ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А.А.Соловьянов
2000 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ АНИОНОВ (ХЛОРИДОВ, СУЛЬФАТОВ, НИТРАТОВ, БРОМИДОВ И ЙОДИДОВ) В СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ПНД Ф 14.1.175 -2000

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2000 г.
(издание 2007 г.)

gost.e-ecolog.ru

Методические рекомендации рассмотрены и одобрены Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и Главным метрологом Госкомэкологии России

Главный метролог
Госкомэкологии России К.И. Машкович

Начальник ГУАК Г.М. Цветков

Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру: ФР.1.31.2001.00339

Разработчик:

Аналитический центр ЗАО «РОСА»
Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7
Телефон: (495) 502-44-22
Телефон/факс: (495) 439 52 13
Электронный адрес: gost.e-ecolog.ru
Адрес сайта: gost.e-ecolog.ru

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику определения массовых концентраций анионов - хлоридов, сульфатов, нитратов, бромидов и йодидов в сточных водах методом ионной хроматографии.

Диапазоны измеряемых концентраций анионов приведены в Таблице 1.

Блок-схема анализа приведена в Приложении 1.

Таблица 1

Диапазоны измеряемых концентраций анионов в сточных водах

Показатель	Диапазон измеряемых концентраций, мг/дм^3	Диапазон концентраций, требующий разбавления, мг/дм^3
Бромиды	0,05 – 500	2,0 – 500
Йодиды	0,3 – 50	2,0 – 50
Нитраты	0,1 – 500	15 – 500
Сульфаты	1,0 – 1000	30 – 1000
Хлориды	1,0 – 10000	30 – 10000

Определению бромидов и йодидов мешают хлориды в концентрации более 200 мг/дм^3 и сульфаты в концентрации более 300 мг/дм^3. Мешающее влияние можно устранить разбавлением пробы элюентом, но эта процедура приведет к увеличению предела определения указанных анионов в пробе.

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.

Для предотвращения изменения концентрации нитратов и сульфатов в результате жизнедеятельности микроорганизмов, а также за счет окисления нитритов и сульфитов, анализируемую пробу сточной воды сразу же после поступления в лабораторию фильтруют через мембранный фильтр, охлаждают и хранят при температуре 2 – 6°С.

1. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2

Значения показателей точности, правильности, воспроизводимости и повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\pm \sigma_r$, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\pm \sigma_R$, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm \delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm \delta$, %
Бромиды				
от 0,05 до 0,1 вкл	11	16	19	37
св 0 1 до 0,5 вкл	11	15	18	35
св 0,5 до 5,0 вкл	6	8	12	20
св 5 до 500 вкл	3	4	6	10
Йодиды				
от 0,3 до 3,0 вкл	6	8	12	20
св 3,0 до 50 вкл	5	6	9	15
Нитраты				
от 0,1 до 3,0 вкл	6	7	10	17
св 3,0 до 10,0 вкл	3	4	6	10
св 10 до 500 вкл	3	3	5	8
Сульфаты				
от 1 до 1000 вкл	3	4	6	10
Хлориды				
от 1 до 10000 вкл	3	4	6	10

2. ПРИНЦИП МЕТОДА

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

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений

- Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 1000 г и ценой деления 0,1 г.
- Весы аналитические по ГОСТ 24104, с наибольшим пределом взвешивания 210 г и ценой деления 0,0001 г.
- Государственные стандартные образцы с аттестованным содержанием хлоридов, нитратов, сульфатов, бромидов и йодидов в диапазоне концентраций от 0,1 до 10 г/дм^3 с погрешностью не более 1%.

Примечание: В случае использования солей натрия и калия для приготовления градуировочных растворов необходимо перед применением их дополнительно высушить. Условия подготовки реактивов для приготовления градуировочных растворов приведены в Приложении 2.

