ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»
И.Г.Феофанов
"21" апреля 2010 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛЕЗА (II) В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С О-ФЕНАНТРОЛИНОМ

ПНД Ф 14.1:2:4.259-10

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2010 г.

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГУ «ФЦАО»).

Директор ФГУ «ФЦАО»  И.Л.Феофанов

Разработчик:
Аналитический центр ЗАО "РОСА"
Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, 7
Телефон: (495) 439 52 13
Факс: (495) 435 13 00

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

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику спектрофотометрического определения массовой концентрации железа (II) в неокрашенных и слабоокрашенных пробах питьевых, природных и сточных вод в диапазоне концентрации от 0,05 до 5,0 мг/дм^3.

Определению железа (II) могут мешать медь, кобальт, цинк, кадмий, если присутствуют в концентрациях в 10 и более раз превышающих концентрацию железа.

Селективность метода повышается при добавлении избытка о-фенантролина и работе в области pH 3,5-4,5.

Блок-схема анализа приведена в Приложении 1.

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод основан на образовании оранжево-красного комплекса железа (II) с 1,10-фенантролином и фотометрировании полученных растворов при длине волны 510 нм. Молярный коэффициент поглощения (ε) комплекса железа с 1,10-фенантролином составляет $1{,}10\times10^4$.

В оптимальных условиях окраска развивается в течение 15-20 минут и устойчива во времени.

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений массовых концентраций, значения показателей повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности методики при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации, мг/дм^3	Наименование метрологической характеристики			
	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), δ_c, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95) δ, %
Питьевые и природные воды				
от 0,05 до 0,2 вкл.	5	10	5	20
от 0,2 до 1,0 вкл.	3	7,5	4	15
от 1,0 до 5,0 вкл.	3	5	3	10

Диапазон измерений массовой концентрации, мг/дм^3	Наименование метрологической характеристики			
	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), δ_c, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95) δ, %
Сточные воды				
от 0,05 до 0,2 вкл.	5	12,5	6	25
от 0,2 до 1,0 вкл.	5	10	5	20
от 1,0 до 5,0 вкл.	3	7	4	14

Допускается выполнять анализ проб с более высоким содержанием железа при соответствующем разбавлении пробы.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений и вспомогательное оборудование

3.1.1. Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр, позволяющий проводить измерения оптической плотности при длине волны 510 нм, например, КФК-3, снабженный кюветами с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

3.1.2. Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 300 г и ценой деления 0,0001 г.

3.1.3. Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 1000 г и ценой деления 0,1 г.

3.1.4. Государственный стандартный образец (ГСО) раствора железа с относительной погрешностью определения аттестованного значения не более 1%.

3 1.5. Бидистиллятор стеклянный БС ТУ 25-11.1592 или установка для получения деминерализованной воды (степень чистоты 2 по ГОСТ Р 52501), например, Milli-Pore или Milli-Q.

3.1.6. pH-метр-потенциометр со стеклянным электродом, например, Corning-350 или аналогичный.

3.1.7. Холодильник бытовой любого типа, обеспечивающий хранение проб и растворов при температуре 2 – 10 °С.

3.1.8. Таймер (или часы).

3.2. Посуда лабораторная

3.2.1. Колбы мерные вместимостью 25, 50, 100, 1000 см^3, по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

3.2.2. Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10, 20 $см^3$, по ГОСТ 29277, 2 класс точности.
3.2.3. Цилиндры мерные вместимостью 50 $см^3$, по ГОСТ 1770, 2 класс точности.
3.2.4. Флаконы пластиковые вместимостью 25 – 100 $см^3$ для хранения растворов.
3.2.5. Флаконы пластиковые вместимостью 200-250 $см^3$ для отбора и хранения проб.
3.2.6. Воронки лабораторные.
3.2.7. Стаканы мерные вместимостью 100, 250, 1000 $см^3$, по ГОСТ 1770 .
3.2.8. Стаканчики для взвешивания по ГОСТ 25336.

Допускается использование аналогичных средств измерения и вспомогательного оборудования с метрологическими и техническими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных, в том числе импортных.

