ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ



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

В.В. Новиков

"25" ноября 2014 г

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АНИОНОВ (ХЛОРИД-, СУЛЬФАТ-, НИТРАТ-, БРОМИД- И ЙОДИД-ИОНОВ) В СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ПНД Ф 14.1.175-2000

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
(издание 2014 г.)

gost.e-ecolog.ru

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику количественного химического анализа проб воды с целью определения содержания анионов (хлорид-ионов, сульфат-ионов, нитрат-ионов, бромид-ионов и йодид-ионов) методом ионной хроматографии.

Методика распространяется на следующие объекты анализа: воды сточные (производственные, хозяйственно-бытовые, ливневые и очищенные), воды талые, технические и пробы снежного покрова.

Диапазоны измеряемых массовых концентраций анионов (далее – концентраций) приведены в таблице 1.

Блок-схема проведения анализа приведена в приложении А.

Таблица 1 – Диапазоны измерений массовых концентраций анионов в сточных водах

Показатель	Диапазон измерений массовых концентраций, мг/дм^3	Диапазон массовых концентраций, требующий разбавления, мг/дм^3
Бромид-ионы	0,05 – 500	2,0 – 500
Йодид-ионы	0,3 – 50	2,0 – 50
Нитрат-ионы	0,1 – 500	15 – 500
Сульфат-ионы	1,0 – 1000	30 – 1000
Хлорид-ионы	1,0 – 10000	30 – 10000

Определению бромид-ионов и йодид-ионов мешают хлорид-ионы в концентрации более 200 мг/дм^3 и сульфат-ионы в концентрации более 300 мг/дм^3. Мешающее влияние можно устранить разбавлением пробы элюентом.

Для устранения возможных мешающих влияний органических соединений, присутствующих в сточных водах, и для защиты хроматографической колонки от загрязнения, пробу перед анализом пропускают через специальные картриджи предварительной очистки (5.2.6).

Для предотвращения изменения концентрации нитрат-ионов и сульфат-ионов в результате жизнедеятельности микроорганизмов, а также за счет окисления нитрит-ионов и сульфит-ионов, анализируемую пробу сточной воды сразу же после поступления в лабораторию фильтруют через мембранный фильтр и хранят при температуре (2 – 10)°С.

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 3956-76 Силикагель технический. Технические условия.

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

ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешностей измерений показателей состава и свойств.

ГОСТ 28311-89 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы 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 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.

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 2. Припи-

санные погрешности измерений не превышают нормы погрешностей, установленные ГОСТ 27384.

Таблица 2 – Диапазоны измерения, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности

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), $\pm\delta$, %
Бромид-ионы			
от 0,05 до 0,1 вкл.	11	16	37
св. 0,1 до 0,5 вкл.	11	15	35
св. 0,5 до 5 вкл.	6	8	20
св. 5 до 500 вкл.	3	4	10
Йодид-ионы			
от 0,3 до 3 вкл.	6	8	20
св. 3 до 50 вкл.	5	6	15
Нитрат-ионы			
от 0,1 до 3 вкл.	6	7	17
св. 3 до 10 вкл	3	4	10
св. 10 до 500 вкл.	3	3	8
Сульфат-ионы			
от 1 до 1000 вкл.	3	4	10
Хлорид-ионы			
от 1 до 10000 вкл.	3	4	10
Примечание – Показатель точности измерений соответствует расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2			

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Массовые концентрации анионов измеряют методом ионной хроматографии с использованием кондуктометрического детектирования после подавления фоновой электропроводности элюента.

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 Стандартные образцы (далее – СО) состава водных растворов анионов (хлорид-ионов, нитрат-ионов, сульфат-ионов, бромид-ионов и йодид-ионов) с относительной погрешностью аттестованного значения не более ±1% при доверительной вероятности Р=0,95.

Примечание – Допускается для приготовления градуировочных растворов использовать соли натрия и калия (см. приложение Б). Перед применением соли необходимо дополнительно высушить. Условия подготовки реактивов для приготовления растворов приведены в приложении Б.

5.1.3 Дозаторы пипеточные переменного объема с погрешностью дозирования не более ±2,5% по ГОСТ 28311.

