости с помощью металлической сетки, разрезают мокрые хлопья полимера ножницами на мелкие кусочки, обрабатывая несколькими порциями этанола для удаления влаги. Затем высушивают в течение 3-4 часов при комнатной температуре. Сухой препарат растирают в ступке в порошок. Препарат хранят в закрытом бюксе не более 6 месяцев.

в) В мерную колбу, вместимостью 1000 см^3 вносят 0,5000±0,0027 г полиакриламида, взвешивают с точностью до четвертого знака после запятой, приливают 500 см^3 дистиллированной воды и оставляют на 1 сутки для набухания полимера.

Затем полимер перемешивают электромешалкой до получения однородного раствора, доводят до метки дистиллированной водой. Хранят в закрытой склянке в холодильнике при t = (5-7)°С в течение 1 месяца.

8.4.2 Приготовление рабочего градуировочного раствора полиакриламида с концентрацией 0,1 мг/см^3.

В мерную колбу, вместимостью 50 см^3 пипеткой приливают 10 см^3 основного стандартного раствора, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Раствор можно хранить при t = 5-7°С в течение 2-х недель.

8.5 Построение градуировочного графика

Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п.7 и 9.

Состав и количество образцов для градуировки для построения градуировочного графика приведены в таблице 2. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,8 % .

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

Номер раствора	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора с концентрацией 0,1 мг/см^3, помещаемая в мерную колбу вместимостью 100 см^3	Массовая концентрация полиакриламида в градуировочных растворах, мг/дм^3
1	0	0
2	0,5	0,5
3	1,0	1,0
5	2,0	2,0
6	3,0	3,0
7	4,0	4,0
8	5,0	5,0

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. Раствором сравнения служит холостая проба.

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс - величину массовой концентрации вещества, мг/дм^3.

Для построения каждой точки градуировочного графика вычисляют среднее арифметическое значение оптической плотности не мене трех параллельных определений.

По полученным значениям строят градуировочный график в координатах: оптическая плотность – концентрация полиакриламида, мг/дм^3.

8.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене партии 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:

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

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

C – аттестованное значение массовой концентрации полиакриламида, 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.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Анализируемую воду перемешивают, фильтруют через фильтр «желтая лента», отбирают мерным цилиндром 50 см^3 пробы в мерную колбу вместимостью 100 см^3.

В каждую мерную колбу пипеткой приливают 3,5 см^3 раствора трилона Б и 1 см^3 раствора гидроксида натрия с массовой долей 10%, перемешивают и ставят на 30 минут в кипящую водяную баню. Затем охлаждают под струей холодной водопроводной воды до комнатной температуры, добавляют 3 капли раствора тропеолина 00, нейтрализуют раствором серной кислоты с массовой долей 10% до появления желтовато-розоватой окраски; приливают 1 см^3 раствора серной кислоты с концентрацией 0,5 моль/дм^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученный раствор должен иметь pH = 2,0-2,15.

Далее проводят сорбцию образовавшейся полиакриловой кислоты на колонке с углекислым кальцием. Колонкой служит стеклянная трубка длиной 20 см и диаметром 1,3 см с пористой пластинкой, снабженная краном

(Приложение Б). В колонку вносят 1,00 г взвешенного с точностью до второго знака углекислого кальция, смачивают дистиллированной водой, встряхивают несколько раз для получения равномерного слоя, смывая порошок со стенок так, чтобы углекислый кальций равномерно осел на дно колонки. Затем осторожно по стенке пропускают через колонку аликвотную часть 20 $см^3$ со скоростью 2-4 $см^3$/мин. После адсорбции обмывают стенки колонки 5 $см^3$ дистиллированной воды и сразу же при легком отсасывании водоструйным насосом приливают 5 $см^3$ рабочего раствора метиленового голубого (п.8.3.2), не нарушая при этом слой сорбента. Остаток метиленового голубого отсасывают возможно полнее, пока жидкость под стеклянным пористым фильтром не перестанет пениться. Все пропущенные через колонку жидкости отбрасывают.

Закрывают внизу колонки кран, приливают пипеткой 10 $см^3$ дистиллированной воды, закрывают пробкой, взбалтывают содержимое несколько раз, следя за тем, чтобы не было проскока жидкости в нижнюю часть колонки и пузырьков воздуха. Если такое происходит, анализ необходимо повторить.

После отстаивания раствор сливают через верх колонки в центрифужные пробирки и центрифугируют 5 минут при скорости 3000 об./мин. Измеряют оптическую плотность растворов в кювете толщиной слоя 20 мм при λ = 660-680 нм по отношению к холостой пробе, прошедшей через все стадии анализа.

После каждого определения колонку промывают раствором азотной кислоты (1:1) для удаления остатков метиленового голубого с пористого фильтра. Затем колонку промывают дистиллированной водой.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию полиакриламида (Х) в мг/$дм^3$ рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot K, \quad \text{где} \qquad (2)$$

С – количество полиакриламида, найденное по градуировочному графику, мг/$дм^3$;

К – коэффициент разбавления или концентрирования.

При необходимости за результат анализа $X_{ср}$ принимают 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:

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

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 3

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

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.