3.3. Реактивы и материалы

3.3.1. Аммоний уксуснокислый, ч.д.а., по ГОСТ 3117.
3.3.2. Гидроксиламин солянокислый, ч.д.а., по ГОСТ 5456.
3.3.3. 1,10-фенантролин (о-фенантролин) гидрохлорид (или моногидрат), ч.д.а., по МРТУ 6-09-2047.
3.3.4. Кислота соляная, конц., ос.ч., по ГОСТ 14261.
3.3.5. Кислота уксусная, х.ч., по ГОСТ 61.
3.3.6. Соль Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2*6H_2O$, х.ч., по ГОСТ 4208.
3.3.7. Вода дистиллированная, по ГОСТ 6709 или деионизированная по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты).
3.3.8. Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181.
3.3.9. Шприцы одноразовые на 20 или 50 $см^3$.
3.3.10. Фильтры бумажные «белая лента», по ТУ 2642-001-13927158.
3.3.11. Фильтры бумажные «синяя лента», по ТУ 6-09-1678.
3.3.12. Фильтры мембранные с размером пор 0,45 мкм, например, производства фирмы Millipore, Albet и др.

Допускается использовать аналогичные реактивы и материалы более высокой квалификации или импортные аналоги.

4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

4.2. При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке результатов могут быть допущены инженеры или лаборанты с высшим или средне-специальным образованием, имеющие навыки работы в химической лаборатории, владеющие техникой спектрофотометрического анализа, изучившие правила эксплуатации используемого оборудования.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	20 – 28 °С
относительная влажность воздуха	не более 80 % при температуре 25 °С
частота переменного тока	(50±1) Гц
напряжение в сети	(220±22) В

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

7.1. Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592 «Вода. Общие требования к отбору проб».

7.2. Для отбора, хранения и транспортировки проб используют емкости из полиэтилена или стекла. Объём отбираемой пробы воды должен быть не менее 200 $см^3$. Предварительно в емкости вносят 2 $см^3$ концентрированной соляной кислоты на 100 $см^3$ пробы. Емкость полностью наполняют водой и плотно закрывают. Следует избегать контакта пробы с воздухом. Срок хранения законсервированных проб 24 часа при температуре 2 – 10 °С.

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

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

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка прибора

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

8.2. Приготовление растворов

8.2.1. Приготовление 0,5% раствора о-фенантролина.

Для приготовления 0,5% раствора взвешивают 0,50 г 1,10-фенантролина гидрохлорида ($C_{12}H_9N_2 \cdot HCl$) и растворяют в мерном стакане в небольшом количестве воды, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора – 7 дней при температуре 2-10 °С.

8.2.2. Приготовление ацетатного буферного раствора (pH 4,5-4,6).

Взвешивают 250 г аммония уксуснокислого и растворяют в 100 – 150 см^3 дистиллированной воды, прибавляют 500 см^3 ледяной уксусной кислоты и доводят до 1 дм^3 дистиллированной водой. Величину pH контролируют с помощью pH-метра. Раствор устойчив в течение 3 месяцев при температуре 2-10 °С.

8.2.3. Приготовление раствора солянокислого гидроксиламина.

Взвешивают 10 г солянокислого гидроксиламина и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор устойчив в течение двух недель при температуре 2 - 10 °С.

8.2.4. Приготовление основного градуировочного раствора железа (III) 10 мг/дм^3.

1 см^3 стандартного раствора ионов железа (ГСО) с концентрацией 1 мг/см^3 с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 10 мг/дм^3 железа. Срок хранения раствора 1 месяц при температуре 2 – 10 °С.

8.2.5. Приготовление рабочего градуировочного раствора железа (III) 1 мг/дм^3.

Для приготовления рабочего градуировочного раствора железа 5 см^3 основного градуировочного раствора с концентрацией 10 мг/дм^3 с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученный рабочий градуировочный раствор содержит 1 мг/дм^3 железа. Раствор используют в день приготовления.

8.2.6. Приготовление исходного градуировочного раствора железа (II) из соли Мора.