- Колбы мерные вместимостью 50, 100, 500, 1000 см^3 по ГОСТ 1770.
- Кондуктометр, позволяющий проводить измерение электропроводности проб в диапазоне от 0,1 мкСм/см до 200 мСм/см.
- Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10, 20, 25 см^3 по ГОСТ 29227.
- Пробирки градуированные вместимостью 25 см^3 по ГОСТ 1770.
- Хроматограф ионный DX-100, DX-120, DX-500 (фирма DIONEX, США) или любой другой, состоящий из следующих элементов:

  - колонка аналитическая IonPac AS4A-SC (4x250 мм) с предколонкой IonPac AG4A- SC (4x50 мм), или IonPac AS12A (4x200 мм) с предколонкой IonPac AG12A (4x50 мм), или IonPac AS9-SC (4x250 мм) с предколонкой IonPac AG9-SC (4x50 мм) (производства фирмы DIONEX).

  - анионный подавитель фоновой электропроводности элюента (супрессор), например ASRS-ULTRA (4 мм);

  - детектор коидуктометрический с проточной ячейкой;

  - насос с низкой пульсацией, обеспечивающий объёмную скорость подачи в диапазоне 0,5 – 4 см^3/мин;

  - петля-дозатор объёмом 0,025 см^3.

Допускается использование других средств измерения, метрологические характеристики которых не хуже, чем вышеуказанные.

3.2. Вспомогательные устройства

- Автосамплер для автоматической загрузки образца в петлю-дозатор, например, AS-40 (фирма DIONEX, США).
- Баня ультразвуковая любого типа.
- Виалы полиэтиленовые с фильтрующими крышками.
- Дистиллятор или установка любого типа для получения дистиллированной воды по ГОСТ 6709 или деминерализованной воды степени чистоты 2 по ГОСТ Р 52501.
- Картриджи предварительной очистки пробы от органических загрязнений, например, OnGuard-P или OnGuard-RP (фирма DIONEX).
- Насадки фильтрующие к шприцам с диаметром пор 0,45 мкм, например, марки MILLEX-HA (фирма Millipore), для фильтрования пробы.
- Персональный компьютер с программой для сбора и обработки хроматографических данных.
- Полиэтиленовые емкости или емкости из стекла для хранения проб вместимостью 100 – 500 $см^3$.
- Поршень для установки фильтрующих крышек виал.
- Резервуары полиэтиленовые с плотно закрывающимися крышками для элюента и дистиллированной воды.
- Стаканы вместимостью 50 $см^3$ по ГОСТ 25336.
- Фильтровальная стеклянная установка для вакуумного фильтрования с колбой вместимостью 1000 $см^3$.
- Фильтры мембранные диаметром 47,5 мм с диаметром пор 0,45 мкм (ANALYPORE или MILLIPORE) для фильтрования элюента.
- Холодильник бытовой любого типа, обеспечивающий хранение проб и растворов при температуре 2 – 6 °С.
- Шприцы одноразовые медицинские вместимостью 10 $см^3$.

3.3. Материалы и реактивы

- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или деминерализованная по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты) с удельной электропроводностью не более 1 мкСм/см.
- Воздух сжатый по ТУ 6-21.

- Натрий двууглекислый (натрия гидрокарбонат) производства фирмы Merck с содержанием основного вещества не менее 99,5 %.
- Натрий углекислый безводный (натрия карбонат) производства фирмы Merck с содержанием основного вещества не менее 99,95%.

Допускается использование реактивов более высокой квалификации.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

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

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

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

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

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющей техникой хроматографического анализа и изучивший правила эксплуатации используемого оборудования.

6. УСЛОВИЯ 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,
частота переменного тока	(50 ± 1) Гц,
напряжение в сети	(220 ± 22) В

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

7.1. Пробы отбирают в полиэтиленовые или стеклянные флаконы. При определении в пробе йодидов необходимо защищать пробу от попадания прямых солнечных лучей или отбирать пробу во флакон из темного стекла.

Отбираемый объем пробы должен быть не менее 0,1 дм^3.

