ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ



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

В.В. Новиков

"24" ноября 2014 г

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МОЧЕВИНЫ В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2:3:4.155-99

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
(издание 2014 г.)

gost.e-ecolog.ru

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа различных проб воды с целью определения мочевины фотометрическим методом с п-диметиламинобензальдегидом. Методика распространяется на следующие объекты анализа: воды питьевые, воды природные пресные (поверхностные и подземные, в том числе источники водоснабжения), воды сточные (производственные, хозяйственно-бытовые, ливневые и очищенные), воды талые, технические и пробы снежного покрова.

Диапазон измерений массовых концентраций мочевины от 5 до 500 мг/дм^3.

Определению мочевины с п-диметиламинобензальдегидом не мешают меламин, аммелин, биурет, цианмочевина, гуанидин, цианамид, а также присутствие сульфат-ионов в массовой концентрации до 200 мг/дм^3, аммоний-ионов – до 50 мг/дм^3, хлорид-ионов – до 600 мг/дм^3, нитрат-ионов – до 10 мг/дм^3, фосфат-ионов – до 30 мг/дм^3, нитрит-ионов – до 1 мг/дм^3, метанола – до 50 мг/дм^3.

Мешающее влияние гидразина устраняется в процессе выполнения анализа.

Блок-схема проведения анализа приведена в приложении А.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 12.0.004-90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.

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

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

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 3760-79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия.

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия.

ГОСТ 4329-77 Реактивы. Квасцы алюмокалиевые. Технические условия.

ГОСТ 6691-77 Реактивы. Карбамид. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия.

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

ГОСТ 27025-86 Реактивы. Общие указания по проведению испытаний.

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

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

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб.

ГОСТ 31862-2012 Вода питьевая. Отбор проб.

ГОСТ Р 12.1.019-2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ Р 52501-2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия.

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

ГОСТ OIML R 76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. 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.

Примечание – Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (стандартное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (стандартное отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), ± δ, %
от 5 до 20 вкл.	9	13	30
св. 20 до 100 вкл.	6	9	19
св. 100 до 500 вкл.	4	5	11
Примечание – Показатель точности измерений соответствует расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2			

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Фотометрический метод основан на взаимодействии мочевины с п-диметиламинобензальдегидом с образованием окрашенного продукта после предварительного отделения мешающих компонентов на ионообменной смоле с последующим измерением оптической плотности окрашенного в лимонно-желтый цвет раствора при длине волны 430 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ. ЛАБОРАТОРНАЯ ПОСУДА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы и реактивы.

5.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, лабораторная посуда

5.1.1 Весы лабораторные общего назначения специального или высокого класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 300 г по ГОСТ OIML R 76-1 или по ГОСТ Р 53228.

5.1.2 Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр, позволяющий проводить измерения при длине волны 430 нм.

5.1.3 Кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

5.1.4 Дистиллятор или установка любого типа для получения воды дистиллированной по ГОСТ 6709 или воды для лабораторного анализа 2 степени чистоты по ГОСТ Р 52501.

5.1.5 Колонка ионообменная (стеклянная трубка диаметром (8 – 10) мм и высотой (200 – 250) мм с краном на конце).

5.1.6 Плитка электрическая с регулятором температуры по ГОСТ 14919 или баня песчаная, например, МИМП-БП (Россия) по ТУ 3442.014.24662585.

5.1.7 Холодильник бытовой, любого типа, обеспечивающий хранение проб и растворов реактивов при температуре (2 – 10) °С.

5.1.8 Колбы мерные вместимостью 25; 100; 200 и 1000 $см^3$ (2-25-2; 2-100-2; 2-200-2; 2-1000-2) по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

5.1.9 Дозаторы лабораторные настольные (устанавливаемые на сосуд) или пипеточные переменного объема с погрешностью дозирования не более ±2,5% (для дозирования реактивов).

5.1.10 Пипетки градуированные вместимостью 1; 2; 5 и 10 $см^3$ (1-1-2-1; 1-1-2-2; 1-2-2-5; 1-2-2-10) по ГОСТ 29227, 2 класс точности.

