ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

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



А.Н. Кичемасов

2012 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КАДМИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ, ПОДЗЕМНЫХ ПРЕСНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С БРОМБЕНЗТИАЗО

ПНД Ф 14.1:2:3.180-2002

(ФР.1.31.2007.03801)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2007 г.
(издание 2012 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»).

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 кадмия в поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с бромбензтиазо.

Диапазон измерений от 0,005 до 1 мг/дм^3

Если массовая концентрация кадмия в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация соответствовала регламентированному диапазону.

Если массовая концентрация кадмия в пробе меньше 0,05 мг/дм^3, пробу необходимо концентрировать путем упаривания.

Данным методом можно определить ионы кадмия при содержании в пробе меди, железа, никеля, хрома, цинка, свинца, олова, в сумме менее 10 мг/дм^3. В противном случае необходимо применять другую методику.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе меди, никеля, серебра, кобальта, цианидов, ртути, красителей, органических веществ, дающих стойкую эмульсию воды в четырёххлористом углероде, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п.9.1).

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 0,005 до 0,05 включ.	17	34
Св. 0,05 до 1 включ.	14	28

[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.

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке качества проведения испытаний в лаборатории;

– оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСУДА И РЕАКТИВЫ

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

3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при дине волны $\lambda = 590$ нм.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 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.

Колбы мерные 2-25 (50; 100) - 2, 2-1000 по ГОСТ 1770-74 .

Пипетки мерные 6 (7) -2-5 (10), 4 (5) - 2-2, 2-2-25 по ГОСТ 29227-91.

Цилиндры мерные 1-100, 3-100 по ГОСТ 1770-74 .

Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83.

3.2 Посуда

Колбы конические Кн - 1-200 (500) по ГОСТ 25336-82 .

Воронки делительные ВД-1-100 (250) ХС, ВД -3-1000 по ГОСТ 25336-82 .

Фильтры стеклянные по ГОСТ 25336-82

Бутыли из боросиликатного стекла или полимерного материала для отбора и хранения проб.

Примечания.

1 Допускается использование других средств измерений утвержденных типов, обеспечивающих измерения с установленной точностью.

2 Допускается использование другого оборудования с метрологическими и техническими характеристиками, аналогичными указанным.

3 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.3 Реактивы и стандартные образцы

Бромбензтиазо по ТУ 6-09-1134-77.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461-77.
Кислота серная по ГОСТ 4204-77.
Натрия гидроксид по ГОСТ 4328-77.
Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.
Калий-натрий виннокислый 4-водный (соль Сегнетова) по ГОСТ 5845-79.
Хлороформ по ГОСТ 20015-88.
Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74.
Диметилглиоксим по ГОСТ 5828-77.
Диэтилдитиокарбамат свинца (II) по ТУ 6-09-3901-75.
Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87.
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
Вода бидистиллированная по ГОСТ Р 52501-2005.
Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181-76.
Анионит ЭДЭ-10п.
ГСО с аттестованным содержанием ионов кадмия с погрешностью аттестованного значения 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.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод определения массовой концентрации кадмия основан на их взаимодействии с реактивом бромбензтиазо (ББТ), образующим с кадмием красно-фиолетовый комплекс, экстрагируемый хлороформом. Состав комплекса - Cd : ББТ = 1 : 2, максимальная окраска довольно устойчива при pH = 13,5. Максимум поглощения при λ = 590 нм.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

5.1 При выполнении измерений 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.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

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

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура окружающего воздуха	(20±5)°С;
атмосферное давление	(84,0-106,7) кПа;
относительная влажность не более 80% при температуре 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 проб, подготовка прибора к работе, приготовление вспомогательных и градуировочных растворов, построение градуировочного графика, контроль стабильности градуировочной характеристики.

8.1 Отбор и хранение проб

8.1.1 Отбор проб производят в соответствии с требованиями 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 Посуда для отбора проб и проведения анализа должна быть очищена. Для этого в посуду, чисто вымытую содой и хлористо-водородной (соляной) кислотой и промытую дистиллированной водой, вносят чистый хлороформ, встряхивают в течение 1 мин, дают постоять. Если появляется

окраска, раствор выливают. Операцию продолжают до тех пор, пока цвет хлороформа перестанет изменяться. После этого посуду промывают бидистиллированной водой.

8.1.3 Пробы воды отбирают в бутыли из полимерного материала или боросиликатного стекла, подготовленные по п.8.1.2 и предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 300 $см^3$. Пробы анализируют в день отбора или консервируют, прибавляя 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты на 1 $дм^3$ пробы.

При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

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

8.2 Подготовка прибора

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

8.3 Подготовка посуды

Вся посуда должна быть подготовлена по п. 8.1.2.