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 0,5 до 1 включ.	20	34
Св. 1 до 5 включ.	14	28

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

где X – результат измерений массовой концентрации полиакриламида, установленный по п.10, мг/дм^3;

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

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

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

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm U_л$, мг/дм^3, P=0,95, при условии $U_л < U$, где $U_л$ - значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата 2), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

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

- оперативный контроль процедуры измерений;

- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности и правильности.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений и алгоритмы контрольных процедур, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

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

12.1.2 При проведении контроля стабильности градуировочной характеристики и проведении контроля процедуры измерений в лаборатории используют либо приведенные в бюджете неопределенности стандартные отклонения промежуточной прецизионности, либо установленные в лаборатории, при выполнении следующего условия: $\sigma_{R_л} \le \sigma_{I(TOE)} \le \sigma_R$,

где σ_R - стандартное отклонение (СКО) воспроизводимости, приведенное в бюджете неопределенности;

$\sigma_{I(TOE)}$ - стандартное отклонение (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.

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 полиакриламида в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4).

$X_{ср}$ – результат измерений массовой концентрации полиакриламида в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4).

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 2\sqrt{\sigma^2_{I(TOE)_{X'_{ср}}} + \sigma^2_{I(TOE)_{X_{ср}}}}, \qquad (7)$$

где $\sigma^2_{I(TOE)_{X'_{ср}}}, \sigma^2_{I(TOE)_{X_{ср}}}$ - стандартные отклонения промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации бора в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq К \qquad (8)$$

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 анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = | C_{ср} - C |, \qquad (9)$$

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

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

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 2 \cdot C \cdot 0{,}01 \cdot \sigma_{I(ТОЕ)}. \qquad (10)$$

где $\sigma_{I(ТОЕ)}$ - стандартное отклонение промежуточной прецизионности, соответствующее массовой концентрации полиакриламида в образце для контроля, мг/дм^3.

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

Процедуру анализа 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %	
		(от 0,5 – 1) мг/дм^3	(св. 1 – 5) мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	В	2,8	2,8
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	В	1,2	1,2
Подготовка проб к анализу, u_3, %	В	2,2	2,2
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r (σ_r), %	А	7	5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{I(TOE)}$ ($\sigma_{I(TOE)}$), %	А	10	8,5
Стандартное отклонение измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	А	12	10
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		12	10
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		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.

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

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

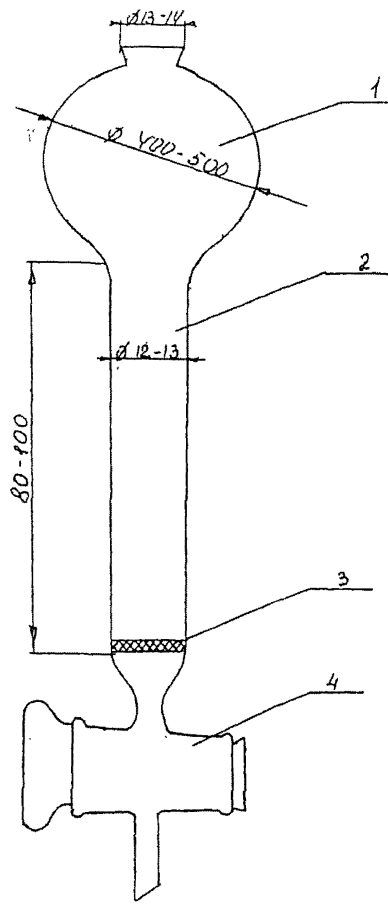


Рисунок 1 – Адсобционная колонка

1 – резервуар; 2 – колонка стеклянная;
3 – платина стеклянная пористая; 4 – кран

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 031/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации полиакриламида в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах адсорбционно-фотометрическим методом
на 2 листах

3 Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Таблица 3 - Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности P = 0,95,%	
		(от 0,5 – 1) мг/дм^3	(св. 1 – 5) мг/дм^3
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r	
		20	14
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R[4]	
		34	28

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

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

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 031/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации полиакриламида в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах адсорбционно-фотометрическим методом,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных вод,

разработанная ФБУ «ФЦАО» 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:3:4:241-2007 «Методика измерений массовой концентрации полиакриламида в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах адсорбционно-фотометрическим методом», 2011 г., на 20 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с **Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.**

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 листах.

Директор ФБУ «ФЦАО» — **С.А. Хахалин**

Дата выдачи: 25.11.2011

125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1, тел.: (495) 943-29-44, www.fcao.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел.: 646-6088, 608-7617, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 031/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации полиакриламида в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах адсорбционно-фотометрическим методом

на 2 листах

1 Показатели точности измерений[1] приведены в таблице 1

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,5 до 1 вкл.	12	24
Св. 1 до 5 вкл.	10	20

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации полиакриламида

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации полиакриламида

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %	
		(от 0,5 – 1) мг/дм^3	(св. 1 – 5) мг дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,8	2,8
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	B	1,2	1,2
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	2,2	2,2
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r (σ_r), %	A	7	5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{I(ТОБ)}$ ($\sigma_{I(ТОБ)}$), %	A	10	8,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R, (σ_R),%	A	12	10
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		12	10
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		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.

---

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

[2] ...гвует характеристике погрешности при доверительной вероятности P = 0,95

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

gost.e-ecolog.ru