5.1.11 Пипетки с одной отметкой вместимостью 10 и 20 $см^3$ (2-2-10; 2-2-20) по ГОСТ 29169, 2 класс точности.

5.1.12 Цилиндры мерные вместимостью 25 и 100 $см^3$, (3-25-2; 3-100-2; 4-100-2) по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

5.1.13 Стаканы химические из термостойкого стекла вместимостью 50;

100 и 250 $см^3$ (Н-1-50 ТС; Н-1-100 ТС; Н-1-250 ТС) по ГОСТ 25336.

5.1.14 Флаконы пластиковые или стеклянные вместимостью 200 – 500 $см^3$ (для хранения проб и растворов реактивов).

5.1.15 Часы или таймер лабораторный.

Примечание – Допускается использование средств измерения, вспомогательного оборудования, лабораторной посуды с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками.

5.2 Реактивы и материалы

5.2.1 Аммиак водный, х.ч. по ГОСТ 3760.

5.2.2 Бумага индикаторная универсальная, позволяющая измерять значение pH в диапазоне от 1 до 12 ед. pH с шагом 1 ед. pH, например, по ТУ 6-09-1181.

5.2.3 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты) (далее – вода дистиллированная).

5.2.4 Кислота соляная, ч.д.а. по ГОСТ 3118.

5.2.5 Квасцы алюмокалиевые, ч.д.а. по ГОСТ 4329.

5.2.6 Мочевина, ч.д.а. по ГОСТ 6691 или ос.ч. по ТУ 6-09-2117 с содержанием основного вещества не менее 98%.

5.2.7 Натрий хлористый, ч.д.а. по ГОСТ 4233.

5.2.8 п-Диметиламинобензальдегид по ТУ 6-09-3272.

5.2.9 Реактив Несслера по ТУ 6-09-2089.

5.2.10 Смола ионообменная Dowex 50 WX 8 (Дауэкс) в H^+-форме (размер частиц (0,08 – 0,25) мм, что соответствует (60 – 170) меш, производства фирмы Merck (Германия).

5.2.11 Фильтры бумажные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678.

Примечание – Допускается использование реактивов более высокой квалификации, а также материалов с аналогичными или лучшими характеристиками, чем у вышеуказанных.

6 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

6.1 При выполнении измерений оптической плотности с использованием фотоэлектроколориметра или спектрофотометра необходимо соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ Р 12.1.019 и инструкцией по эксплуатации прибора.

6.2 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и оснащено средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6.4 Помещения, в которых проводится подготовка проб, должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией.

6.5 Приготовление раствора соляной кислоты следует проводить в

вытяжном шкафу.

6.6 Организацию обучения работников технике безопасности труда проводят по ГОСТ 12.0.004.

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

7.1 К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие специальное среднее или высшее образование химического профиля, владеющие техникой фотометрического анализа и изучившие правила эксплуатации используемого оборудования.

7.2 К выполнению работ по пробоподготовке допускаются лица, имеющие среднее специальное или высшее образование химического профиля, обученные методике подготовки проб.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории соблюдают следующие условия:

температура воздуха	(20 – 28) °С;
относительная влажность воздуха	не более 80% при 25 °С;
напряжение в сети	(220 ± 22) В.

9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

9.1 Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 31861 и ГОСТ 31862 в полиэтиленовые флаконы вместимостью не менее 200 $см^3$. Пробы снега отбирают в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и переводят в талую воду при комнатной температуре. Объем отбираемой пробы воды должен быть не менее 200 $см^3$.

9.2 Сточные воды с значением pH >7,5 при поступлении в лабораторию необходимо довести до нейтральной (6,5 – 7,5 ед. pH) или слабо кислой среды (4 – 6,5 ед. pH) раствором соляной кислоты молярной концентрации 1 моль/$дм^3$ (10.2.1). Значение pH контролируется с помощью универсальной индикаторной бумаги.

9.3 Отобранную пробу анализируют в течение суток. Если такой возможности нет, пробу хранят в холодильнике при температуре (2 – 10) °С не более 3 суток.