8.4 Приготовление растворов

8.4.1 Приготовление раствора гидроксида натрия с массовой долей 10%

Навеску гидроксида натрия 10 г помещают в коническую колбу и растворяют в 90 $см^3$ бидистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Срок хранения 3 месяца.

8.4.2 Приготовление раствора соляной кислоты (1:1)

Смешивают равные объемы бидистиллированной воды и концентрированной соляной кислоты.

Срок хранения не ограничен.

8.4.3 Приготовление раствора бромбензтиазо в хлороформе с молярной концентрацией 0,001 моль/$дм^3$

На аналитических весах взвешивают 0,0384 г бромбензтиазо ($C_{17}H_{10}Br_3OS$) и растворяют в 100 $см^3$ хлороформа.

Срок хранения 1 месяц.

8.4.4 Приготовление основного градуировочного раствора кадмия с массовой концентрацией 0,1 мг/дм^3

Раствор готовят из ГСО с аттестованным содержанием ионов кадмия и бидистиллированной воды в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией.

Срок хранения 1 месяц.

8.4.5 Приготовление рабочего градуировочного раствора кадмия с массовой концентрацией 0,001 мг/дм^3

Смешивают 10 см^3 основного градуировочного раствора с 10 см^3 соляной кислоты (1:1) и доводят объём до метки бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 дм^3.

Срок хранения 3 дня.

8.5 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов кадмия 0,05-1,0 мг/дм^3. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п. 7 и 9.2.

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

Номер образца	Массовая концентрация кадмия в градуировочных растворах, мг/дм^3	Аликвотная часть (см^3) рабочего градуировочного раствора с концентрацией 0,001 мг/см^3, помещаемая в мерную пробирку вместимостью 10 см^3
1	0,00	0,00
2	0,05	0,5
3	0,1	1,0
4	0,2	2,0
5	0,4	4,0
6	0,6	6,0
7	0,8	8,0
8	1,0	10,0

Растворы доводят до метки в мерных пробирках вместимостью 10 см^3 бидистиллированной водой, далее растворы переносят в делительные воронки вместимостью 50 см^3 и проводят через весь ход анализа по п.9.2.

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

8.6 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:

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

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации ионов кадмия в образце для градуировки;

C – аттестованное значение массовой концентрации ионов кадмия;

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

Значения $u_{I(TOE)}$ приведены в Приложении А.

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

9.1 Устранение мешающих влияний

9.1.1 Если анализируемая вода содержит значительное количество органических веществ, необходимо провести минерализацию пробы. Для этого к пробе добавляют 0,5-5,0 см^3 (в зависимости от содержания органических веществ) разбавленной 1:1 серной кислоты и 5,0 см^3 концентрированной азотной кислоты. Пробу выпаривают, к остатку после выпаривания добавляют 1 см^3 концентрированной соляной кислоты и вновь выпаривают досу-

ха. Полученный остаток растворяют в дистиллированной воде, подогревая смесь, если понадобится. Затем фильтруют через стеклянный фильтр и анализируют фильтрат. Сильнокислые пробы нейтрализуют разбавленным раствором гидроксида натрия.

9.1.2 Большое количество серебра осаждают в виде хлорида.

9.1.3 Для устранения влияния меди её отделяют от кадмия экстракцией в кислой среде диэтилдитиокарбоматом свинца в четырёххлористом углероде.

9.1.4 При содержании железа в пробе более 10 мг/дм^3 его необходимо осадить избытком аммиака. При этом кадмий будет находится в растворе в виде аммиаката кадмия $Cd(NH_3)^{2+}$, в то время, как при добавлении недостаточного количества аммиака, кадмий, как и железо находится в осадке - $Cd(OH)_2$.

9.1.5 Экстрагирующиеся красители удаляют предварительной экстракцией пробы четырёххлористым углеродом. Экстракцию проводят порциями по 5,0 см^3 до тех пор, пока последний экстракт не останется бесцветным.

9.1.6 Для устранения влияния никеля и кобальта применяют экстракцию диметилглиоксиматов этих металлов хлороформом. К 50 см^3 пробы или раствора после минерализации прибавляют 10 см^3 раствора сегнетовой соли, приливают раствор аммиака до pH = 8,5-9,0, затем 5см^3 1% раствора диметилглиоксима в 96% этиловом спирте и смесь тщательно взбалтывают 30 сек. Далее экстрагируют порциями по 10 см^3 хлороформа до тех пор, пока не будет извлечён весь избыток диметилглиоксима, и окончательно промывают пробу встряхиванием с 5 см^3 четырёххлористого углерода.

9.1.7 Если проба содержит цианиды, то их разрушают кипячением в течение 10 мин в вытяжном шкафу при добавлении 0,5 см^3 концентрированной серной кислоты на 100 см^3 пробы.