Взвешивают 0,70 г соли Мора и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный исходный раствор содержит 1000 $мг/дм^3$ железа. Срок хранения раствора 1 месяц при температуре 2 – 10 °С.

8.2.7. Приготовление основного градуировочного раствора железа (II) 10 $мг/дм^3$ из соли Мора.

1 $см^3$ исходного градуировочного раствора ионов железа (II) с концентрацией 1000 $мг/дм^3$ с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 10 $мг/дм^3$ железа. Срок хранения раствора 7 дней при температуре 2 – 10 °С.

8.2.8. Приготовление рабочего градуировочного раствора железа (II) 1 $мг/дм^3$ из соли Мора.

5 $см^3$ основного градуировочного раствора железа (II) с концентрацией 10 $мг/дм^3$ с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученный рабочий градуировочный раствор содержит 1 $мг/дм^3$ железа(II). Раствор используют в день приготовления.

8.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают не менее чем по 5 точкам. Для этого готовят шкалу градуировочных растворов в двух повторностях с содержанием железа (II или III) 0,0020; 0,004; 0,008; 0,020; 0,040 и 0,050 мг в мерной колбе вместимостью 50 $см^3$, что соответствует концентрации 0,05; 0,10; 0,20; 0,50; 1,0 и 1,25 $мг/дм^3$ в пересчете на 40 $см^3$ пробы.

При использовании градуировочных растворов, приготовленных из раствора ***железа (III)***, в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ вносят соответственно 2,0; 4,0; 8,0 $см^3$ рабочего градуировочного раствора железа с концентрацией 1 $мг/дм^3$ и 2,0; 4,0; 5,0 $см^3$ основного градуировочного раствора железа с концентрацией 10 $мг/дм^3$. Затем в каждую колбу приливают примерно по 10 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, 1 $см^3$ раствора солянокислого гидроксиламина для восстановления железа (III) до железа (II), 8 $см^3$ ацетатного буферного раствора и 2 $см^3$ раствора о-фенантролина, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Через 15-20 минут измеряют оптическую плотность приготовленных смесей при λ=510 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм. В качестве раствора сравнения используют «холостой» раствор (дистиллированная вода, в которую добавляют 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, 1 $см^3$ раствора солянокислого гидроксиламина, 8 $см^3$ ацетатного буферного раствора и 2 $см^3$ раствора о-фенантролина).

При использовании градуировочных растворов, приготовленных из раствора ***железа (II)***, в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ вносят соответственно 2,0; 4,0; 8,0 $см^3$ рабочего градуировочного раствора железа с концентрацией 1 $мг/дм^3$ и 2,0; 4,0; 5,0 $см^3$ основного градуировочного раствора железа с концентрацией 10 $мг/дм^3$. Затем в каждую колбу приливают примерно по 10 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 8 $см^3$ ацетатного буферного раствора и 2 $см^3$ раствора о-фенантролина, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Через 15-20 минут измеряют оптическую плотность приготовленных смесей при λ=510 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм. В качестве раствора сравнения используют «холостой» раствор (дистиллированная вода, в которую добавляют 8 $см^3$ ацетатного буферного раствора и 2 $см^3$ раствора о-фенантролина).

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности от концентрации железа, устанавливают графически и рассчитывают по методу наименьших квадратов.

По уравнению аппроксимирующей функции определяют К - коэффициент пересчета оптической плотности в значения концентрации ($мг/дм^3$).

Градуировочную характеристику устанавливают не реже одного раза в 3 месяца и обязательно при смене партий любого из реактивов или использовании другого спектрофотометра.

Чистота посуды и качество используемых реактивов и материалов контролируются проведением предварительного анализа «холостой» пробы.