5.1.4 Кондуктометр, позволяющий проводить измерение электропроводности проб воды в диапазоне от 0,1 мкСм/см до 200 мСм/см.

5.1.5 Хроматограф жидкостной ионный, оснащенный хроматографическими колонками: аналитической и защитной, подавителем фоновой электропроводности, кондуктометрическим детектором, автосамплером и компьютером со специальным программным обеспечением для обработки хроматограмм.

5.1.6 Баня ультразвуковая любого типа.

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

5.1.8 Поршень для установки фильтрующих крышек виал.

5.1.9 Установка фильтровальная стеклянная для вакуумного фильтрования с колбой вместимостью 1000 $см^3$.

5.1.10 Холодильник бытовой любой модели, обеспечивающий хранение проб и растворов при температуре (2 – 10) °С.

5.1.11 Шкаф сушильный любой модели с температурным режимом (100 – 200) °С.

5.1.12 Колбы мерные вместимостью 50; 100; 500 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

5.1.13 Пипетки градуированные вместимостью 1; 2; 5; 10 и 25 $см^3$ по ГОСТ 29227, 2 класс точности.

5.1.14 Пипетки с одной отметкой вместимостью 0,5; 1; 2; 5 и 10 $см^3$ по ГОСТ 29169, 2 класс точности.

5.1.15 Пробирки градуированные вместимостью 25 $см^3$ по ГОСТ 1770.

5.1.16 Виалы полиэтиленовые с фильтрующими крышками.

5.1.17 Резервуары полиэтиленовые с плотно закрывающимися крышками для элюента и дистиллированной воды.

5.1.18 Стаканы химические вместимостью 50 $см^3$ по ГОСТ 25336.

5.1.19 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336.

5.1.20 Флаконы полиэтиленовые или стеклянные для хранения проб.

5.1.21 Шприцы одноразовые вместимостью 10 $см^3$.

5.1.22 Эксикатор по ГОСТ 25336.

Примечание – Допускается использование других средств измерения, вспомогательного оборудования, лабораторной посуды, в том числе импортных, с метрологическими и техническими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных.

5.2 Реактивы и материалы

5.2.1 Вода для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501, 2-ой степени чистоты, с удельной электропроводностью не более 1 мкСм/см (далее – вода дистиллированная).

5.2.2 Воздух сжатый по ТУ 6-21.

5.2.3 Натрий двууглекислый (натрия гидрокарбонат) с содержанием основного вещества не менее 99,5 %, например, производства фирмы Merck.

5.2.4 Натрий углекислый безводный (натрия карбонат) с содержанием основного вещества не менее 99,5%, например, производства фирмы Merck.

5.2.5 Силикагель технический по ГОСТ 3956 для заполнения эксикаторов.

5.2.6 Картриджи предварительной очистки пробы от органических загрязнений, например, OnGuard-P или OnGuard-RP (фирма DIONEX, США).

5.2.7 Насадки фильтрующие к шприцам с размером пор 0,45 мкм для фильтрования пробы, например, марки MILLEX-HA (фирма Millipore).

5.2.8 Фильтры мембранные диаметром 47,5 мм с размером пор 0,45 мкм для фильтрования элюента, производства фирмы Millipore .

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 анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

6.2 При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019.

6.3 Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

6.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений допускаются лица, имеющие высшее образование химического профиля, владеющие техникой хроматографического анализа и изучившие правила эксплуатации используемого оборудования.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

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

9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

9.1 Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ 31861. Пробы снега отбирают в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и переводят в талую воду при комнатной температуре.

9.2 Пробы отбирают в пластиковые или стеклянные флаконы вместимостью не менее 100 $см^3$. При определении в пробе йодид-ионов и бромид-ионов необходимо защищать пробу от попадания прямых солнечных лучей или отбирать пробу во флакон из темного стекла. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 100 $см^3$.