7.2. Отобранную пробу анализируют в течение суток. Если такой возможности нет, то пробу фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. При определении в одной пробе комплекса анионов ее можно хранить после фильтрования не более суток при температуре 2 – 6° С. При анализе отдельных анионов рекомендованы следующие условия хранения пробы:

бромиды — не более 3 суток при температуре 2 – 6°С в защищенном от света месте;

йодиды — не более суток при температуре 2 – 6°С в защищенном от света месте;

нитраты — не более 3 суток при температуре 2 – 6°С;

сульфаты — не более 7 суток при температуре 2 – 6°С;

хлориды — не более 30 суток при комнатной температуре.

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

- место, время и дата отбора;
- определяемый показатель;
- шифр пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка аппаратуры

Ионный хроматограф и автосамплер готовят к работе в соответствии с соответствующими инструкциями по эксплуатации.

Хроматограф выводят на режим при следующих условиях:

Скорость подачи элюента	2 ± 0,2 см^3/мин
Чувствительность детектора	не более 100 мкСм/см
Давление сжатого воздуха в резервуаре, заполненном элюентом	0,03 – 0,11 мПа (5 – 15 psi).

8.2. Подготовка хроматографической колонки

При установке новой колонки (аналитической или предколонки) ее предварительно промывают элюентом не менее 2 часов до установления стабильной базовой линии. Перед выполнением серии анализов в качестве первой пробы анализируют дистиллированную воду (холостая проба). Этот ввод позволяет определить готовность системы к анализу.

8.3. Приготовление элюента

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

8.3.1. Приготовление элюента для хроматографической колонки IonPac AS4A-SC

Основной раствор элюента готовят в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ путем растворения в 700 $см^3$ дистиллированной воды 14,280 г $NaHCO_3$ и 19,080 г Na_2CO_3 с последующим доведением до метки и перемешиванием. Срок хранения раствора 6 месяцев при температуре 2 – 6°С.

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

8.3.2. Приготовление элюента для хроматографической колонки IonPac AS9-SC

Основной раствор элюента готовят в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ растворением в 700 $см^3$ дистиллированной воды 21,978 г Na_2CO_3 и 6,301 г $NaHCO_3$ с последующим доведением до метки и перемешиванием. Срок хранения раствора 6 месяцев при температуре 2 – 5°С.

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

8.3.3. Приготовление элюента для хроматографической колонки IonPac AS12A

Приготовление 0,5 моль/дм^3 раствора Na_2CO_3 в колбе на 500 см^3. Навеску 26,49 г натрия углекислого растворяют в 400 см^3 дистиллированной воды. Объём раствора доводят до метки дистиллированной водой.

Приготовление 0,5 моль/дм^3 раствора $NaHCO_3$ в колбе на 500 см^3 . Навеску 21,00 г натрия двууглекислого растворяют в 400 см^3 дистиллированной воды. Объём раствора доводят до метки дистиллированной водой.

Рабочий раствор элюента готовят в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 путем разведения 5,4 см^3 раствора 0,5 моль/дм^3 $NaHCO_3$ и 0,6 см^3 раствора 0,5 моль/дм^3 $NaHCO_3$ в дистиллированной воде. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. Раствор фильтруют через мембранный фильтр (диаметр пор 0,45 мкм) и используют свежеприготовленным.

8.4. Дегазирование элюента

После приготовления основной раствор элюента помещают в ультразвуковую баню на 15 минут.

8.5. Приготовление градуировочных растворов

В качестве основных градуировочных растворов используют государственные стандартные образцы с аттестованным содержанием хлоридов, бромидов, нитратов, сульфатов и йодидов.

Рабочие градуировочные растворы анионов готовят из ГСО путем соответствующего разведения дистиллированной водой. Рабочие градуировочные растворы стабильны в течение 1 месяца при температуре 2 – 6°С.