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

10.1 Подготовка прибора

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

10.2 Приготовление растворов

10.2.1 Раствор соляной кислоты молярной концентрации 1 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3, наполовину заполненную дистиллированной водой, осторожно добавляют 8 см^3 концентрированной соляной кислоты, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора – 3 месяца при комнатной температуре.

10.2.2 Раствор хлористого натрия молярной концентрации 1 моль/дм^3

(58,00 ± 1,00) г хлористого натрия растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора – 6 месяцев при комнатной температуре.

10.2.3 Раствор гидроксида алюминия

(12,50 ± 0,10) г алюмокалиевых квасцов растворяют в термостойком химическом стакане в 100 см^3 дистиллированной воды при нагревании на плитке с закрытой спиралью или на песчаной бане и осторожно приливают 5 см^3 раствора аммиака, помешивая стеклянной палочкой. Оставляют смесь при комнатной температуре для более полного образования осадка гидроксида алюминия. После отстаивания сливают надосадочную жидкость, а осадок в стакане многократно промывают дистиллированной водой методом декантации для удаления ионов аммония. Суспензию снова оставляют для отстаивания осадка. Проверку качества промывки осадка осуществляют путем добавления к сливаемой надосадочной жидкости реактива Несслера (на 100 см^3 сливаемой надосадочной жидкости добавляют приблизительно 1 см^3 реактива Несслера). Осадок отмывают до тех пор, пока окраска слитой надосадочной жидкости после добавления реактива Несслера не будет светло-желтой или бесцветной.

Срок хранения суспензии – 3 месяца при комнатной температуре.

10.2.4 Раствор п-диметиламинобензальдегида

В стакане вместимостью 50 см^3 растворяют (4,00 ± 0,10) г п-диметиламинобензальдегида в 10 см^3 концентрированной соляной кислоты. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, наполовину заполненную дистиллированной водой, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора – 10 суток при температуре (2 – 10) °С.

10.2.5 Основной градуировочный раствор мочевины массовой концентрации 500 мг/дм^3

Навеску мочевины (0,100 ± 0,001) г растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 200 см^3 и доводят объем до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора – 3 суток при температуре (2 – 10) °С.

10.3 Подготовка ионообменной смолы Дауэкс

Около (3,00 ± 0,10) г ионообменной смолы Дауэкс в стакане замачивают в 50 $см^3$ раствора соляной кислоты (10.2.1). Выдерживают 3 часа и тщательно промывают дистиллированной водой методом декантации до нейтрального значения pH (6,5 – 7,5) ед. pH по ГОСТ 27025, которое контролируется с помощью универсальной индикаторной бумаги.

Для получения Na-формы подготовленную смолу помещают в ионообменную колонку и пропускают через колонку 100 $см^3$ раствора хлористого натрия (10.2.2) со скоростью приблизительно 2 $см^3$/мин. Затем промывают колонку дистиллированной водой.

Ежедневно перед началом работы колонку промывают раствором хлористого натрия (10.2.2), а затем дистиллированной водой. По окончании работы колонку промывают (40 – 50) $см^3$ дистиллированной воды и хранят смолу под слоем дистиллированной воды.

10.4 Установление градуировочной характеристики

Для установления градуировочной характеристики готовят шкалу градуировочных растворов с массовой концентрацией мочевины 0; 5; 10; 20; 30; 40; 60 мг/$дм^3$. Для этого в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ вносят соответственно 0; 1; 2; 4; 6; 8 и 12 $см^3$ основного градуировочного раствора мочевины с массовой концентрацией 500 мг/$дм^3$, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Пропускают приготовленные рабочие растворы со скоростью (5 – 7) $см^3$/мин через ионообменную колонку, заполненную катионитом Дауэкс в Na-форме. Первую порцию элюата (4 – 5) $см^3$ собирают в мерный цилиндр и отбрасывают. Далее элюаты собирают в стаканы, вместимостью 100 $см^3$. Растворы используют в день приготовления.

После пропускания каждого раствора через колонку ее промывают (40 – 50) $см^3$ дистиллированной воды с той же скоростью.

