ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»



С.А. Хахалин

марта 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ РТУТИ В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ БЕПЛАМЕННОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

ПНД Ф 14.1:2:4.20-95

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1995 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»).

Главный инженер ФБУ «ФЦАО», к.х.н.  В.С. Талисманов

Полнос 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 растворенной, нерастворенной формы и суммы растворенной и нерастворенной форм (далее сумма форм) ртути в питьевых, поверхностных и сточных водах методом беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (метод "холодного пара").

Диапазон измерений от 0,00001 до 0,015 мг/дм^3.

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

Концентрацию растворенных форм ртути определяют после кислотной обработки фильтрованной пробы. Концентрацию суммы форм - после кислотной обработки первоначальной пробы. Концентрацию нерастворенных форм рассчитывают по разности найденных значений концентраций суммы форм и растворенных форм. В зависимости от целей анализ может быть ограничен определением концентрации только растворенных форм или суммы форм ртути.

Мешающие влияния, обусловленные вариациями состава проб (матричный эффект) устраняют специальной подготовкой пробы воды к анализу.

Если содержание органических веществ незначительно, возможно прямое измерение в пробе воды **растворенных** форм ртути без предварительной минерализации кипячением с бихроматом калия и азотной кислотой.

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.

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

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.

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		
Св. 0,0001 до 0,002 включ.	22	44
Св.0,002 до 0,015 включ.	17	34
Поверхностная и сточная вода		
От 0,00001до 0,0001 включ.	34	68
Св. 0,0001 до 0,002 включ.	25	50
Св.0,002 до 0,015 включ.	19	38

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства, материалы

3.1 Средства измерений и стандартные образцы

Анализатор ртути "Юлия-5К" или «Юлия-5КМ»

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

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

Государственный стандартный образец (ГСО) состава ионов ртути с содержанием ртути 1 мг/см^3 и относительной погрешностью аттестованного значения массовой концентрации не более 1% при Р=0,95. (Фон – азотная кислота 1 М).

3.2 Посуда, материалы

Плитка электрическая с закрытой спиралью, ГОСТ 14919-83.
Стаканы термостойкие В-1-150 ТС, ГОСТ 25336-82.
Колбы мерные наливные 2-(2)-25; (50, 100, 1000)-2, ГОСТ 1770-74.
Цилиндры мерные, ГОСТ 1770-74.
Пипетки мерные 4(5)-2-1-(2) 6(7)-2-5(10), ГОСТ 29227-91.
Стаканчики для взвешивания: СВ, ГОСТ 25336-82.
Колбы КН-1-150 ТС, ГОСТ 25336-82.
Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89.
Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09-1181-89
Бутыли из стекла вместимостью 500-1000 см^3 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

Кислота азотная, ГОСТ 11125-84, ос.ч
Кислота соляная, ГОСТ 14261-77, ос.ч
Кислота серная, ГОСТ 14262-78 ос.ч
Калий двухромовокислый, ГОСТ 4220-75, ч.д.а.
Калий марганцовокислый, ГОСТ 20490 ч.д.а.
Олово двухлористое двуводное, ТУ 2623-032-00205067-2003, ч.д.а.
Вода деионизированная или бидистиллированная.

Примечание.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерений основан на минерализации анализируемой пробы бихроматом калия с целью удаления всех органических соединений. Если содержание органических веществ незначительно, возможно прямое измерение в пробе воды растворенных форм ртути. Восстанавливают ртуть(II) до металлического состояния обработкой хлоридом олова(II). Отгонку ртути проводят током воздуха и анализируют ее в моноатомном парообразном состоянии методом беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрии при длине волны λ=253,7 нм.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений массовой концентрации ртути необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

5.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами 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 Запрещается включать в сеть и работать на анализаторе без заземления.

5.6 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

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лаборанты и инженеры, обученные общим методам химико-аналитической работы, освоившие инструкцию по эксплуатации анализатора ртути "Юлия-5К ", "Юлия-5КМ" и др., получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

Измерения проводятся в следующих условиях:

- температура окружающего воздуха (20±5)°С;
- атмосферное давление (84,0-106,7) кПа (630-800 мм рт.ст);
- 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 проб, подготовка прибора к работе, приготовление вспомогательных растворов и градуировочных смесей, градуировка прибора.

8.1 Отбор проб

8.1.1 Отбор проб питьевых вод производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51593-2000 "Вода питьевая. Отбор проб".

Отбор проб поверхностных и сточных вод производится 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", ГОСТ 17.1.5.05-85.

8.1.2 Стеклянные бутыли для отбора и хранения проб воды тщательно моют хромовой смесью или раствором для консервации проб, последовательно промывают дистиллированной водой, 2 раза азотной кислотой (1:1) и 3-4 раза дистиллированной водой, высушивают и хранят **плотно закрытыми**.

