ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

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



С.А. Хахалин

ноября 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СВИНЦА В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ, ПОДЗЕМНЫХ ПРЕСНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ХРОМАТНЫМ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДИФЕНИЛКАРБАЗИДОМ

ПНД Ф 14.1:2:3:4.239-2007

(ФР.1.31.2007.03814)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2007 г.
(издание 2011 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

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

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений свинца в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах хроматным фотометрическим методом с дифенилкарбазидом.

Диапазон измерений от 0,04 до 2 мг/дм^3.

Если массовая концентрация свинца в анализируемой пробе превышает 0,4 мг/дм^3, то пробу необходимо разбавлять.

Элементы, которые могли бы помешать отделению свинца в виде хромата, предварительно удаляются в ходе проведения анализа (п.9).

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,04 до 0,4 включ.	13,5	27
Св. 0,4 до 2 включ.	7	14

Значения показателя точности измерений используют при:

– оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

– оценке качества проведения испытаний в лаборатории;

– оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

[1] В соответствии с ГОСТ Р 8 563-2009 (п. 3 4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений)

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

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

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

3.1 Средства измерений, оборудование и материалы

Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 540$ нм.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

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

Гири по ГОСТ 7328-2001.

ГСО с аттестованным содержанием свинца с погрешностью аттестованного значения не более 1%, при Р=0,95.

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

Пробирки градуированные вместимостью 20 $см^3$ по ГОСТ 1770-74.

Центрифуга

3.2 Посуда

Воронки В-25-38 ХС по ГОСТ 25336-82.

Колбы конические по ГОСТ 25336-82.

Стаканы вместимостью 25 $см^3$ по ГОСТ 25336-82.

Баня водяная любого типа.

Бутыли из стекла или полиэтилена с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 100-1000 $см^3$ 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 материалы

Дифенилкарбазид по ТУ 6-09-07-1672-89

Серная кислота по ГОСТ 4204-77.

Соляная кислота по ГОСТ 3118-77.

Азотная кислота по ГОСТ 4461-77

Хлорид аммония по ГОСТ 3773-72.
Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.
Уксусная кислота ледяная по ГОСТ 61-75.
Ацетат аммония по ГОСТ 3117-78.
Хромат калия по ГОСТ 4459-75.
Хлорид цинка по ГОСТ 4529-78.
Сульфид натрия по ГОСТ 2053-77.
Хлорид натрия по ГОСТ 4233-77.
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
Вода бидистиллированная по ГОСТ Р 52501-2005.
Феноловый красный по ТУ 6-09-07-1451-85.
Метиловый оранжевый по ТУ 6-09-07-5171-84.
Бумага универсальная индикаторная по ТУ-6-09-1181-76.
Фильтр обеззоленный «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-95.

Примечания.

1 Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже ч.д.а.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Свинец выделяют в виде сульфида после добавления к исследуемой воде суспензии сульфида цинка. Таким образом свинец отделяют от железа, мешающего дальнейшему определению. Осадок растворяют в соляной кислоте (добавляя в конце растворения 1-2 капли азотной кислоты) и осаждают в виде $PbCrO_4$ или $K_2Pb(CrO_4)_2$. Растворив промытый осадок в соляной кислоте, определяют содержание хромат-ионов в полученном растворе фотометрическим методом с дифенилкарбазидом.

Раствор фотометрируют при длине волны $\lambda = 540$ нм.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При работе в лаборатории необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

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

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

5.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

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

5.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик аналитик, владеющий техникой фотометрического анализа, изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоколориметра и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

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

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

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

8.1 Отбор и хранение проб

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

8.1.2 Для отбора и хранения проб применяют полимерный материал или боросиликатное стекло. Бутыли предварительно ополаскивают отбираемой водой. Объем отобранной пробы должен быть не менее 1 $дм^3$.

8.1.3 Пробы анализируют не позднее, чем через 2 часа после отбора или консервируют, добавляя концентрированную азотную или соляную кислоту до pH меньше 2. Значение pH контролируют по универсальной индикаторной бумаге. Срок хранения законсервированной пробы – 1 месяц.

Если требуется определить свинец в растворенной форме, пробу фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента» до консервирования.

8.1.4 Проба воды не должна подвергаться воздействию прямого солнечного света. Для доставки в лабораторию сосуды с пробами упаковывают в тару, обеспечивающую сохранность и предохраняющую от резких перепадов температуры. При отборе проб составляют сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывают:

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

8.2 Подготовка прибора к работе

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

8.3 Приготовление вспомогательных растворов

8.3.1 Суспензия сульфида цинка

Растворяют 25 г хлорида цинка в 100 $см^3$ дистиллированной воды и осаждают цинк раствором сульфида натрия, прибавляя последний в таком количестве, чтобы небольшая часть взятого хлорида цинка осталась в растворе (например, на 25 г хлорида цинка вводят 42 г $Na_2S{\cdot}9H_2O$). Осадок сульфида цинка промывают 3-4 раза дистиллированной водой путем декантации, переносят на фильтр и промывают еще 4-5 раз на фильтре. Затем смывают дистиллированной водой в склянку, снабженную притертой пробкой, и разбавляют водой до 200 $см^3$. Срок хранения 3 месяца.

