ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФБУ «Федеральный центр
анализа и оценки техногенного
воздействия»
А.Н. Кичемасов
12 февраля 2012 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРИД-ИОНОВ В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ, ПОДЗЕМНЫХ ПРЕСНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ЛАНТАН (ЦЕРИЙ) АЛИЗАРИНКОМПЛЕКСОНОМ

ПНД Ф 14.1:2:3:4.179-2002

(ФР.1.31.2007.03800)

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 фторид-ионов в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с лантан (церий) ализаринкомплексоном.

Диапазон измерений от 0,1 до 5 мг/дм^3.

Если массовая концентрация фторид-ионов в анализируемой пробе превышает 1 мг/дм^3, то пробу необходимо разбавлять.

Если массовая концентрация фторид-ионов меньше нижней границы диапазона, то пробу концентрируют путем упаривания.

Наибольшее мешающее влияние оказывает алюминий, который связывает фторид-ионы с образованием комплексов AlF^{2+} и AlF_2^+. Если концентрация алюминия в анализируемой пробе не превышает 1/3 концентрации фторид-ионов, его присутствием можно пренебречь. При равных концентрациях алюминия и фторид-ионов результат определения фторид-ионов получается на 20-30% заниженным. Избавление от мешающих влияний приведено в п. 9.1.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[1], U при коэффициенте охвата k = 2, %
Питьевая вода		
От 0,1 до 0,75 включ.	9	18
Св. 0,75 до 5 включ.	7	14
Поверхностные, подземные пресные и сточные воды		
От 0,1 до 0,75 включ.	16	32
Св. 0,75 до 5 включ.	12	24

Значения показателя точности измерений[2] – расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэф-

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

[2] В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

фициенте охвата 2 приведены в таблице 1. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А.

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, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

3.1 Средства измерений

- Спектрофотометр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны λ = 610-620 нм.
- Или фотоэлектроколориметр со светофильтром 590 нм.
- Кюветы с толщиной оптического 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. Общие технические условия по ГОСТ 7328-2001.
- Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74.
- Цилиндры или мензурки 1(3)-50, 1(3)-100 по ГОСТ 1770-74.
- Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 1, 5, 10 $см^3$ по ГОСТ 29227-91.

3.2 Посуда

- Стаканы химические В-1-100 ТХС по ГОСТ 25336-82.
- Стаканы для взвешивания СВ по ГОСТ 25336-82.
- Бутыли из полимерного материала (за исключением полифторэтиленового) для отбора проб и хранения растворов.
- Склянки из темного стекла для хранения растворов.

Примечания.

1 Допускается применение иных средств измерений утвержденных типов, вспомогательных устройств и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.3 Реактивы, материалы и стандартные образцы

- Ализаринкомплексон по ТУ 6-09-4547-77.
- Натрия гидроксид по ГОСТ 4328-77.
- Натрий уксуснокислый (ацетат натрия) по ГОСТ 199-78.
- Лантан азотнокислый 6-водный по ТУ 6-09-78.
- Церий азотнокислый 6-водный по ТУ 6-09-4081-75.
- Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.
- Кислота уксусная (ледяная) по ГОСТ 61-75.
- Натрий фтористый по ГОСТ 4463-76.
- Ацетилацетон по ГОСТ 10259-78.
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
- ГСО с аттестованным содержанием фторид-ионов с погрешностью аттестованного значения не более 1% при Р=0,95.
- Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181-76.

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

Фотометрический метод определения массовой концентрации фторид-ионов основан на их взаимодействии с лантан (или церием) ализаринкомплексоном. При этом образуется тройной комплекс – сиренево-синее соединение, интенсивность окраски которого измеряют на спектрофотометре при длине волны 610- 620 нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром 590 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 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 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 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 (22±5)°С.
- Атмосферное давление (84-106) кПа.
- Относительная влажность не более 80 % при t=25°С.
- 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: подготовка прибора, приготовление вспомогательных и градуировочных растворов, построение градуировочного графика, контроль стабильности градуировочной характеристики, отбор проб.