9.3 Отобранную пробу анализируют в течение суток. Если такой возможности нет, то пробу фильтруют через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм. При определении в одной пробе всех анализируемых по данной методике анионов ее можно хранить после фильтрования не более суток при температуре (2 – 10) °С. При анализе отдельных анионов рекомендованы следующие условия хранения пробы:

бромид-ионы — не более 3 суток при температуре (2 – 10) °С в защищенном от света месте;

йодид-ионы — не более суток при температуре (2 – 10) °С в защищенном от света месте;

нитрат-ионы — не более 3 суток при температуре (2 – 10) °С;

сульфат-ионы — не более 7 суток при температуре (2 – 10) °С;

хлорид-ионы — не более 30 суток при температуре окружающей среды.

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Подготовка оборудования и условия проведения анализа

Ионный хроматограф и автосамплер готовят к работе в соответствии с руководством (инструкциями) по эксплуатации.

Оптимальные условия анализа подбираются индивидуально для конкретной хроматографической системы.

Рекомендуемые условия анализа с использованием ионного хроматографа ISC-1100 с автосамплером AS-DV (фирма Dionex):

- аналитическая (разделительная) колонка AS4A-SC
- предварительная (защитная) колонка AG4A-SC
- подавитель фоновой электропроводности, модель ASRS 300

- скорость потока элюента (2,0 ± 0,2) $см^3$/мин
- объем вводимой пробы 25 мкл.

10.2 Подготовка хроматографической колонки

Подготовку к работе новых хроматографических колонок (аналитической и/или предварительной) проводят в соответствии с рекомендациями производителя. Перед выполнением серии анализов в качестве первой пробы анализируют дистиллированную воду (холостая проба). Это позволяет определить готовность хроматографической системы к анализу.

10.3 Приготовление элюента

Элюенты применяют в соответствии с рекомендациями фирмы-изготовителя колонок. В зависимости от типа разделительной колонки готовят соответствующий элюент.

Например, для хроматографической колонки IonPac AS4A-SC применяют рабочий элюент следующего состава – 1,7 ммоль/$дм^3$ гидрокарбоната натрия ($NaHCO_3$) и 1,8 ммоль/$дм^3$ карбоната натрия (Na_2CO_3).

Основной раствор элюента готовят в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$, наполовину заполненной дистиллированной водой, путем растворения при перемешивании навески (14,280 ± 0,010) г гидрокарбонатата натрия ($NaHCO_3$) и навески (19,080 ± 0,010) г карбоната натрия (Na_2CO_3).

После приготовления элюент дегазируют в ультразвуковой бане около 15 минут. Срок хранения раствора – 6 месяцев при температуре (2 – 10) °С в емкости из полимерного материала.

Рабочий раствор элюента готовят путем разведения основного раствора в 100 раз дистиллированной водой. Раствор фильтруют через мембранный фильтр (размер пор 0,45 мкм) на вакуумной фильтровальной установке и используют свежеприготовленным.

10.4 Приготовление градуировочных растворов

Рабочие градуировочные растворы анионов готовят из СО путем соответствующего разведения дистиллированной водой. Рабочие градуировочные растворы с концентрациями индивидуальных анионов (10 – 200) мг/$дм^3$ стабильны в течение 1 месяца при температуре (2 – 10) °С.

Шкалу смешанных градуировочных растворов готовят непосредственно перед использованием. Для этого в пять мерных колб вместимостью 100 $см^3$ последовательно вносят указанные в таблице 3 количества соответствующих рабочих градуировочных растворов и доводят до метки рабочим раствором элюента.