8.3.2 Феноловый красный, 0,1% раствор

Взвешивают 0,05 г фенолового красного, помещают в коническую колбу и растворяют в 25 $см^3$ этилового спирта при слабом нагревании. Добавляют 25 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают. Раствор хранится в защищенном от света месте до внешних изменений.

8.3.3 Дифенилкарбазид, 0,02%-ный спиртовой раствор

Растворяют 0,01 г дифенилкарбазида в 50 $см^3$ этилового спирта. Раствор хранят в темной склянке. Раствор хранится до внешних изменений.

8.3.4 Серная кислота, раствор (1:99)

Смешивают 1 часть серной кислоты с 99 частями дистиллированной воды, осторожно приливая кислоту в воду, перемешивают. Срок хранения 6 месяцев.

8.3.5 Соляная кислота, раствор (1:3)

Смешивают 1 часть соляной кислоты с 3 частями дистиллированной воды, осторожно приливая кислоту в воду, перемешивают. Срок хранения 6 месяцев.

8.3.6 Уксусная кислота ледяная, раствор (1:1)

Смешивают 1 часть ледяной уксусной кислоты с 1 частью дистиллированной воды, осторожно приливая кислоту к воде. Срок хранения 3 месяца.

8.3.7 Ацетат аммония, 40%-ный и 0,4%-ный растворы

40%-ный раствор готовят, растворяя 40 г ацетата аммония в 60 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 3 месяца.

0,4%-ный раствор готовят из 40%-ного раствора путем разбавления в мерной колбе в 100 раз дистиллированной водой. Применяют свежеприготовленный раствор.

8.3.8 Хромат калия, 30% раствор

Растворяют 30 г хромата калия в 70 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 3 месяца.

8.4 Приготовление градуировочных растворов

8.4.1 Приготовление основного градуировочного раствора свинца массовой концентрации 0,1 мг/$см^3$

Раствор готовят из ГСО с аттестованным содержанием свинца в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией.

Раствор устойчив в течение 3-х месяцев и хранится в склянке с притертой пробкой при комнатной температуре.

8.4.2 Приготовление рабочего градуировочного раствора свинца массовой концентрации 0,01 мг/$см^3$

Рабочий раствор готовят разбавлением основного раствора в 10 раз бидистиллированной водой.

Раствор устойчив в течение 1 месяца и хранится в склянке с притертой пробкой при комнатной температуре.

8.5 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией свинца от 0,04 до 0,4 мг/$дм^3$. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п.7 и 9.

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

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

N р-ра	Аликвотная часть градуировочного раствора свинца, помещаемая в мерную колбу вместимостью 250 см^3, см^3		Массовая концентрация ионов свинца в градуировочных растворах, мг/дм^3
	с концентрацией 0,01 мг/см^3	с концентрацией 0,1 мг/см^3	
1	0,0	0,0	0,0
2	1,0		0,04
3	2,0		0,08
4	3,0	0,3	0,12
5		0,5	0,20
6		0,8	0,32
7		1,0	0,40

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.

Для приготовления нулевого раствора смешивают 3 см^3 разбавленной соляной кислоты, 10 см^3 раствора дифенилкарбазида и разбавляют дистиллированной водой до того же объема, до которого была разбавлена анализируемая вода.

Для построения градуировочного графика можно применять растворы чистого хромата калия, к которым добавляют указанные выше количества соляной кислоты и дифенилкарбазида. При приготовлении этих растворов учитывают, что 0,01 мг свинца соответствует 0,0094 мг хромата калия, если свинец осаждали в виде $PbCrO_4$ и 0,0187 мг хромата калия, если свинец осаждали в виде $K_2Pb(CrO_4)_2$.

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

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене партий реактивов, после поверки или ремонта прибора. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

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

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

C – аттестованное значение массовой концентрации свинца, мг/дм^3;

$u_{I(TOE)}$ - стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, %.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Отбирают такое количество анализируемой воды, чтобы в ней содержалось от 0,01 до 0,1 мг ионов свинца, и нейтрализуют по метиловому оранжевому (0,1% раствор); к пробе прибавляют 1 см^3 серной кислоты и 0,5 см^3 взболтанной суспензии сульфида цинка и дают постоять 1 час, изредка перемешивая смесь стеклянной палочкой. Затем осадок отфильтровывают, расправляют фильтр с осадком на стенке стакана вместимостью 25 см^3, смывают осадок с фильтра водой, растворяют его в 3 см^3 соляной кислоты и кипятят раствор до удаления сероводорода. После этого прибавляют 2-3 капли азотной кислоты, упаривают до объема 1,5-2 см^3 и переносят в центрифужную пробирку. Стакан ополаскивают горячей водой, присоединяя промывные воды к раствору в центрифужной пробирке (объем раствора перед осаждением свинца должен быть не более 4 см^3, в противном случае его следует упарить). Добавляют 100-150 мг хлорида аммония, нейтрализуют раствором аммиака в присутствии фенолового красного до появления малинового окрашивания и приливают к раствору ледяную уксусную кислоту до перехода окраски фенолового красного в оранжевую (pH 6,8-7,0). После этого приливают избыток той же уксусной кислоты 0,5 см^3 (тогда свинец при добавлении хромата выпадает в осадок в виде $PbCrO_4$), или приливают 1 см^3 40% раствора ацетата аммония (тогда свинец при добавлении хромата выпадает в осадок в виде $K_2Pb(CrO_4)_2$). Прибавив 1 см^3 раствора хромата калия, перемешивают содержимое пробирки и оставляют на несколько часов, лучше на ночь. После этого центрифугируют и выделившийся осадок $PbCrO_4$ или $K_2Pb(CrO_4)_2$ промывают три раза 0,4% раствором ацетата аммония, порциями по 4 см^3, каждый раз центрифугируя и сливая промывной раствор сифоном.

