ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

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



С.А. Хахалин

«16» ноября 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ БАРИЯ В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ, ПОДЗЕМНЫХ ПРЕСНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ХРОМАТОМ КАЛИЯ

ПНД Ф 14.1:2:3:4.264-2011

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2011 г.

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит ФБУ «ФЦАО».

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

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

Разработчик:

Филиал ФБУ «ЦЛАТИ по ДФО» - ЦЛАТИ по Приморскому краю
Адрес: 690091, г. Владивосток, Океанский пр., д. 13-А
Телефон: (4232) 30-81-71, факс: (4232) 22-95-78

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации бария в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах турбидиметрическим методом с хроматом калия.

Диапазон измерений от 0,1 до 6 мг/дм^3.

Если массовая концентрация бария превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы массовая концентрация соответствовала регламентированному диапазону.

Если массовая концентрация бария в пробе меньше 1 мг/дм^3, пробу необходимо концентрировать упариванием.

Кальций при содержании до 45 мг/дм^3 и стронций до 0,5 мг/дм^3 определению не мешают. Железо более 1 мг/дм^3 и алюминий предварительно отделяют уротропином (п.9.2).

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Диапазоны измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r(\delta)$, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R(\delta)$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
Питьевая вода			
От 0,1 до 0,5 включ.	11	16	30
Св. 0,5 до 6 включ.	8	11	21
Поверхностные, подземные пресные и сточные воды			
От 0,1 до 0,5 включ.	15	21	40
Св.0,5 до 3,7 включ.	13	18	35
Св.3,7 до 6 включ.	9	12	24

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

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики измерений в конкретной лаборатории.

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, посуду, материалы, реактивы и стандартные образцы.

3.1 Средства измерений

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр любого типа, позволяющий измерять оптическую плотность при λ=540 нм.
Кюветы с длиной поглощающего слоя 30 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.
Весы технические лабораторные по ГОСТ Р 53228-2008.

3.2 Посуда и материалы

Колбы мерные 2-50(1000)-2 по ГОСТ 1770-74
Пробирки мерные П-1-10-0,1 ХС по ГОСТ 1770-74.
Пипетки мерные с делениями 0,1 см 3,4(5)-2-1(2); 6(7)-1-5(10) по ГОСТ 29227-91.
Стаканы химические В-1-50 ТХС по ГОСТ 25336-82.
Воронки лабораторные В-75-110 ХС по ГОСТ 25336-82.
Фильтры обеззоленные по ТУ 6-09-1678-95.
Бутыли из боросиликатного стекла или полимерного материала с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500-1000 $см^3$ для отбора и хранения проб и реактивов.

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 стандартные образцы

Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.
Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117-78.
Аммоний хромовокислый по ГОСТ 3774-76.
Барий хлористый 2-водный по ГОСТ 4108-72.
Водорода пероксид (30% водный раствор) по ГОСТ 10929-76.
Гексаметилентетрамин (уротропин) по ТУ 6-09-09-353-74.
Калий хромовокислый по ГОСТ 4459-75
Кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61-75.
Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709- 72.
Государственные стандартные образцы (ГСО) состава раствора ионов бария с массовой концентрацией 1 мг/см^3. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации не более 1 % при P=0,95.

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

Турбидиметрический метод определения массовой концентрации ионов бария основан на малой растворимости хромата бария в нейтральной среде.

$$Ba^{2+} + K_2CrO_4 \rightarrow BaCrO_4 + 2K^+$$

Оптическую плотность раствора измеряют при λ=540 нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 30 мм. Интенсивность окраски прямо пропорциональна концентрации ионов бария.

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 соблюдается по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

5.3 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5.4 Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к приборам. Организация обучения работающих безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.004-90.

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 ОПЕРАТОРА

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического анализа, изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоколориметра и уложившегося в нормативы контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

Температура окружающего воздуха (20±5)°С.
Относительная влажность не более 80% при температуре 25°С.
Атмосферное давление (84-106) кПа.
Частота переменного тока (50±1) Гц.
Напряжение в сети (220±22)В.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: отбор и хранение проб, подготовка прибора, приготовление вспомогательных и градуировочных растворов, построение градуировочного графика, контроль стабильности градуировочной характеристики.

8.1 Отбор и хранение проб

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

8.1.2 Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором СМС, промывают водопроводной водой, азотной кислотой, разбавленной 1:1, водопроводной водой, а затем 3-4 раза дистиллированной водой.

Пробы воды отбирают в бутыли из боросиликатного стекла или полимерного материала, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 100 $см^3$.

8.1.3 Если проба анализируется в течение суток, то проба не консервируется. При невозможности проведения измерений в указанные сроки пробу консервируют добавлением 1 $см^3$ концентрированной азотной кислоты или соляной кислоты (pH пробы менее 2) на 100 $см^3$ пробы. Срок хранения 1 месяц.