Таблица 3 – Приготовление шкалы градуировочных растворов

Показатель	Градуировочные растворы *в мерной колбе вместимостью 100 см³*				
Номер градуировочного раствора	**I**	**II**	**III**	**IV**	**V**
Концентрация хлорид-ионов, мг/дм³	*1,0*	*5,0*	*10*	*20*	*30*
Объем рабочего раствора, см³/ Концентрация рабочего раствора, мг/дм³	10/10	5/100	10/100	10/200	15/200
Концентрация бромид-ионов, мг/дм³	*0,05*	*0,1*	*0,5*	*1,0*	*2,0*
Объем рабочего раствора, см³/ Концентрация рабочего раствора, мг/дм³	0,5/10	1/10	5/10	1/100	2/100
Концентрация нитрат-ионов, мг/дм³	*0,1*	*1,0*	*5,0*	*10*	*15*
Объем рабочего раствора, см³/ Концентрация рабочего раствора, мг/дм³	1/10	1/100	5/100	10/100	15/100
Концентрация сульфат-ионов, мг/дм³	*1,0*	*5,0*	*10*	*20*	*30*
Объем рабочего раствора, см³/ Концентрация рабочего раствора, мг/дм³	10/10	5/100	10/100	10/200	15/200
Концентрация йодид-ионов, мг/дм³	*0,3*	*0,5*	*1,0*	*1,5*	*2,0*
Объем рабочего раствора, см³/ Концентрация рабочего раствора, мг/дм³	3/10	5/10	1/100	1,5/100	2/100

Сроки хранения смешанных растворов анионов, используемых для проверки стабильности градуировочной характеристики – 1 месяц при температуре (2 – 10) °С.

Примечание – Допускается готовить смешанные градуировочные растворы II, III, IV с концентрациями анионов, отличающимися от указанных в таблице 3, при условии, что концентрации градуировочных растворов равномерно распределены во всем диапазоне градуировки.

10.5 Установление градуировочной характеристики

Градуировку прибора проводят в условиях, указанных в п. 10.1.

Выполняют хроматографический анализ каждого из пяти градуировочных растворов и устанавливают времена удерживания анализируемых анионов, которые используют в дальнейшем для идентификации анионов в исследуемых пробах воды. Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площадей пика конкретного аниона от массовой концентрации этого аниона в градуировочных растворах, устанавливают, используя программное обеспечение по обработке хроматографических данных к прибору. Градуировочную характеристику признают удовлетворительной, если абсолютное значение коэффициента корреляции не менее 0,98. При меньшем значении коэффициента

корреляции градуировку хроматографа повторяют.

Градуировка хроматографа проводится не реже 1 раза в 3 месяца, а также при замене аналитической колонки, смене партии основных реактивов, после ремонта хроматографа.

10.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят по одной из точек градуировочной шкалы для каждого аниона перед проведением серии измерений и через каждые 15 – 20 проб.

Градуировочную характеристику считают стабильной, если измеренное значение концентрации любого из анионов в градуировочном растворе отличается от аттестованного значения не более чем на 0,8δ (δ – показатель точности, приведенный в таблице 2). Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется, необходимо выполнить повторное измерение для этого раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность. Если градуировочная зависимость нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием того же или других градуировочных растворов, предусмотренных методикой. При повторном превышении указанного норматива заново проводят градуировку хроматографической системы.

В случае обнаружения при контроле стабильности градуировочной характеристики отклонения времени удерживания от ранее установленного более чем на 10 % для любого из анализируемых анионов, проводят корректировку времени удерживания.

10.7 Подготовка картриджей (для устранения органических примесей)

Картриджи предварительной очистки пробы подготавливают в соответствии с рекомендациями производителя. Перед использованием их активируют путем пропускания 5 $см^3$ дистиллированной воды и 3 $см^3$ анализируемой пробы.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Подготовка оборудования

Хроматограф и автосамплер выводят на режим в соответствии с руководством (инструкциями) по эксплуатации.

11.2 Подготовка пробы

Содержание хлорид-ионов, сульфат-ионов, нитрат-ионов, йодид-ионов и бромид-ионов в сточных водах может значительно варьироваться, что не позволяет определять все вышеперечисленные анионы с помощью однократного ввода пробы в хроматограф. Для правильной организации проведения анализа анионов в сточной воде их следует подразделить на две группы: 1 группа –

нитрат-ионы, сульфат-ионы и хлорид-ионы (содержатся, как правило, в макроколичествах); 2 группа – бромид-ионы, йодид-ионы (содержатся, как правило, в микроколичествах).

Для предотвращения быстрого выхода из строя хроматографической колонки и для проведения хроматографирования пробы в установленном диапазоне измеряемых концентраций все пробы сточных вод предварительно разбавляют элюентом. Разбавление элюентом также предотвращает образование отрицательного пика (водного провала) рядом с хлоридным, который приводит к искажению результатов определения содержания хлорид-иона.