8.1 Подготовка прибора

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Приготовление 0,0005 М раствора ализаринкомплексона

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 помещают 0,1927 г ализаринкомплексона и 50-100 см^3 дистиллированной воды. К полученной суспензии добавляют 0,1 н раствор гидроксида натрия до растворения осадка. Когда весь реактив растворится, раствор разбавляют приблизительно до 500 см^3 дистиллированной водой, прибавляют 0,25 г ацетата натрия и приливают по каплям 0,1 н раствор соляной кислоты до тех пор, пока окраска раствора не перейдет из красной в желтую - это соответствует pH≈5,0 (pH определяют по

индикаторной бумажке). Затем раствор доводят до метки дистиллированной водой. Хранят раствор в склянке из темного стекла.

Срок хранения 2 месяца.

8.2.2 Приготовление 0,1 н раствора гидроксида натрия

4,0 г гидроксида натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, затем доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в полиэтиленовой бутыли. Срок хранения 2 месяца.

8.2.3 Приготовление 0,1 н раствора соляной кислоты

В мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ помещают 500 $см^3$ дистиллированной воды и приливают при перемешивании 8,3 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. Раствор доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения не ограничен.

8.2.4 Приготовление 0,0005 М раствора лантана азотнокислого (или церия азотнокислого)

0,2165 г лантана азотнокислого (или 0,2171 г церия азотнокислого) помещают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения 6 месяцев.

8.2.5. Приготовление ацетатного буферного раствора, pH=4,6

105 г уксуснокислого натрия растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, приливают 100 $см^3$ ледяной уксусной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 2 месяца.

8.2.6 Приготовление основного градуировочного раствора фторид-ионов с массовой концентрацией 1 мг/$см^3$

Раствор готовят из ГСО с аттестованным содержанием фторид-ионов в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 1 месяц.

8.2.7 Приготовление рабочего градуировочного раствора фторид-ионов с массовой концентрацией 0,01 мг/$см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 1 $см^3$ основного градуировочного раствора фторид-ионов и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 1 неделя.

Примечание.

При отсутствии ГСО допускается приготовление рабочего градуировочного раствора фторид-ионов из соли (фторида натрия).

0,2210 г фторида натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят до метки дистиллированной водой.

Отбирают 10 см^3 полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 1 неделя.

8.3 Построение градуировочного графика

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

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 фторид-иона в градуировочных растворах, мг/дм^3	Аликвотная часть (см^3) рабочего градуировочного раствора фторид-ионов с концентрацией 0,01 мг/см^3, помещаемая в мерную колбу вместимостью 50 см^3
1	0	0
2	0,1	0,5
3	0,2	1,0
4	0,4	2,0
5	0,6	3,0
6	0,8	4,0
7	1,0	5,0

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочных графиков каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. При построении градуировочных графиков по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс - величину концентрации вещества в мг/дм^3.

8.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже 1 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 приведённых в таблице 2).

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

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

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

C – аттестованное значение массовой концентрации фторид-ионов;

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

Значения $u_{I(ТОБ)}$ 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.

8.5 Отбор и хранение проб

8.5.1 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».

8.5.2 Пробы воды отбирают в чистые бутыли из полимерного материала (за исключением полифторэтиленового), предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отобранной пробы должен быть не менее 200 $см^3$.

8.5.3 Пробы не консервируют. Анализ проб должен быть произведен в течение 24 часов.

8.5.4 При отборе проб составляется акт отбора проб по утвержденной форме, в котором указывается:

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

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Устранение мешающих влияний

Мешающее влияние алюминия устраняют добавлением ацетилацетона, образующего с алюминием устойчивый бесцветный комплекс. В присутствии этого реагента допустимо 10-кратное по отношению к фторид-ионам количество алюминия. Ацетилацетон добавляют в количестве 2 $см^3$ на 25 $см^3$ анализируемой пробы, содержащей от 5 до 50 мкг фторид-ионов.

9.2 Ход анализа

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают такой объем пробы, чтобы в ней содержалось от 5 до 50 мкг фторид-ионов, но не больше 35 $см^3$.

Приливают 5 $см^3$ 0,0005 М раствора ализаринкомплексона, 1 $см^3$ ацетатного буферного раствора, 5 $см^3$ азотнокислого лантана или церия (порядок прибавления реактивов следует строго соблюдать), доливают до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и оставляют на 1 час в темном месте. Затем переносят окрашенный раствор в кювету с толщиной поглощающего слоя 10 мм и измеряют оптическую плотность при длине волны 610-620 нм. В качестве раствора сравнения используется холостая проба.