Отбирают пипеткой с одной отметкой 20 $см^3$ элюата градуировочного раствора из стакана и помещают в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, добавляют 5 $см^3$ раствора п-диметиламинобензальдегида и тщательно перемешивают. Через (20 ± 5) минут измеряют оптическую плотность растворов в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм относительно холостой пробы при длине волны 430 нм. В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду, пропущенную через ионообменную колонку, в которую потом добавляют раствор п-диметиламинобензальдегида.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость значений оптической плотности от массовой концентрации мочевины (мг/$дм^3$), устанавливают не менее чем по пяти точкам в указанном диапазоне концентраций. Градуировочную характеристику устанавливают не реже 1 раза в 3 месяца, а также при смене партии реактивов, после ремонта прибора.

10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят по одному градуировочному раствору перед выполнением серии анализов. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если полученное значение массовой концентрации мочевины в градуировочном растворе отличается от аттестованного значения не более чем на 10 % во всем градуировочном диапазоне. Проверку условия стабильности градуировочной характеристики осуществляют по формуле:

$$\frac{|X_{гр} - C_{гр}|}{C_{гр}} \le 0{,}1,$$

где

$X_{гр}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации мочевины в образце для контроля стабильности градуировочной характеристики, мг/дм^3;

$C_{гр}$ – аттестованное значение массовой концентрации мочевины, мг/дм^3.

Если условие стабильности градуировочной характеристики для градуировочного раствора не выполняется, необходимо выполнить повторное измерение этого раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубый промах.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием того же или других градуировочных растворов, предусмотренных методикой. Если и в этом случае обнаруживаются отклонения результатов от градуировочной характеристики, то градуировочную характеристику устанавливают заново.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений выполняют следующие операции:

11.1 Подготовка пробы

Примерно 100 см^3 анализируемой пробы фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента». Если проба мутная даже после фильтрации, то добавляют 1 – 2 см^3 хорошо перемешанной суспензии гидроксида алюминия $Al(OH)_3$, затем пробу с суспензией перемешивают стеклянной палочкой и нагревают на электроплитке или песчаной бане до образования хлопьевидного осадка и осветления раствора. Дают раствору остыть, затем фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента».

Для устранения мешающего влияния гидразина и избыточного содержания аммоний-ионов 100 см^3 подготовленной пробы пропускают со скоростью (5 – 7) см^3/мин через ионообменную колонку, заполненную катионитом Дауэкс в Na-форме (10.3). Первую порцию элюата (5 – 10) см^3 отбрасывают. Далее элюат собирают в стакан.

Перед анализом следующей пробы колонку промывают (40 – 50) $см^3$ дистиллированной воды.

11.2 Выполнение измерений

С помощью пипетки с одной отметкой 20 $см^3$ элюата пробы из стакана переносят в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, добавляют 5 $см^3$ раствора *п-диметиламинобензальдегида* и тщательно перемешивают. Через (20 ± 5) минут измеряют оптическую плотность раствора в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм относительно холостой пробы при длине волны 430 нм. В случае, если оптическая плотность превышает верхнюю точку диапазона градуировочной характеристики, то элюат разбавляют дистиллированной водой и анализ повторяют заново по п. 11.2.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Промежуточные результаты измерений регистрируют в рабочем журнале: коэффициент разбавления пробы воды, массовую концентрацию мочевины, найденную по градуировочному графику.

Массовую концентрацию мочевины в пробе (X, $мг/дм^3$) рассчитывают по формуле

$$X = A_{гг} \cdot K_р,$$

где

$A_{гг}$ – массовая концентрация мочевины, найденная по градуировочному графику, $мг/дм^3$;

$K_р$ – коэффициент разбавления пробы.

$$K_р = \frac{V_к}{V_{пр}},$$

где

$V_к$ – объем мерной колбы, в которой проводилось разбавление, $см^3$;

$V_{пр}$ – объем элюата, взятый для анализа, $см^3$.

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты количественного анализа, как правило, в протоколах анализов представляют в виде:

$$X \pm \Delta, мг/дм^3, P=0,95,$$

где Δ – погрешность результата измерения, которую рассчитывают по формуле

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X,$$

где δ – значение показателя точности, % (таблица 1).