8.1.3 500 см^3 дистиллированной воды ополаскивают пробоотборник, которым будет произведен последующий отбор проб воды и выливают в склянку для хранения. Это холостая проба, которую проводят через весь ход анализа и учитывают при расчете результата измерений.

8.1.4 Пробы воды (объемом не менее 300-500 $см^3$) отбирают в стеклянные бутыли, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем пробы воды при определении суммы форм ртути для облегчения перемешивания не должен превышать 2/3 объема бутыли для хранения пробы.

8.1.5 Для определения растворенных форм ртути пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм на месте (не позднее 3 часов после отбора). Затем консервируют, добавляя 2 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 2 $см^3$ бихромата калия на 500 $см^3$ отобранной пробы.

8.1.6 Для определения суммы форм ртути нефильтрованную пробу консервируют, добавляя 2 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 2 $см^3$ бихромата калия на 500 $см^3$ отобранной пробы.

Определение ртути в консервированных пробах проводят не позднее 3-х суток.

8.1.7 Для доставки в лабораторию посуду с пробами упаковывают в тару, обеспечивающую сохранность и предохраняющую от резких перепадов температуры. Пробы воды не должны подвергаться воздействию прямого солнечного света.

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

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

место, время отбора;

объем пробы;

номер пробы;

должность, фамилию отбирающего пробы, дата.

8.2 Подготовка прибора к работе

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

8.3 Приготовление вспомогательных растворов

8.3.1 Приготовление раствора азотной кислоты (1:1).

К дистиллированной воде при перемешивании добавляют равный объем концентрированной азотной кислоты (используется для мытья посуды для отбора и хранения проб по п.8.1.2).

Срок хранения 6 месяцев.

8.3.2 Приготовление раствора калия двухромовокислого с массовой концентрацией 40 г/дм^3

Навеску 20 г калия двухромовокислого растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, количественно переносят в колбу вместимостью 500 см^3, доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения не более 1 месяца.

8.3.3 Приготовление раствора разбавления

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 50 см^3 концентрированной азотной кислоты, 5 см^3 раствора калия двухромовокислого с концентрацией 40 г/дм^3 (п.8.3.2), доводят объем до метки дистиллированной водой. Полученный раствор служит для разбавления рабочих градуировочных растворов ртути.

Срок хранения не более 3 месяцев

8.3.4 Приготовление раствора калия марганцовокислого с массовой концентраций 50 г/дм^3

Навеску 5 г калия марганцовокислого растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют 0,5 см^3 соляной кислоты концентрированной, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в холодильнике в темной склянке не более года. В пробирке раствор меняют через 3-4 дня работы. Образование бурого налета оксида марганца свидетельствует о непригодности раствора.

8.3.5 Приготовление раствора олова двухлористого двуводного с массовой концентраций 60 г/дм^3

Навеску 1,5 г олова двухлористого двуводного растворяют в небольшом количестве воды в стаканчике, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3, добавляют 5 см^3 соляной кислоты концентрированной, доводят до метки дистиллированной водой. Продувают потоком воздуха от микрокомпрессора анализатора через насадку с пористым стеклом 10-15 минут до нулевого значения. Если после длительной продувки на табло не выставлено нулевое значение, это свидетельствует о загрязнении реактива и его заменяют. Срок хранения не более 1 недели.

8.4 Приготовление градуировочных растворов

8.4.1 Приготовление первого исходного градуировочного раствора с массовой концентрацией ртути 100 мкг/см^3

Вскрывают стеклянную ампулу стандартного образца состава раствора ртути с концентрацией 1,0 мг/см^3. Отбирают пипеткой 5,0 см^3 стандартного образца и помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят объем до метки раствором разбавления.

Раствор хранят в стеклянной емкости с притертой пробкой в холодильнике 6 месяцев.

8.4.2 Приготовление второго исходного градуировочного раствора с массовой концентрацией ртути 1 мкг/см^3

Готовят из первого исходного раствора, отбирая 0,5 см^3 в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки раствором для разбавления.

Раствор хранят в стеклянной емкости с притертой пробкой в холодильнике 6 месяцев.

8.4.3 Приготовление третьего исходного градуировочного раствора с массовой концентрацией ртути 0, 1 мкг/см^3

Готовят из второго исходного раствора, отбирая 5 см^3 в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки раствором для разбавления. Раствор хранят в стеклянной емкости с притертой пробкой в холодильнике 6 месяцев.