Для определения кратности разбавления перед началом анализа измеряют удельную электропроводность пробы. При определении анионов 1 группы пробу разбавляют рабочим раствором элюента таким образом, чтобы значение электропроводности составляло (100 – 150) мкСм/см.

Если в этих же пробах требуется определить бромид-ионы и йодид-ионы (анионы 2 группы), готовят вторую порцию пробы путем разбавления ее рабочим раствором элюента не более чем в 2,5 раза. В случаях, когда требуется большее разбавление пробы, определение бромид-ионов и йодид-ионов на уровне нижней точки диапазона измеряемых концентраций невозможно.

Если проба окрашена или содержит органические примеси, мешающие определению анионов (в этом случае на хроматограмме появляются неидентифицированные пики), ее после разбавления пропускают через предварительно подготовленные картриджи, например, OnGuard-P или OnGuard-RP.

11.3 Выполнение измерений

Разбавленную пробу осторожно фильтруют в виалу через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм, отбрасывая первую порцию фильтрата объемом приблизительно (2 – 3) $см^3$. Заполненную виалу закрывают фильтрующей крышкой и осторожно углубляют ее поршнем для фильтрующих крышек. Виалу проверяют на отсутствие пузырьков воздуха легким постукиванием по ней. Заполненные виалы с образцами проб устанавливают в автосамплер.

Проводят хроматографический анализ при условиях, приведенных в п. 10.1. На полученной хроматограмме анионы идентифицируют по временам удерживания.

Если измеренная концентрация анализируемого аниона превышает верхнюю границу градуировочного графика, то проводят повторное измерение с другим разбавлением пробы воды. При вычислении результатов необходимо учесть степень разбавления пробы.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию анионов в анализируемой пробе рассчитывают с помощью программы для сбора и обработки хроматографических данных с учетом коэффициента разбавления пробы воды.

Коэффициент разбавления (К) рассчитывают по формуле

$$K = \frac{V_к}{V},$$

где

V – объем пробы, взятый для анализа, $см^3$;

$V_к$ – объем колбы, в которой проводили разбавление, $см^3$.

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений содержания анионов в протоколе анализа, как правило, представляют в виде:

$$X \pm \Delta;\ мг/дм^3 \qquad (P = 0,95),$$

Δ – погрешность результата измерения, которую рассчитывают по формуле

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

где δ – значение показателя точности по таблице 2, %.

Результаты измерений округляют с точностью до:

при массовой концентрации анионов

от 0,05 до 0,1 $мг/дм^3$	– 0,001 $мг/дм^3$
от 0,1 до 10 $мг/дм^3$	– 0,01 $мг/дм^3$
от 10 до 100 $мг/дм^3$	– 0,1 $мг/дм^3$
от 100 до 1000 $мг/дм^3$	– 1 $мг/дм^3$
от 1000 $мг/дм^3$	– 10 $мг/дм^3$

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 переделов повторяемости (r) приведены в таблице 4.

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 4.

Таблица 4 – 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, %
Бромид-ионы		
от 0,05 до 0,1 вкл.	31	45
св. 0,1 до 0,5 вкл.	31	42
св. 0,5 до 5 вкл.	17	22
св. 5 до 500 вкл.	8	11
Йодид-ионы		
от 0,3 до 3 вкл.	17	22
св. 3 до 50 вкл.	14	17
Нитрат-ионы		
от 0,1 до 3 вкл.	17	20
св. 3 до 10 вкл.	8	11
св. 10 до 500 вкл.	8	8
Сульфат-ионы		
от 1 до 1000 вкл.	8	11
Хлорид-ионы		
от 1 до 10000 вкл.	8	11

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 СО состава водного раствора аниона и дистиллированной воды. Периодичность контроля 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 процедуры анализа рекомендуется проводить с использованием метода разбавления рабочих проб, путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры ($К_к$) с нормативом контроля (К).