Результаты измерений округляют с точностью:

при содержании мочевины

от 5 до 10 $мг/дм^3$ – 0,1 $мг/дм^3$

свыше 10 $мг/дм^3$ – 1 $мг/дм^3$.

14 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

14.1 При получении двух результатов измерений (X_1, X_2) в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют проверку приемлемости результатов в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_1 - X_2|}{X_1 + X_2} \le r$$

Значения пределов повторяемости (r) приведены в таблице 2.

14.2 При получении результатов измерений в двух лабораториях ($X_{лаб1}$, $X_{лаб2}$) проводят проверку приемлемости результатов измерений в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_{лаб1} - X_{лаб2}|}{X_{лаб1} + X_{лаб2}} \le R$$

Значения пределов воспроизводимости (R) приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2 – Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (при n=2 и P=0,95), r, %	Предел воспроизводимости (при n=2 и P=0,95), R, %
от 5 до 20 вкл.	25	36
св.20 до 100 вкл.	17	25
св.100 до 500 вкл.	11	14

15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

15.1 В случае регулярного выполнения анализа по методике рекомендуется проводить контроль стабильности результатов измерений путем контроля среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и погрешности с помощью контрольных карт в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 6).

Образец для контроля готовят с использованием вещества гарантированной чистоты с содержанием мочевины не менее 98 % и дистиллированной воды. Периодичность контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

15.2 Оперативный контроль точности результатов измерений рекомендуется проводить с каждой серией проб, если анализ по методике выполняется эпизодически, а также при возникновении необходимости подтверждения результатов анализа отдельных проб (при получении нестандартного результата измерений; результата, превышающего ПДК и т.п.).

Оперативный контроль проводят с помощью образца для контроля.

Образец для контроля готовят с использованием вещества гарантированной чистоты с содержанием мочевины не менее 98 % и дистиллированной воды.

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

$$K_к = |X - C|,$$

где

X – результат контрольного измерения массовой концентрации мочевины в образце для контроля, мг/дм^3;

C – аттестованное значение мочевины в образце для контроля, мг/дм^3.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л,$$

где $\Delta_л$ – характеристика погрешности аттестованного значения мочевины в образце для контроля, установленная в лаборатории при реализации методики, мг/дм^3.

Примечание – Допускается $\Delta_л$ рассчитывать по формуле $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, где Δ – приписанная характеристика погрешности методики.