8.4.4 Приготовление первого рабочего градуировочного раствора с массовой концентрацией ртути 0,005 мкг/ см^3

Готовят из третьего исходного раствора, отбирая 2,5 см^3 в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки раствором для разбавления. Раствор готовят в день использования.

8.4.5 Приготовление второго рабочего градуировочного раствора с массовой концентрацией ртути 0,0005 мкг/см^3

Готовят из первого рабочего градуировочного раствора, отбирая 5 см^3 в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки раствором для разбавления. Раствор готовят в день использования.

8.4.6 Приготовление третьего рабочего градуировочного раствора с массовой концентрацией ртути 0,00005 мкг/ см^3

Готовят из второго рабочего градуировочного раствора, отбирая 5 см^3 в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки раствором для разбавления. Раствор готовят в день использования.

Градуировку анализатора ртути проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

8.5 Построение градуировочного графика

8.5.1 Устанавливают на цифровом табло измерительного блока нулевую точку.

8.5.2 Градуируют прибор, измеряя поглощение для рабочих градуировочных растворов (п.п 8.4.4-8.4.6) с учетом результата измерения для холостой пробы.

$$T_i = E_{хол.} - E_i,$$

где T_i- результат измерения поглощения для i-калибровочного раствора в относительных единицах;

$E_{хол.}$ - результат измерения холостой пробы в относительных единицах;

E_i - результат измерения для i-калибровочного раствора в относительных единицах.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию ртути в градуировочных растворах в мг/дм^3 по оси ординат - среднее значение результата измерения поглощения в относительных единицах соответствующих градуировочных растворов.

Поскольку градуировочный график является линейным в каждом из поддиапазонов и заложен в память анализатора ртути, градуировку прибора проводят по одной концентрации ртути. Проверку градуировочного графика проводят в день выполнения измерений по раствору с массовой концентрацией ртути 0,5 мкг/дм^3, поскольку при работе с большими концентрациями в измерительном тракте прибора происходит накопление ртути, что приводит к необходимости его дополнительной очистки.

8.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

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

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

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

C – аттестованное значение массовой концентрации ртути в образце для градуировки, мг/дм^3;

$u_{I(TOE)}$ - 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.

Анализируемые пробы должны иметь pH=1-2.

В процессе выполнения одной серии измерений необходимо обеспечить постоянство скорости продувки кюветы.

Пробу необходимо продувать до возвращения показаний к выбранной нулевой отметке.

Для анализируемой пробы проводят не менее 4-5 параллельных определений. Одновременно в тех же условиях проводят "холостой опыт" для внесения поправки в результат определения.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Для определения концентрации суммы форм ртути пробу воды перемешивают в течение 5 минут в бутыли. Затем быстро (1-2 минуты) отбирают 50 см^3 пробы мерным цилиндром, переносят в коническую колбу вместимостью 150 см^3. Колбу покрывают часовым стеклом и кипятят на плитке 5 минут, не допуская исчезновения желтой окраски раствора: при необходимости добавляют порциями по 0,5 см^3 раствора бихромата калия. По окончании кипячения раствор охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки раствором для разбавления.

Одновременно с обработкой пробы проводят "холостой опыт", заменяя анализируемую пробу 50 см^3 дистиллированной воды, приготовленной по п.8.1.3.

В пробирку, входящую в комплект анализатора «Юлия-5К» или «Юлия-5КМ», отбирают необходимый объем (2 см^3) раствора минерализованной пробы, устанавливают в пробирку барботер, включают микрокомпрессор и проверяют наличие в пробе легколетучих органических веществ. В случае их обнаружения продувают пробу воздухом до установления показаний прибора на выбранной нулевой отметке Добавляют к пробе 0,3 см^3 раствора олова двухлористого (п.8.3.5) на 2 см^3 анализируемой пробы, измеряют поглощение в относительных единицах.

9.2 Для определения концентрации растворенной формы ртути, из пробы воды подготовленной по п.8.1.5 отбирают пипеткой 2 см^3 фильтрованной пробы и продувают воздухом для удаления летучих примесей, добавляют 0,3 см^3 хлорида олова и прямым измерением в пробе воды определяют содержание ртути, **если содержание органических веществ незначительно.**

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Массовую концентрацию ртути в анализируемой пробе (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C - C_{хол}}{V} \cdot 100 \quad , \qquad (2)$$

где V – объем пробы, взятой для анализа, см^3;

С – массовая концентрация ртути, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

$С_{хол}$ – массовая концентрация ртути, найденная в "холостом опыте", мг/дм^3;

100 – объем, до которого разбавляется проба.