8.6. Приготовление шкалы градуировочных растворов

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				
Номер градуировочного раствора	**I**	**II**	**III**	**IV**	**V**
*Концентрация **хлоридов**, мг/дм^3*	*1,0*	*5,0*	*10*	*20*	*30*
Объем рабочего раствора, см^3/ Концентрация рабочего раствора, мг/дм^3	10/10	5/100	10/100	20/100	30/100
*Концентрация **бромидов**, мг/дм^3*	*0,05*	*0,1*	*0,5*	*1,0*	*2,0*
Объем рабочего раствора, см^3/ Концентрация рабочего раствора, мг/дм^3	0,5/10	1/10	5/10	1/100	2/100
*Концентрация **нитратов**, мг/дм^3*	*0,1*	*1,0*	*5,0*	*10*	*15*
Объем рабочего раствора, см^3/ Концентрация рабочего раствора, мг/дм^3	1/10	1/100	5/100	10/100	15/100
*Концентрация **сульфатов**, мг/дм^3*	*1,0*	*5,0*	*10*	*20*	*30*
Объем рабочего раствора, см^3/ Концентрация рабочего раствора, мг/дм^3	10/10	5/100	10/100	20/100	30/100
*Концентрация **йодидов**, мг/дм3*	*0,3*	*0,5*	*1,0*	*1,5*	*2,0*
Объем рабочего раствора, см^3/ Концентрация рабочего раствора, мг/дм^3	3/10	5/10	1/100	1,5/100	2/100

Сроки хранения смешанных растворов анионов, используемых для проверки стабильности градуировочной характеристики, с концентрациями до 1 мг/дм^3 вкл. — 2 недели при температуре 2 – 6 °С, с концентрациями свыше 1 мг/дм^3 — 1 месяц при температуре 2 – 6 °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.*

8.7. Установление градуировочной характеристики

Градуировку прибора проводят в условиях указанных в п. 8.1.

Градуировку осуществляют по 5 градуировочным растворам с проведением 2 параллельных измерений для каждого раствора. Градуировочные характеристики устанавливаются с помощью программы для сбора и обработки хроматографических данных с использованием метода наи-

меньших квадратов.

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

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят по одной из точек диапазона измеряемых концентраций по каждому аниону перед проведением серии измерений и через каждые 10 – 15 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 табл. 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 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.

8.9. Подготовка картриджей (для устранения органических примесей)

Картриджи перед использованием активизируют путем пропускания 5 $см^3$ дистиллированной воды.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Подготовка аппаратуры

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

9.2. Подготовка пробы

Содержание хлоридов, сульфатов, нитратов, йодидов и бромидов в сточных водах может значительно варьировать, что не позволяет определять все вышеперечисленные анионы с помощью однократного ввода пробы в хроматограф. Для правильной организации проведения измерений

анионов в сточной воде их следует подразделить на две группы: 1 группа – нитраты, сульфаты и хлориды (содержатся, как правило, в макроколичествах); 2 группа – бромиды, йодиды (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 анализа 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 расчетное значение электропроводности составляло 100– 150 мкС/см.

Если в этих же пробах требуется определить бромиды и йодиды (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 бромидов и йодидов 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 OnGuard-P или OnGuard-RP.

9.3. Выполнение измерений

Разбавленную пробу осторожно фильтруют в виалу через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, отбрасывая первую порцию фильтрата (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 и хроматографируют в условиях, приведенных в п. 8.1. При вычислении результатов измерений необходимо учесть степень разбавления пробы.

На полученной хроматограмме анионы идентифицируют по временам удерживания.

10. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию анионов в анализируемой пробе рассчитывают с помощью программы для сбора и обработки хроматографических данных или рассчитывают по формуле в соответствии с установленной градуировочной характеристикой и с учетом разбавления пробы:

$$C = \frac{C_{ст} \times S_x \times V_к}{S_{ст} \times V}, \text{ где:}$$

C – концентрация определяемого аниона в пробе, мг/дм^3;

$C_{ст}$ – концентрация определяемого аниона в градуировочном растворе, мг/дм^3;

S_x – площадь пика определяемого аниона в пробе, мВ*с;

$S_{ст}$ – площадь пика определяемого аниона в градуировочном растворе, мВ*с;

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

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

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений в протоколе представляют в виде:

$$(X \pm \Delta), \text{ мг/дм}^3, P = 0,95,$$

где X – результат ихмерений, полученный в соответствии с настоящей методикой;

Δ – абсолютное значение показателя точности методики,

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

где δ – относительное значение показателя точности методики. Значение δ приведено в таблице 2.