Массовую концентрацию фторид-ионов (мг/$дм^3$) находят по градуировочному графику.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию фторид-ионов X (мг/$дм^3$) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 50}{V}, \qquad (2)$$

где C- массовая концентрация фторид-ионов, найденная по градуировочному графику, мг/$дм^3$:

50- объем, до которого была разбавлена проба, $см^3$;

V- объем пробы, взятый для анализа, $см^3$.

Если проба была предварительно разбавлена или сконцентрирована, то при расчете учитывают соответствующий коэффициент.

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.

Таблица 3 - Значения предела повторяемости 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, %
Питьевая вода		
От 0,1 до 0,75 включ.	17	25
Св. 0,75до 5 включ.	14	20
Поверхностные, подземные пресные и сточные воды		
От 0,1 до 0,75 включ.	31	45
Св. 0,75до 5 включ.	25	34

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.

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 фторид-ионов, установленный по п.10, мг/дм^3;

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

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

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 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:

$\sigma_{R_л} \le \sigma_{I(ТОЕ)} \le \sigma_R$, 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 $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

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

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

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

Норматив контроля $К_д$ рассчитывают по формуле:

$$K_д = \sqrt{U^2_{л,X} + U^2_{л,X'}}\ , \qquad (7)$$

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 фторид-ионов в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, мг/дм^3.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \le К \qquad (8)$$

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 $К_к$ с нормативом контроля $К$.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

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

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

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля $К$ рассчитывают по формуле

$$K = 0{,}01 \cdot U_л \cdot C, \qquad (10)$$

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:

$$K_к \leq K \qquad (11)$$

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

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

$$U_л = 0{,}84 \cdot U(X) \qquad (12)$$

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 0,1 до 0,75 мг/дм^3	Св. 0,75до 5 мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	В	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	В	2,1	2,1
Подготовка проб к анализу, u_3, %	В	2,7	2,3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[4], u_r (σ_r), %	А	11(6)*	9(5)*
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[4], $u_{I(ТОБ)}$ ($\sigma_{I(ТОБ)}$), %	А	13(7,5)*	10(6)*
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	А	16(9)*	12(7)*
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		16(9)*	12(7)*
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		32(18)*	24(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.

*Значения в скобках представлены для питьевой воды.

[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

№ 004/01.00301-2010/2012

Методика измерений массовой концентрации фторид-ионов в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с лантан (церий) ализаринкомплексоном,

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 14.1:2:3:4.179-2002 «Методика измерений массовой концентрации фторид-ионов в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с лантан (церий) ализаринкомплексоном», 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.11, стр. 1, тел.: (495) 943-29-44, www.fcao.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел.: 646-6088, 508-7817, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 004/01.00301-2010/2012 об аттестации методики измерений массовой концентрации фторид-ионов в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с лантан (церий) ализаринкомплексоном

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, %
Питьевая вода		
От 0,1 до 0,75 включ.	9	18
Св. 0,75 до 5 включ.	7	14
Поверхностные, подземные пресные и сточные воды		
От 0,1 до 0,75 включ.	16	32
Св. 0,75 до 5 включ.	12	24

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации фторид-ионов

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации фторид-ионов

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %	
		0,1 до 0,75 мг/дм^3	Св. 0,75 до 5 мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	B	2,1	2,1
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	2,7	2,3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r, %	A	11(6)*	9(5)*
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, $u_{I(ТОБ)}$, %	A	13(7,5)*	10(6)*
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R, %	A	16(9)*	12(7)*
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		16(9)*	12(7)*
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		32(18)*	24(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.

*Значения в скобках представлены для питьевой воды.

---

[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 № 004/01.00301-2010/2012 об аттестации методики измерений массовой концентрации фторид-ионов в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с лантан (церий) ализаринкомплексоном

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,%	
		0,1 до 0,75 мг/дм^3	Св. 0,75 до 5 мг/дм^3
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r	
		31(17)*	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]	
		45(25)*	34(20)*

*Значения в скобках представлены для питьевой воды.

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 лабораторичаться 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