9.1.8 Отделение кадмия от мешающих определению металлов возможно с и помощью ионообменной хроматографии на анионите ЭДЭ-10п.

9.2 Ход анализа

В делительную воронку вместимостью 50 см^3 помещают 10 см^3 пробы, предварительно (в случае необходимости) разбавленной бидистиллированной водой или упаренной, содержащей 0,05-1,0 мг кадмия в 1 дм^3. Добавляют 1,5 г сегнетовой соли и перемешивают до растворения. Приливают 4 см^3 хлороформа, 2 см^3 0,001 моль/дм^3 раствора бромбензтиазо в хлороформе, 10 см^3 раствора гидроксида натрия с массовой долей 10% (pH раствора – в пределах 12,7-13,5) и экстрагируют в течение 2 мин. Нижний хлороформенный слой фильтруют через фильтр белая лента в пробирку (pH раствора – 6,5-7,0) и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при λ = 590 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

pH раствора контролируют по универсальной индикаторной бумаге.

Из оптической плотности пробы вычитают оптическую плотность экстракта, полученного в "холостом опыте", проведённого с бидистиллированной водой через весь ход анализа.

Массовую концентрацию кадмия (мг/дм^3) находят по градуировочному графику.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию кадмия X (мг/дм^3) находят по градуировочному графику.

Если проба была разбавлена или сконцентрирована, то учитывается соответствующий коэффициент.

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

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

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot X_{ср} \qquad (3)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 3.

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,005 до 0,05 включ.	36	47
Св. 0,05 до 1 включ.	30	40

При невыполнении условия (3) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

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. Значение 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.

Численное значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение погрешности.

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 кадмия, установленный по п.10, мг/дм^3;

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

$$U = 0{,}01 \cdot U_{отн.} \cdot X \qquad (4)$$

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 k=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 проведении контроля стабильности градуировочной характеристики в лаборатории используют либо приведенные в бюджете неопределенности стандартные отклонения промежуточной прецизионности, либо установленные в лаборатории, при выполнении следующего условия:

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

$\sigma_{I(TOE)}$ - 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 $K_к$ 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 анализа массовой концентрации кадмия в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3).

$X_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации кадмия в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3).

Норматив контроля $K_д$ рассчитывают по формуле:

$$K_д = \sqrt{U^2_{л,X} + U^2_{л,X'}}, \qquad (6)$$

где $U_{л,X}$ и $U_{л,X'}$ - показатели точности результатов измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации кадмия в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, мг/дм^3.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (7)$$

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 K.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

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

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации кадмия в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3);

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 0{,}01 \cdot U_л \cdot C, \qquad (9)$$

где $U_л$ - значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений 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.

Примечание - Допустимо показатели точности измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:

$$U_л = 0{,}84 \cdot U(X) \qquad (11)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность[3], %	
		От 0,005 – 0,05 мг/дм^3	Св. 0,05 – 1 мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	В	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	В	2,4	2,1
Подготовка проб к анализу, u_3, %	В	2,7	2,2
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[4], u_r (σ_r), %	А	13	11
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[4], $u_{I(TOE)}$ ($\sigma_{I(TOE)}$), %	А	15	12
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	А	17	14
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		17	14
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		34	28

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] Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.
[4] 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

№ 005/01.00301-2010/2012

Методика измерений массовой концентрации кадмия в поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с бромбензтиазо,

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

разработанная ФБУ «ЦЛАТИ по ПФО». 603001 г. Нижний Новгород, ул. Рождественская, д. 38

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:3.180-2002 «Методика измерений массовой концентрации кадмия в поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с бромбензтиазо», 2012 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» **А.Н. Кичемасов**

Дата выдачи: 15.03.2012 г.

125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. [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.: 642-6058, 608-7617, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 005/01.00301-2010/2012 об аттестации методики измерений массовой концентрации кадмия в поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с бромбензтиазо

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 0,005 до 0,05 включ.	17	34
От 0,05 до 1 включ.	14	28

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации кадмия

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации кадмия

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %	
		От 0,005 – 0,05 мг/дм^3	Св. 0,05 – 1 мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	B	2,4	2,1
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	2,7	2,2
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r, %	A	13	11
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{I(ГОБ)}$, %	A	15	12
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R, (σ_R),%	A	17	14
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		17	14
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		34	28
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 № 005/01.00301-2010/2012 об аттестации методики измерений массовой концентрации кадмия в поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с бромбензтиазо

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 0,005 – 0,05 мг/дм^3	Св. 0,05 – 1 мг/дм^3
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r	
		36	30
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R[4]	
		47	40

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 лаборато- зличаться с превышением предела воспроизводимости (R) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений. Это проверено по экспериментальным данным, полученным в десяти лабораториях, при разработке данной методики.

gost.e-ecolog.ru