Осадок растворяют в 3 см^3 соляной кислоты и переносят в градуированную пробирку. Центрифужную пробирку тщательно промывают; про-

мывные воды переносят в ту же градуированную пробирку, раствор в ней разбавляют до определенного объема 10 см^3 и приливают к нему 10 см^3 раствора дифенилкарбазида. Через 10 минут переносят раствор в кювету фотометра и определяют его оптическую плотность при $\lambda = 540$ нм.

По градуировочному графику находят содержание ионов свинца, С, мг/дм^3.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию ионов свинца X (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

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

С - концентрация свинца, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;
К – коэффициент разбавления или концентрирования.

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

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

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 5725-6-2002.

Таблица 3 - Значения предела повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R,%
От 0,04 до 0,4 включ.	25	38
Св. 0,4 до 2 включ.	14	20

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение.

Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 3.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

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

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

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

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

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

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

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

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

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

12.1.2 При контроле стабильности градуировочной характеристики и проведении контроля процедуры измерений в лаборатории используют либо приведенные в бюджете неопределенности стандартные отклонения промежуточной прецизионности, либо установленные в лаборатории, при выполнении следующего условия:

$\sigma_{R_л} \le \sigma_{I(ТОЕ)} \le \sigma_R$, где σ_R - стандартное отклонение (СКО) воспроизводимости, приведенное в бюджете неопределенности;

$\sigma_{I(ТОЕ)}$ - стандартное отклонение (СКО) промежуточной прецизионности, приведенное в бюджете неопределенности;

$\sigma_{R_л}$ - СКО внутрилабораторной прецизионности, установленное в лаборатории при внедрении методики измерений.

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля $К$.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right|, \quad \text{где} \qquad (6)$$

$X'_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов свинца в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4).

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

Норматив контроля $К$ рассчитывают по формуле

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

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$К_к \le К \qquad (8)$$

При невыполнении условия (8) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.3 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| C_{ср} - C \right|, \text{ где} \qquad (9)$$

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

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

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

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

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

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (11)$$

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %	
		(от 0,04 – 0,4) мг/дм^3	(св. 0,4 – 2) мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	В	2,8	2,8
Степень чистоты реактивов и бидистиллированной воды, u_2, %	В	1,2	1,1
Подготовка проб к анализу, u_3, %	В	1,7	1,7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r (σ_r), %	А	9	5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{I(TOE)}$ ($\sigma_{I(TOE)}$), %	А	12	6
Стандартное отклонение измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	А	13,5	7
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		13,5	7
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		27	14

Примечания.

1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.

2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

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

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

№ 030/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации свинца в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах хроматным фотометрическим методом с дифенилкарбазидом,

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

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

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:3:4:239-2007 «Методика измерений массовой концентрации ионов свинца в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах хроматным фотометрическим методом с дифенилкарбазидом», 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 2 листах.

Директор ФБУ «ФЦАО» **С.А. Хахалин**

Дата выдачи: 25.11.2011 г.

125080, г. Москва, Волоколамское ш[illegible], тел. (495) 943-29-44, www.fcao.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05 05 09/003 ФНС РФ) тел. 646-8068, 608-7617 г. Москва 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 030/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации свинца в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах хроматным фотометрическим методом с дифенилкарбазидом
на 2 листах

1 Показатели точности измерений[1] приведены в таблице 1

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,04 до 0,4 включ.	13,5	27
Св. 0,4 до 2 включ.	7	14

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации свинца

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации свинца

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %	
		(от 0,04 – 0,4) мг/дм^3	(св. 0,4 – 2) мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,8	2,8
Степень чистоты реактивов и бидистиллированной воды, u_2, %	B	1,2	1,1
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	1,7	1,7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r (σ_r), %	A	9	5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{I(ТОБ)}$ ($\sigma_{I(ТОБ)}$), %	A	12	6
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R),%	A	13,5	7
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		13,5	7
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		27	14

Примечания.
1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.
2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

---

[1] В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).
[2] Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.
[3] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 030/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации свинца в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах хроматным фотометрическим методом с дифенилкарбазидом
на 2 листах

3 Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Таблица 3 - Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности P = 0,95,%	
		(от 0,04 – 0,4) мг/дм^3	(св. 0,4 – 2) мг/дм^3
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r	
		25	14
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R[4]	
		38	20

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

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

gost.e-ecolog.ru