Результат контрольной процедуры $К_к$ (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$К_к = |\eta_1 \cdot X_1 - \eta_2 \cdot X_2|,$$

где

X_1; X_2– результаты контрольных измерений массовых концентраций аниона в рабочей пробе после первого и второго разбавления соответственно, мг/дм^3;

η_1; η_2 – коэффициенты разбавлений рабочей пробы.

Норматив контроля К (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\eta_1^2 \cdot \Delta_{лх_1}^2 + \eta_2^2 \cdot \Delta_{лх_2}^2},$$

где

$\Delta_{лх1}$; $\Delta_{лх2}$ – характеристики погрешностей результатов анализов аниона в рабочей пробе после разбавлений, установленные 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.

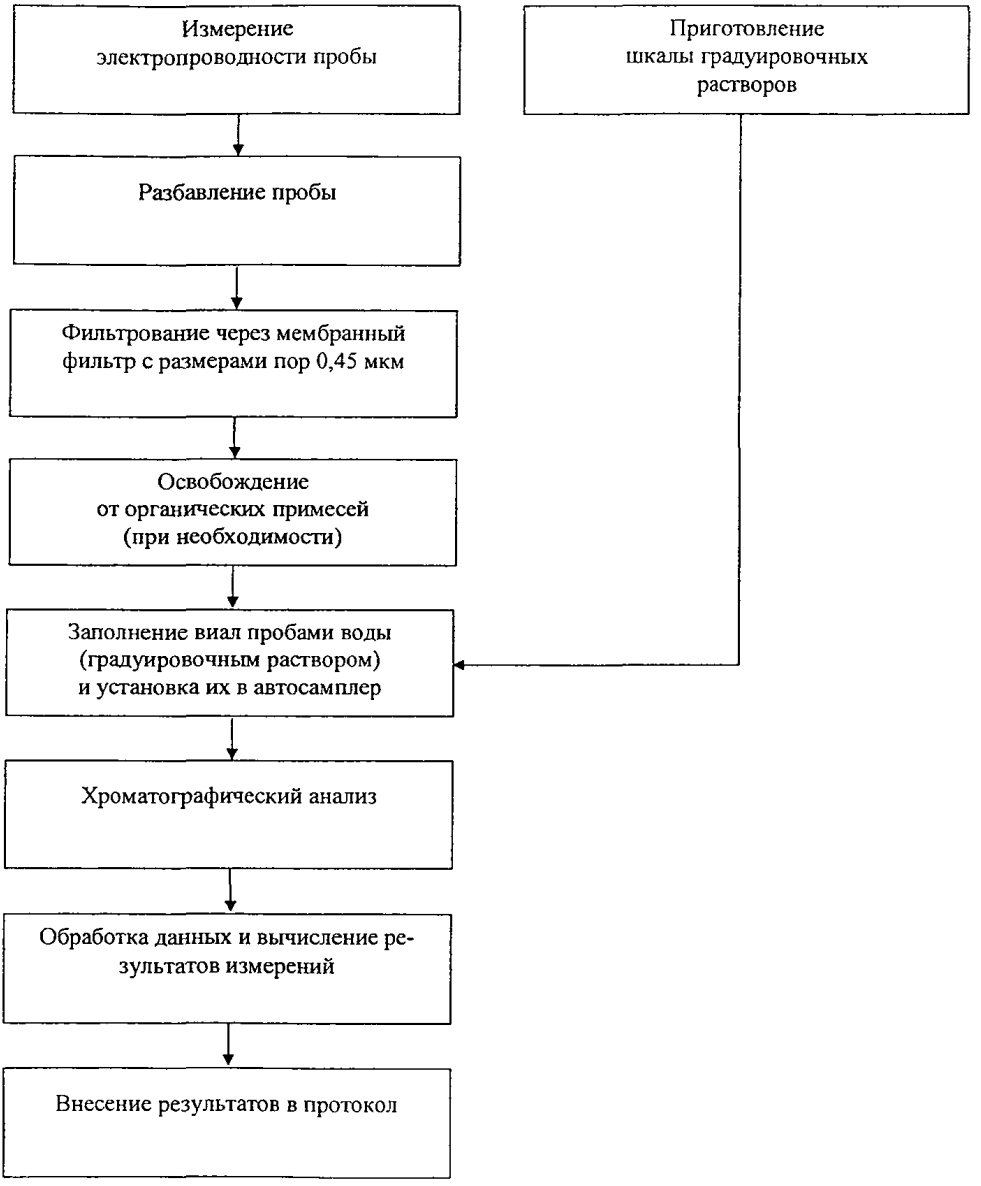
Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K.$$