8.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Стабильность градуировочной характеристики проверяют с каждой партией анализируемых проб по одному из градуировочных растворов (см. п. 8.3.). Концентрацию железа (II) в градуировочном растворе определяют, используя ранее установленную градуировочную характеристику. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если полученное значение концентрации градуировочного раствора отличается от аттестованного значения не более чем на 15 % во всем диапазоне концентраций.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности. Повторяют контроль с использованием не менее двух других градуировочных растворов, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении отклонения хотя бы одного результата градуировочную характеристику устанавливают заново.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При определении железа (II) пробу анализируемой воды фильтруют через бумажный фильтр «белая лента» или «синяя лента». Если проба не стала прозрачной, то ее дополнительно фильтруют через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм. Аликвоту пробы 40 $см^3$ вносят в мерную колбу (мерный цилиндр) вместимостью 50 $см^3$, добавляют 8 $см^3$ ацетатного буферного раствора и 2 $см^3$ раствора о-фенантролина и перемешивают. Через 15-20 минут измеряют поглощение раствора при длине волны 510 нм относительно «холостой» пробы. Для приготовления «холостой» пробы в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят приблизительно 20 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 8 $см^3$ ацетатного буферного раствора и 2 $см^3$ раствора о-фенантролина, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Если для анализа используют объем пробы меньше 40 $см^3$, при расчете результата анализа учитывают коэффициент разбавления:

$$X = C \times 40/V,$$

где C – концентрация железа (II), найденная по градуировочной характеристике, мг/ $дм^3$;

V – объем пробы, используемый для анализа, $см^3$;

X – концентрация железа (II) в анализируемой пробе, мг/$дм^3$.

10. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Результаты анализа в протоколе представляют в виде:

$$X \pm \Delta \text{ , мг/дм}^3 \text{ ,}$$

Значение Δ вычисляют по формуле:

$$\Delta = \delta \times X \times 0{,}01 \text{ ,}$$

где δ -показатель точности при доверительной вероятности P = 0,95., %; (см. табл. 1).

X – значение концентрации железа (II) в анализируемой пробе, мг/$дм^3$.

Результаты измерений округляются с точностью:

от 0,05 до 0,1 – до 0,001;

от 0,1 до 1,0 – до 0,01;

от 1 до 10 – до 0,1.

11. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1. При необходимости контроль приемлемости результатов измерений (или анализа), полученных в условиях повторяемости (сходимости), осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6 исходя из условия:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \times X_{ср} \times r,$$

где X_1 ; X_2 – результаты измерений, полученные в условиях повторяемости, мг/дм^3;

$X_{ср.}$ – среднеарифметическое значение результатов параллельных измерений, мг/дм^3;

r – значение предела повторяемости, % (см. табл. 2).

11.2. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят с учетом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и значений предела воспроизводимости (R) (см. табл. 2).

Таблица 2

Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Диапазон измерений массовой концентрации, мг/дм^3	Наименование метрологической характеристики	
	Предел повторяемости, n=2, r, %	Предел воспроизводимости, n=2, R, %
Питьевые и природные воды		
от 0,05 до 0,2 вкл.	14	28
от 0,2 до 1,0 вкл.	8	21
от 1,0 до 5,0 вкл.	8	14
Сточные воды		
от 0,05 до 0,2 вкл.	14	35
от 0,2 до 1,0 вкл.	14	28
от 1,0 до 5,0 вкл	8	20

12. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

12.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений путем оценки погрешности с использованием образцов для контроля;

- контроль стабильности результатов измерений путем контроля стабильности погрешности и среднеквадратического отклонения повторяемости и промежуточной прецизионности.

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

12.2. Контроль процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля.

Образцами для контроля (ОК) являются растворы, приготовленные с использованием соли Мора. Для приготовления ОК используют дистиллированную воду или рабочую пробу воды, не содержащую определяемый компонент.

Анализируют ОК в соответствии с прописью методики. Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = X - C, \text{ где}$$

X–результат анализа, мг/дм^3;

C–аттестованное значение железа в образце для контроля, мг/дм^3.

Для оценки качества процедуры выполнения анализа рассчитывают норматив контроля К по формуле:

$$К = \Delta_л,$$

где $\pm \Delta_л$ – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению ОК, мг/дм^3.