Результаты измерений заносят в протокол анализа с точностью до:

при концентрации аниона	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 мг/дм^3	– 1 мг/дм^3

12. ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

За результат измерений $X_{ср}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq r\ (X_1 + X_2)/200, \qquad (1)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 4.

При невыполнении условия (1) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений, и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

12.2. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят с учетом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями, не должно превышать предела воспроизводимости (R). Значения R приведены в таблице 4.

Таблица 4

Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя параллельными результатами измерений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Бромиды		
от 0,05 до 0,1 вкл.	30	45
св. 0,1 до 0,5 вкл.	30	42
св. 0,5 до 5,0 вкл.	17	22
св. 5 до 500 вкл.	8	11
Йодиды		
от 0,3 до 3,0 вкл.	17	22
св. 3,0 до 50 вкл.	14	17

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя параллельными результатами измерений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Нитраты		
от 0,1 до 3,0 вкл.	17	19
св. 3,0 до 10,0 вкл.	8	11
св. 10 до 500 вкл.	8	8
Сульфаты		
от 1 до 1000 вкл.	8	11
Хлориды		
от 1 до 10000 вкл.	8	11

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

13.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности погрешности и среднеквадратического отклонения повторяемости и внутрилабораторной прецизионности).

13.2. Контроль процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля.

Анализируют образец для контроля, приготовленный с использованием ГСО. Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = X - C$$

где X – результат анализа;

C – аттестованное значение аниона в образце для контроля.

Для оценки качества процедуры выполнения анализа рассчитывают норматив контроля К по формуле:

$$К = \pm \Delta_л,$$

где $\pm \Delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению ОК.

***Примечание**: На первом этапе допускается считать $\Delta_л = 0,84\ \Delta_л$, где Δ – пока-*

затель точности МВИ. Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot C$, где δ – показатель точности, приведенный в Таблице 2.

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \le |K|,$$

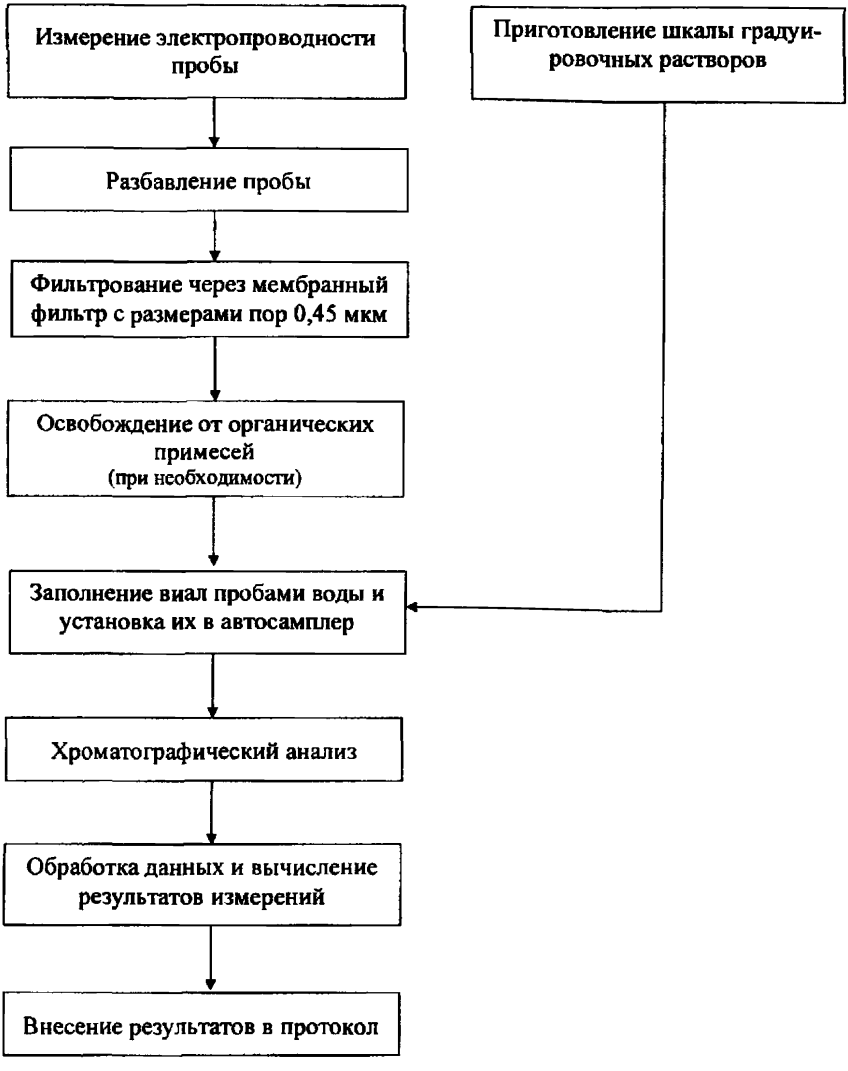
процедуру анализа признают удовлетворительной. Претензии к качеству процесса измерений не предъявляют.