За результат измерений $X_{ср}$ принимают среднее арифметическое значение n параллельных определений.

$$X_{ср} = \frac{\sum X_i}{n}, \qquad (3)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$X_{max} - X_{min} \leq 0{,}01 \cdot CR_{0,95}(n) \cdot X_{ср.}, \qquad (4)$$

где $CR_{0,95}(n)$ - критический диапазон

$$CR_{0,95}(n) = f(n) \cdot \sigma_r \qquad (5)$$

где $f(n)$- коэффициенты критического диапазона, значения приведены в таблице 1 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002;

σ_r - стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, значения приведены в Приложении А.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm = 0{,}01 \cdot U \cdot X$, мг/дм^3,

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

U – значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2).

Значение U приведено в таблице 1.

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm 0.01 \cdot U_л \cdot X$. 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.

Примечание.

При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата измерений;

– способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов измерений возлагают на лицо, ответственное за систему качества в 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:

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

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

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

$C_д$ – величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

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

где $\sigma^2_{l(ТОЕ)_{X'_{ср}}}, \sigma^2_{l(ТОЕ)_{X_{ср}}}$ - стандартные отклонения промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации ртути в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно, мг/дм^3.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (8)$$

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 анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = | C_{ср} - C | \qquad (9)$$

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

C – аттестованное значение массовой концентрации ртути в образце для контроля.

Норматив контроля $К$ рассчитывают по формуле

$$K = 2\sigma_{I(TOE)}, \qquad (10)$$

где $\sigma_{I(TOE)}$ - стандартное отклонение промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации ртути в образце для контроля, мг/дм^3.

Качество контрольной процедуры 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.

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В ДВУХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R .

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 4.

Таблица 4 – Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Питьевая вода	
Св. 0,0001 до 0,002 включ.	50
Св.0,002 до 0,015 включ.	36
Поверхностная и сточная вода	
От 0,00001до 0,0001 включ.	78
Св. 0,0001 до 0,002 включ.	56
Св.0,002 до 0,015 включ.	42

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность[3], %		
		(0,00001 - 0,0001) мг/дм^3	(св 0,0001 - 0,002) мг/дм^3	(св. 0,002 - 0,015) мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов, u_2, %	B	2,8	1,5	1,5
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	2,2	1,8	1,8
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[4], u_r (σ_r), %	A	23	17 (15)*	13 (12)*
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[4], $u_{I(TOE)}$ ($\sigma_{I(TOE)}$), %	A	26	19 (16)*	14 (12,5)*
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	A	28	20 (18)*	15 (13)*
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		34	25 (22)*	19 (17)*
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		68	50 (44)*	38 (34)*

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 питьевых вод.

[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

№ 006/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации ртути в питьевых, поверхностных и сточных водах методом беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрии,

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

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

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:4.20-95 «Методика измерений массовой концентрации ртути в питьевых, поверхностных и сточных водах методом беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрии», 2011 г., на 20 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.

И.о. директора ФБУ «ФЦАО» **С.А. Хахалин**

Дата выдачи: 15.03.2011 г.

125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1, (495) 943-29-44,
gost.e-ecolog.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел.: 646-6088, 808-7817, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 006/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации ртути в питьевых, поверхностных и сточных водах методом беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрии

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 0,00001 до 0,0001 включ.	34	68
Св. 0,0001 до 0,002 включ.	25 (22)*	50 (44)*
Св. 0,002 до 0,015 включ.	19 (17)*	38 (34)*

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации ртути

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации ртути

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		(от 0,00001 – 0,0001) мг/дм^3	(св. 0,0001 – 0,002) мг/дм^3	(св. 0,002 – 0,015) мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов, u_2, %	B	2,8	1,5	1,5
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	2,2	1,8	1,8
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r (σ_r), %	A	23	17 (15)*	13 (12)*
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{I(ТОБ)}$ ($\sigma_{I(ТОБ)}$), %	A	26	19 (16)*	14 (12,5)*
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости u_R (σ_R),%	A	28	20 (18)*	15 (13)*
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		34	25 (22)*	19 (17)*
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн}$) при k = 2, %		68	50 (44)*	38 (34)*

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 питьевых вод.

---

[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 промежуточной прецизионности.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 006/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации ртути в питьевых, поверхностных и сточных водах методом беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрии

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 0,00001 – 0,0001) мг/дм^3	(св. 0,0001 – 0,002) мг/дм^3	(св. 0,002 – 0,015) мг/дм^3
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R[4]		
		78	56 (50)*	42 (36)*

*Значения в скобках представлены для питьевых вод.

Эксперт в области аттестации
методик (методов измерений)
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 раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений. Это проверено по экспериментальным данным, полученным в десяти лабораториях, при разработке [illegible]ики.

gost.e-ecolog.ru