Примечание: На первом этапе допускается считать $\Delta_л = 0{,}84\ \Delta$, *где* Δ *– показатель точности МВИ, рассчитанный по формуле:* $\Delta = \delta * 0{,}01 * C$, *где* δ *- показатель точности, % (см. табл. 1), C – аттестованное значение ОК.*

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$|К_к| \le |К|$$

процедуру анализа признают удовлетворительной. Претензии к качеству процесса измерений не предъявляют.

При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

12.3. Контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок.

Образцами для контроля являются реальные пробы воды, отобранные в традиционных точках контроля состава вод. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Отобранный объем делят на две равные части, первую из которых анализируют в соответствии с методикой и получают результат анализа исходной рабочей пробы X_1, а во вторую часть делают добавку железа (II) (С), используя раствор соли Мора, и анализируют в соответствии с методикой, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой X_2. Результаты анализа исходной рабочей пробы X_1 и рабочей пробы с добавкой X_2 получают по возможности в одинаковых условиях, т.е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одних и тех же реактивов и т.д.

Результат контрольной процедуры $K_к$ (мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$K_к = X_2 - X_1 - C \text{ , где}$$

X_1 - результат анализа рабочей пробы, мг/дм^3;

X_2 - результат анализа рабочей пробы с добавкой анализируемого компонента, мг/дм^3;

С - величина добавки анализируемого компонента, мг/дм^3;

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$|K_к| \le |K|, \text{ где}$$

К - норматив контроля погрешности (мг/дм^3), рассчитанный по формуле.

$$K = \sqrt{(\Delta_{лх_1})^2 + (\Delta_{лх_2})^2}, \text{ где}$$

$\Delta_{ЛХ1}$ – значение характеристики погрешности измерения концентрации в рабочей пробе, мг/дм^3;

$\Delta_{ЛХ2}$ – значение характеристики погрешности измерения концентрации в рабочей пробе с добавкой, мг/дм^3.

Значения $\Delta_{ЛХ1}$ и $\Delta_{ЛХ2}$ (мг/дм^3) устанавливаются лабораторией при реализации методики и обеспечиваются контролем стабильности результатов измерений.

Примечание: Допустимо характеристику погрешности для результатов измерений (X_1 и X_2) при внедрении методики в лаборатории рассчитывать по формуле:

$$\Delta_л = 0{,}84\Delta,$$

где $\Delta = \delta * 0{,}01 * X_i$; *мг/дм*^{3}

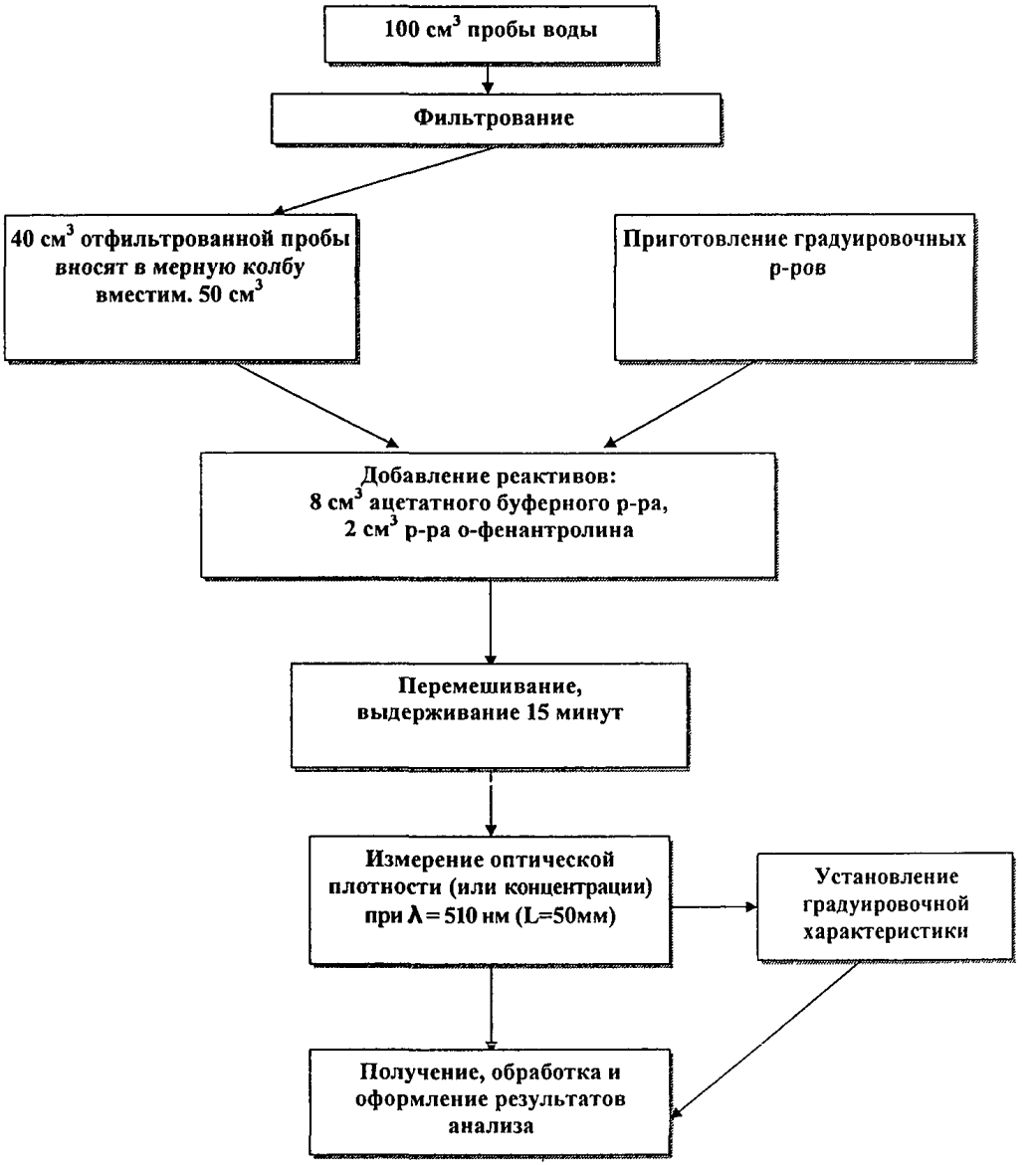
δ *-показатель точности, % (см. таблицу 1).*

По мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений характеристику погрешности уточняют.

При превышении норматива контроля погрешности эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива К выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Блок-схема определения железа



003192

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.03.166 / 2009

Методика выполнения измерений массовой концентрации железа (II) в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом с о-фенантролином,

наименование измеряемой величины, объекта и метода измерений

разработанная Аналитическим центром контроля качества воды ЗАО «РОСА» (г. Москва),

наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ

вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе **С.В. Медведевских**

Зав. лабораторией Г.И.Терентьев

Дата выдачи: 14.12.2009г.

Срок действия: ----

МП:

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская,4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: gost.e-ecolog.ru

МЕТРОН

Приложение к свидетельству № 223.1.01.11.166 / 2009
об аттестации методики выполнения измерений
массовой концентрации железа (II) в питьевых, природных и сточных водах
фотометрическим методом с о-фенантролином

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости, правильности и повторяемости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm \delta_c$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
Питьевые и природные воды				
от 0,05 до 0,2 вкл.	5	10	5	20
св. 0,2 до 1 вкл.	3	7,5	4	15
св. 1 до 5 вкл.	3	5	3	10
Сточные воды				
от 0,05 до 0,2 вкл.	5	12,5	6	25
св. 0,2 до 1 вкл.	5	10	5	20
св. 1 до 5 вкл.	3	7	4	14

2 Диапазон измерений, 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, %
Питьевые и природные воды		
от 0,05 до 0,2 вкл.	14	28
св. 0,2 до 1 вкл.	8	21
св. 1 до 5 вкл.	8	14
Сточные воды		
от 0,05 до 0,2 вкл.	14	35
св. 0,2 до 1 вкл.	14	28
св. 1 до 5 вкл.	8	20

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают
- оперативный контроль процедуры измерений,
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории

Старший научный сотрудник лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» О.В.Кочергина

gost.e-ecolog.ru

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