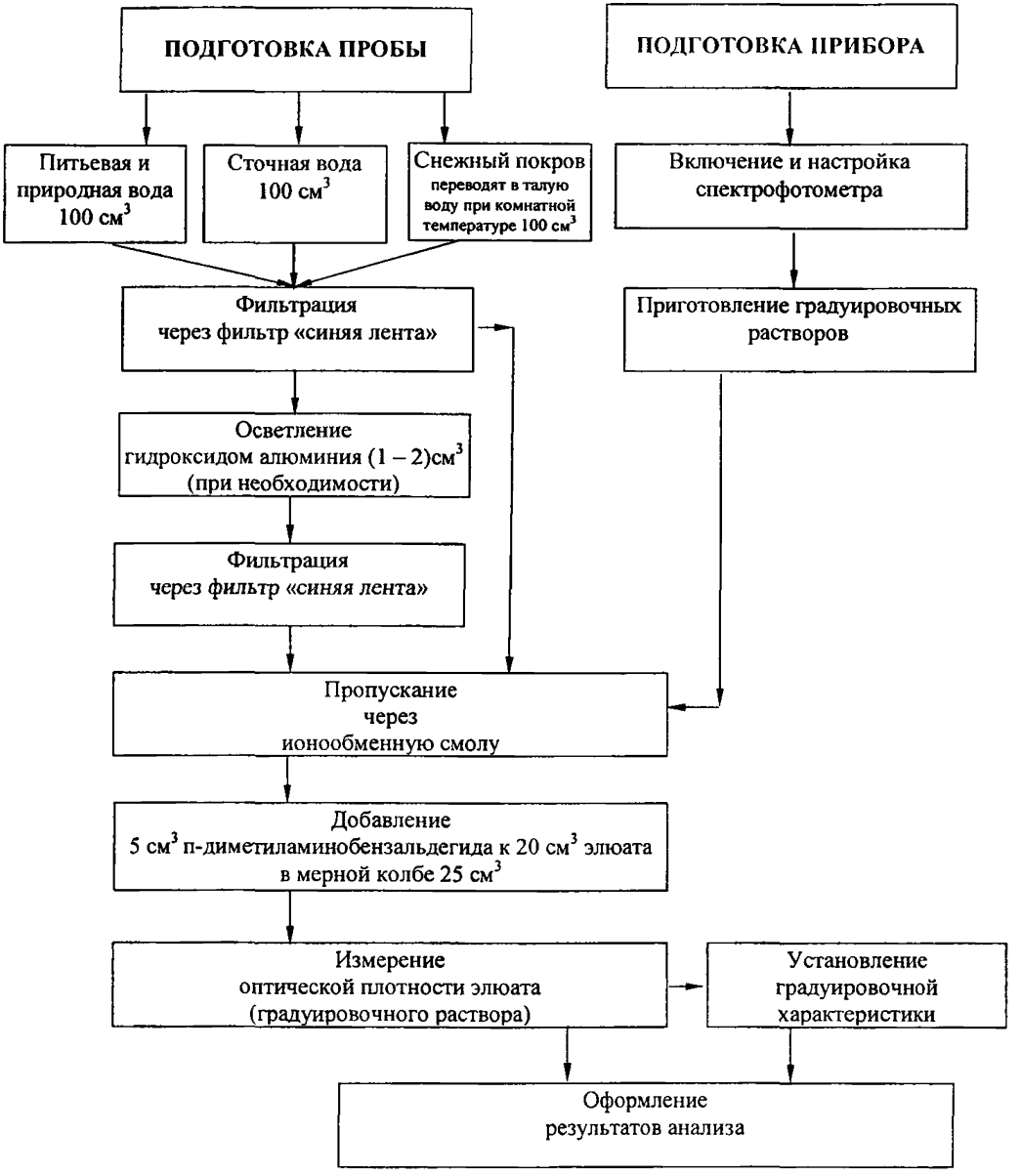
Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K .$$

При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА



Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

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

Настоящее издание методики действует до выхода нового издания и введено в действие взамен ПНД Ф 14.1:2:4.155-99.

Заместитель директора ФБУ «ФЦАО» А.Б.Сучков

Регистрационный код МВИ в Федеральном реестре: ФР.1.31.2015.19279

Разработчик:
ЗАО «РОСА»
Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, 7, стр. 35
Телефон: (495) 502-44-22, телефон/факс: (495) 439-52-13
http:// gost.e-ecolog.ru
e-mail: gost.e-ecolog.ru

ПРИЛОЖЕНИЕ
к свидетельству № 004/01.00301-2010/2014
об аттестации методики измерений массовой концентрации мочевины в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом на 1 листе

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ_R, %
от 5 до 20 вкл.	30	9	13
св. 20 до 100 вкл.	19	6	9
св. 100 до 500 вкл.	11	4	5

[1] Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата k=2

Таблица 2 – Диапазон измерений, 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 5 до 20 вкл.	25	36
св. 20 до 100 вкл.	17	25
св. 100 до 500 вкл	11	14

Главный специалист
отдела методического обеспечения ФБУ «ФЦАО»,
эксперт-метролог СДСЭМ
(сертификат № RUM 01.33.00719) Т.Б. Мулокина

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

№ 004/01.00301-2010/2014

Методика измерений массовой концентрации мочевины в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом,

разработанная ЗАО «РОСА», 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, стр. 35,

предназначенная для измерений показателей состава питьевых, природных и сточных вод,

регламентированная в документе ПНД Ф 14.1:2:3:4.155-99 «Методика определения содержания мочевины в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом», издание 2014 г., на 12 стр.

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, и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики методики измерений на одном листе.

Директор ФБУ «ФЦАО» **В.В. Новиков**

Дата выдачи: 24.11.2014

М.П.

117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 39А, тел. (495) 943-29-44, www.fcao.ru

gost.e-ecolog.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