ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

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

_____ С.А. Хахалин

"23" марта 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ОБЩЕГО ЖЕЛЕЗА В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

ПНД Ф 14.1:2:4.50-96

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1996 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

Разработчик:

«Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»)
Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я № 86
Телефон: (495) 943-29-44
Телефон/факс: (495) 781-64-95; факс: (495) 781-64-96
E-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

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 общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой.

Диапазон измерений от 0,05 до 10 мг/дм^3 без разбавления и концентрирования пробы.

Если массовая концентрация железа общего в анализируемой пробе превышает 10,0 мг/дм^3, необходимо разбавлять пробу таким образом, чтобы массовая концентрация железа общего соответствовала регламентированному диапазону.

Если массовая концентрация железа общего в анализируемой пробе ниже 0,1 мг/дм^3, пробу необходимо концентрировать путем упаривания.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе органических веществ, нитритов, полифосфатов и др. устраняется специальной подготовкой пробы (см. п.9.1).

При наличии в анализируемой пробе ионов хрома и цинка в количествах, превышающих в 10 раз концентрацию железа общего; меди и кобальта при массовых концентрациях, превышающих 2,0 мг/дм^3, следует использовать другую методику.

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.

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

– оценке качества проведения испытаний в лаборатории;

– оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

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

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 0,05 до 0,5 включ.	12	24
Св. 0,5 до 5 включ.	7,5	15
Св. 5 до 10 включ.	5	10

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, оборудование и материалы:

3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 425$ и $\lambda = 500$ нм.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 и 50 мм.

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.

Плитка электрическая лабораторная с регулятором температуры и закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

Сушильный шкаф электрический.

Государственные стандартные образцы (ГСО) состава раствора ионов железа с массовой концентрацией 1 мг/дм^3. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации не более 1% при Р=0,95.

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

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.

3.2 Посуда

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

Колбы Кн-1-250 ТС, ГОСТ 25336-82.

Пипетки мерные 4(5)-2-1(2); 6(7)-2-5(10), ГОСТ 29227-91.

Бутыли из стекла или полиэтилена с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 250-500 $см^3$ для отбора и хранения проб.

Примечания.

1 Допускается использование других средств измерений, вспомогательного оборудования, посуды и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.3 Реактивы, материалы

Аммоний хлористый, ГОСТ 3773-72.

Кислота соляная, ГОСТ 3118-77.

Кислота азотная, ГОСТ 4461-77.

Кислота серная, ГОСТ 4204-77.

Кислота сульфосалициловая, ГОСТ 4478-78.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

Аммиак водный, ГОСТ 3760-79.

Натрий хлористый, ГОСТ 4233-77.

Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09-1181-89.

Примечания.

1 Все реактивы, используемые для измерений, 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 общего железа основан на образовании сульфосалициловой кислотой или ее натриевой солью с солями железа окрашенных комплексных соединений, причем в слабокислой среде сульфосалициловая кислота реагирует только с солями железа (III) (красное окрашивание), а в слабощелочной среде - с солями железа (II) и железа (III) (желтое окрашивание).

Оптическую плотность окрашенного комплекса для железа общего измеряют при длине волны $\lambda = 425$ нм, для железа (III) - при длине волны $\lambda = 500$ 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 фотометрического анализа, изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоэлектроколориметра и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

температура окружающего воздуха (20±5)°С;

атмосферное давление (84,0-106,7) кПа (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: подготовка посуды для отбора проб, отбор проб, подготовка прибора к работе, приготовление вспомогательных и градуировочных растворов, установление и контроль стабильности градуировочной характеристики.

8.1 Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором СМС, промывают водопроводной водой, хромовой смесью, опять водопроводной водой, а затем 3-4 раза дистиллированной водой.

8.1 Отбор и хранение проб

8.2.1 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".

8.2.2 Пробы воды отбирают в бутыли из полимерного материала или стекла, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 250 $см^3$.

8.2.3 Если анализ выполняется в течение суток, пробу отбирают не консервируя. При невозможности выполнения измерений в указанные сроки пробу консервируют одним из следующих способов:

- если необходимо определять сумму растворенной и нерастворенной форм железа, к пробе добавляют 2 $см^3$ концентрированной соляной кислоты или 2,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты на каждые 100 $см^3$ пробы;

- если необходимо определять железо растворенное, то отобранную пробу сразу фильтруют через мембранный фильтр (0,35-0,45 мкм), поместив в приемную колбу 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты на каждые 100 $см^3$ пробы.

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

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

место, время отбора;

номер пробы;

объем пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8.3 Подготовка прибора

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

8.4 Приготовление растворов

8.4.1 Приготовление 20%-ного раствора сульфосалициловой кислоты

20,0 г сульфосалициловой кислоты помещают в колбу и растворяют в 80 $см^3$ дистиллированной воды.

8.4.2 Приготовление раствора аммиака (1:1)

Смешивают равные части концентрированного аммиака и дистиллированной воды.

8.4.3 Приготовление раствора хлорида аммония

Навеску хлорида аммония (107 г) помещают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения - 1 неделя.