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

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

цель анализа, предполагаемые загрязнители;
место, время отбора;
номер пробы;
объем пробы;
должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8.2 Подготовка прибора

Подготовку спектрофотометра и фотоколориметра к работе проводят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора.

8.3 Приготовление вспомогательных растворов

8.3.1 Приготовление 3М раствора аммония уксуснокислого

Помещают в стакан 231 г CH_3COONH_4, растворяют в дистиллированной воде, переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения 3 месяца.

8.3.2 Приготовление раствора аммония (калия) хромовокислого с массовой долей 10%

Помещают в стакан 10 г аммония или калия хромовокислого и растворяют в 90 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 3 месяца.

8.3.3 Приготовление раствора аммиака с массовой долей 10%

В мерную колбу на 50 $см^3$ вносят 20 $см^3$ концентрированного (25%) аммиака и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в полиэтиленовой емкости. Срок хранения 3 месяца.

8.3.4 Приготовление раствора соляной кислоты (1:1)

Раствор получают путем разбавления концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 $г/см^3$) дистиллированной водой в соотношении 1:1. Срок хранения раствора 6 месяцев.

8.3.5 Приготовление раствора перекиси водорода с массовой долей 10%

16,7 $см^3$ 30%-ной перекиси водорода помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения 3 месяца.

8.3.6 Приготовление раствора гексаметилентетрамина (уротропина) с массовой долей 10%

Помещают в стакан 10 г гексаметилентетрамина, растворяют в 90 $см^3$ воды.

8.4 Приготовление градуировочных растворов

8.4.1 Приготовление основного градуировочного раствора с массовой концентрацией ионов бария 1 $мг/см^3$

В качестве основного градуировочного раствора с массовой концентрацией 1 $мг/см^3$ используют ГСО состава бария или готовят градуировочный раствор из соли.

Навеску 1,7789 г хлорида бария 2-водного переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. 1 $см^3$ раствора содержит 1 мг ионов бария.

8.4.2 Приготовление рабочего градуировочного раствора с массовой концентрацией ионов бария 0,01 мг/см^3

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 помещают 10 см^3 основного стандартного раствора и доводят дистиллированной водой до метки. В 1 см^3 раствора содержится 0,01 мг бария.

Раствор используют свежеприготовленным.

8.5 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов бария от 1,0 до 6,0 мг/дм^3.

Условия анализа должны соответствовать п. 7.

Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 2. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5%.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

№ р-ра	Массовая концентрация ионов бария в градуировочных растворах, мг/дм^3	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора с концентрацией 0,01 мг/см^3, помещаемая в мерную пробирку 10 см^3, см^3
1	1,0	1,0
2	2,0	2,0
3	3,0	3,0
4	4,0	4,0
5	5,0	5,0
6	6,0	6,0

В мерные пробирки вместимостью 10 см^3 вносят образцы для градуировки, доводят до метки дистиллированной водой и добавляют реактивы по п.9.3. В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду, которую проводят через весь ход анализа.

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. Из оптической плотности

каждого градуировочного раствора вычитают оптическую плотность холостой пробы.

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс – содержание бария в мг/дм³.

8.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также после ремонта или поверки прибора, при использовании новой партии реактивов. 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:

$$| X - C | < 0{,}01 \cdot C \cdot 1{,}96 \sigma_{R_л} \qquad (1)$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации ионов бария в образце для градуировки, мг/дм³;

C – аттестованное значение массовой концентрации ионов бария в образце для градуировки, мг/дм³;

$\sigma_{R_л}$ – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_л} = 0{,}84 \sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 1.

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 нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Концентрирование

Концентрирование проводят, если ожидаемая массовая концентрация бария в пробе меньше 1 мг/дм^3.

В термостойкий стакан вносят 100 см^3 пробы, добавляют 2 капли соляной кислоты (п.8.3.4) (1:1), затем пробу упаривают на водяной бане или на электроплитке (с использованием рассеивателя тепла) до объема несколько меньше 10 см^3. После того, как проба остынет до комнатной температуры, её нейтрализуют 2 каплями концентрированного аммиака водного, затем пробу переносят в мерную пробирку, ополаскивая стакан дистиллированной водой, и доводят объем пробы до 10 см^3. Далее поступают по п.9.2 при наличии мешающих влияний. При отсутствии мешающих влияний приступают к выполнению измерений (п. 9.3).

9.2 Устранение мешающих влияний

Определению мешает железо в концентрациях более 1 мг/дм^3 и алюминий. В их присутствии проводят предварительную обработку пробы. Для этого в термостойкий стаканчик вместимостью 50 см^3 вносят 10 см^3 исследуемой воды, добавляют по каплям раствор аммиака (по п.8.3.3) до выпадения гидроксидов, которые затем растворяют несколькими каплями соляной кислоты (по п.8.3.4).