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Блок-схема проведения анализа



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Условия подготовки реактивов для приготовления растворов с массовой концентрацией анионов 1000 мг/дм^3

Предварительная подготовка сушкой				
Анион	Используемая соль	Продолжительность, ч	Температура, °С	Навеска, г
Хлорид-ион	NaCl	2	(105 ± 2)	(1,6484 ± 0,0001)
Йодид-ион	KI	1	(105 ± 2)	(1,3081 ± 0,0001)
Бромид-ион	KBr	6	(105 ± 2)	(1,4892 ± 0,0001)
Нитрат-ион	$NaNO_3$	24	(105 ± 2)	(1,3707 ± 0,0001)
Сульфат-ион	Na_2SO_4	1	(105 ± 2)	(1,4790 ± 0,0001)
После сушки охладить в эксикаторе				

Примечание – Растворы анионов с массовой концентрацией 1000 мг/дм^3 готовят путем растворения приведенных навесок в мерных колбах вместимостью 1000 см^3 в дистиллированной воде.

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.

Заместитель директора ФБУ «ФЦАО»  А.Б.Сучков

Регистрационный код МВИ в Федеральном реестре: ФР.1.31.2015.19280

Разработчик:

ЗАО «РОСА»
Адрес:119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 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 № 005/01.00301-2010/2014
об аттестации методики измерений массовой концентрации анионов (хлорид-, сульфат-, нитрат-, бромид- и йодид-ионов) в сточных водах методом ионной хроматографии на 1 листе

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

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, %
Бромид-ионы			
от 0,05 до 0,1 вкл.	11	16	37
св. 0,1 до 0,5 вкл.	11	15	35
св. 0,5 до 5 вкл.	6	8	20
св. 5 до 500 вкл.	3	4	10
Йодид-ионы			
от 0,3 до 3 вкл.	6	8	20
св. 3 до 50 вкл.	5	6	15
Нитрат-ионы			
от 0,1 до 3 вкл.	6	7	17
св. 3 до 10 вкл	3	4	10
св. 10 до 500 вкл.	3	3	8
Сульфат-ионы			
от 1 до 1000 вкл.	3	4	10
Хлорид-ионы			
от 1 до 10000 вкл.	3	4	10

Примечание – Показатель точности измерений соответствует расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2

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

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, %
Бромид-ионы		
от 0,05 до 0,1 вкл.	31	45
св. 0,1 до 0,5 вкл.	31	42
св. 0,5 до 5 вкл.	17	22
св. 5 до 500 вкл.	8	11
Йодид-ионы		
от 0,3 до 3 вкл.	17	22
св. 3 до 50 вкл.	14	17
Нитрат-ионы		
от 0,1 до 3 вкл.	17	20
св. 3 до 10 вкл.	8	11
св. 10 до 500 вкл.	8	8
Сульфат-ионы		
от 1 до 1000 вкл.	8	11
Хлорид-ионы		
от 1 до 10000 вкл.	8	11

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

117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 39А, тел.: (495) 943-29-44, gost.e-ecolog.ru

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

№ 005/01.00301-2010/2014

Методика измерений массовой концентрации анионов (хлорид-, сульфат-, нитрат-, бромид- и йодид-ионов) в сточных водах методом ионной хроматографии,

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

предназначенная для измерений показателей состава сточных вод,

регламентированная в документе ПНД Ф 14.1.175-2000 «Методика определения содержания анионов (хлорид-, сульфат-, нитрат-, бромид- и йодид-ионов) в сточных водах методом ионной хроматографии», издание 2014 г., на 15 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: 25.11.2014

МП

117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 9, стр. 1, тел.: (495) 943-29-44, gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № С5-05-09/002 ФНС РФ) тел. 648-6068, 608-7617, г. Москва, 2009 год