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

13.3. Процедуру контроля стабильности показателей качества результатов анализа (повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности) проводят в соответствии с порядком, установленным в лаборатории.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Блок-схема анализа анионов в сточных водах



ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Условия подготовки реактивов для приготовления градуировочных растворов

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

1218

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.11.47 / 2007

Методика выполнения измерений массовых концентраций анионов в сточных водах
наименование измеряемой величины; объекта
методом ионной хроматографии,
и метода измерений
разработанная Аналитическим центром контроля качества воды ЗАО "РОСА",
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 2 листах

Зам.директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав.лабораторией Г.И.Терентьев

Дата выдачи: 18.07.2007г.

Срок действия: –

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская,4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru

Приложение к свидетельству № 223.1.01.11.47 / 2007
об аттестации методики выполнения измерений
массовых концентраций анионов в сточных водах методом ионной хроматографии

1. Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Наименование определяемого компонента, диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности[*] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
Бромид-ионы				
от 0.05 до 0.1 вкл.	11	16	19	37
св. 0.1 до 0.5 вкл.	11	15	18	35
св. 0.5 до 5 вкл.	6	8	12	20
св. 5 до 500 вкл.	3	4	6	10
Йодид-ионы				
от 0.3 до 3 вкл.	6	8	12	20
св. 3 до 50 вкл.	5	6	9	15
Нитрат-ионы				
от 0.1 до 3 вкл.	6	7	10	17
св. 3 до 10 вкл.	3	4	6	10
св. 10 до 500 вкл.	3	3	5	8
Сульфат-ионы				
От 1 до 1000 вкл.	3	4	6	10
Хлорид-ионы				
От 1 до 10000 вкл.	3	4	6	10

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

2. Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0.95

Наименование определяемого компонента, диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Бромид-ионы	
от 0.05 до 0.1 вкл.	45
св. 0.1 до 0.5 вкл.	42
св. 0.5 до 5 вкл.	22
св. 5 до 500 вкл.	11
Йодид-ионы	
от 0.3 до 3 вкл.	22
св. 3 до 50 вкл.	17
Нитрат-ионы	
от 0.1 до 3 вкл.	20
св. 3 до 10 вкл.	11
св. 10 до 500 вкл.	22
Сульфат-ионы	
От 1 до 1000 вкл.	11
Хлорид-ионы	
От 1 до 10000 вкл.	11

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Старший научный сотрудник
лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» Кочергина О.В. Кочергина

gost.e-ecolog.ru