Если в пробе присутствует железо (II), то добавляют несколько капель перекиси водорода (по п.8.3.5) для его окисления.

Затем приливают 5-10 см^3 раствора гексаметилентетрамина (по п.8.3.6). Содержимое кипятят и упаривают до объема несколько меньше 10 см^3, фильтруют в мерную пробирку и промывают фильтр дистиллированной водой и доводят до метки 10 см^3. Далее приступают к выполнению измерений (п.9.3).

9.3 Проведение анализа

В мерную пробирку вносят 10 см^3 исследуемой воды (или сконцентрированной пробы исследуемой воды), 2 капли ледяной уксусной кислоты, 1 см^3 раствора ацетата аммония (по п.8.3.1), 5 см^3 раствора хромата калия или аммония (по п.8.3.2). Содержимое пробирки встряхивают после добавления каждого реактива. Через 30 минут измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 540 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 30 мм на фоне дистиллированной воды. Из оптической плотности пробы вычитается оптическая плотность холостой пробы.

В случае окрашенных или мутных проб из оптической плотности пробы, полученной в ходе анализа, вычитают также и оптическую плотность исследуемой воды, измеренную по отношению к дистиллированной воде.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Массовую концентрацию ионов бария X (мг/дм^3) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C * 10}{V}, \qquad (2)$$

где:

C – концентрация ионов бария, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

10 – объем, до которого разбавлена проба, см^3;

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

В том случае, если проводилось разбавление или концентрирование пробы, при расчете учитывают коэффициент разбавления или концентрирования.

10.2 При необходимости за результат анализа принимают среднее арифметическое значение ($X_{ср}$) двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (3)$$

для которых выполняется следующее условие:

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

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.

10.3 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 арифме-

тическое 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.

Таблица 3 – Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазоны измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Питьевая вода		
От 0,1 до 0,5 включ.	30	44
Св. 0,5 до 6 включ.	22	30
Поверхностные, подземные пресные, сточные воды		
От 0,1 до 0,5 включ.	42	58
Св. 0,5 до 3,7 включ.	36	50
Св. 3,7 до 6 включ.	25	33

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений X (мг/дм^3) в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X$. Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

X – результат измерений, полученный в точном соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности.

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

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 (с использованием метода добавок, с использованием образцов для контроля и т.п.), 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.

12.2 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 $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right|, \qquad (5)$$

где $X'_{ср}$ – результат измерений массовой концентрации бария в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4);

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

$C_д$ – величина добавки.

Норматив контроля *К* рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{\Delta_{л,Х}^{2} + \Delta_{л,Х}^{2}}, \qquad (6)$$

где $\Delta_{л,Х}$, $\Delta_{л,Х}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации бария в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Примечание.

Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \le К \qquad (7)$$

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7) 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 измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля *К*.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| C_{ср} - C \right|, \qquad (8)$$

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

С – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля *К* рассчитывают по формуле

$$K = C \times \delta_л \times 0{,}01 \qquad (9)$$

где $\pm\ \delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

Значения $\delta_л$ приведены в таблице 1.

Примечание.

Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (10)$$

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

№ 033/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации бария в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах турбидиметрическим методом с хроматом калия,

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

разработанная Филиалом ФБУ «ЦЛАТИ по ДФО» - ЦЛАТИ по Приморскому краю, 690091, г. Владивосток, Океанский пр., д. 13-А

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:3:4:264-2011 «Методика измерений массовой концентрации бария в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах турбидиметрическим методом с хроматом калия», 2011 г., на 16 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 1 листе.

Директор ФБУ «ФЦАО» **С.А. Хахалин**

Дата выдачи: 25.11.2011 г.

125080, г. Москва, Волоколамское ш., д. 1d, стр. 1, тел./факс (495) 943-29-44, www.fcao.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05 05 09/003 ФНС России 648 6068 606 7617 г. Москва 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 033/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации бария в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах турбидиметрическим методом с хроматом калия на 1 листе

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

Диапазоны измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r (δ), %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R (δ), %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %
Питьевая вода			
От 0,1 до 0,5 включ.	11	16	30
Св. 0,5 до 6 включ.	8	11	21
Поверхностные, подземные пресные и сточные воды			
От 0,1 до 0,5 включ.	15	21	40
Св.0,5 до 3,7 включ.	13	18	35
Св.3,7 до 6 включ.	9	12	24

Таблица 3 – Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазоны измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Питьевая вода		
От 0,1 до 0,5 включ.	30	44
Св. 0,5 до 6 включ.	22	30
Поверхностные, подземные пресные, сточные воды		
От 0,1 до 0,5 включ.	42	58
Св. 0,5 до 3,7 включ.	36	50
Св. 3,7 до 6 включ.	25	33

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

gost.e-ecolog.ru

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