8.4.4 Приготовление основного раствора железа из ГСО[3] с концентрацией 100 мг/$дм^3$

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. 1 $дм^3$ раствора должен содержать 100 мг железа.

Срок хранения - один месяц.

8.4.5 Приготовление рабочего раствора железа с концентрацией 100 мг/$дм^3$

Рабочий раствор готовят в день проведения измерений путем разбавлением основного раствора в 10 раз дистиллированной водой в мерной колбе. Раствор готовят в день проведения измерений.

8.5 Построение градуировочных графиков

Для построения градуировочных графиков необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией железа общего от 0,1 до 10,0 мг/$дм^3$. Условия измерений и ход проведения анализа должны соответствовать п.п. 7 и 9.

Состав и количество образцов для построения градуировочных графиков приведены в таблице 2. Неопределенность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5 %.

[3] Приготовление градуировочных растворов из соли железа приведено в Приложении Б.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Массовая концентрация ионов железа в градуировочных растворах в мг/дм^3	Аликвотная часть раствора (см^3), помещаемая в мерную колбу вместимостью 100 см^3	
		Рабочий градуировочный раствор с концентрацией 10 мг/дм^3 (*градуировочный график 1*, кювета 50 мм)	Основной градуировочный раствор с концентрацией 100 мг/дм^3 (*градуировочный график 2*, кювета 10 мм)
1	0,00	0,00	
2	0,10	1,00	
3	0,25	2,50	
4	0,50	5,00	
5	0,75	7,50	
6	1,00	10,00	1,00
7	2,50		2,50
8	5,0		5,00
9	7,5		7,50
10	10,0		10,00

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 п.8.6).

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

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

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

C – аттестованное значение массовой концентрации железа;

$u_{I(TOE)}$ - 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 Измерению массовой концентрации железа с применением раствора сульфосалициловой кислоты мешает собственная окраска пробы. Если окраска пробы сохраняется после проведения пробоподготовки (п.9.1.2), то окрашенную пробу обрабатывают по п.9.2, но без добавления сульфосалициловой кислоты. Измеряют оптическую плотность и найденную величину вычитают из полученного результата.

9.1.2 Для устранения мешающего влияния органических веществ пробу озоляют. При озолении пробы, в стакан из термостойкого стекла вместимостью 100 см^3 помещают аликвоту пробы в зависимости от содержания в ней железа (0,1-10,0 мг/дм^3). Последовательно прибавляют 2,0 и 5,0 см^3 концентрированной серной и азотной кислоты соответственно, накрывают часовым стеклом и кипятят смесь в вытяжном шкафу до появления густого белого дыма, после чего нагревание прекращают. Раствор

охлаждают до комнатной температуры, разбавляют дистиллированной водой и нагревают до кипения для растворения труднорастворимых солей, фильтруют (в случае необходимости), переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и проводят измерения по п.п.9.2, 9.1.

9.2 Определение железа общего (суммы Fe^{2+} и Fe^{3+})

Если в обработке пробы по п.9.1.2 нет необходимости, то к отобранному объему (100 см^3 и менее) добавляют 0,5 см^3 концентрированной азотной кислоты и упаривают раствор до 1/3 объема.

Полученный раствор с концентрацией железа от 0,1 до 10,0 мг/дм^3 фильтруют через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают 2,0 см^3 аммония хлористого (п.8.4.3), 2,0 см^3 сульфосалициловой кислоты (п.8.4.1), 2,0 см^3 аммиака (п.8.4.2), pH раствора должен составлять 7-8 (по индикаторной бумаге). Доводят до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают и оставляют на 5 минут до развития окраски. Оптическую плотность полученного раствора измеряют при длине волны λ = 425 нм в кювете с длиной поглощающего слоя 50 или 10 мм по отношению к холостому раствору, проведенному с дистиллированной водой через весь ход анализа. По градуировочному графику находят содержание железа общего.

9.3 Определение железа (III)

Определение можно проводить только в тех случаях, когда пробу не обрабатывали с целью разрушения органических компонентов, не кипятили и не консервировали, т.к. при этом железо (II) окисляется до железа (III).

Пробу объемом 80,0 см^3 и менее, в зависимости от концентрации, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, нейтрализуют раствором аммиака или соляной кислоты до pH 3-5 по индикаторной бумаге, прибавляют 2 см^3 сульфосалициловой кислоты (п.8.4.1), доводят до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают и оставляют на 5 мин до полного развития окраски.

Оптическую плотность полученного раствора измеряют при длине волны λ = 500 нм в кювете с длиной поглощающего слоя 10 или 50 мм по отношению к холостому раствору, проведенному с дистиллированной водой через весь ход измерений. По градуировочному графику находят массовую концентрацию железа общего.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию железа рассчитывают по формуле:

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

где X – массовая концентрация железа в анализируемой пробе, мг/дм^3;

C – массовая концентрация железа, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

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

V - объем, взятый для измерений, см^3.

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.

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, %
От 0,05 до 0,5 включ.	18
Св. 0,5 до 5 включ.	11
Св. 5 до 10 включ.	8

При невыполнении условия (4) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm = 0,01 \cdot U \cdot X$, 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 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

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right|, \qquad (5)$$

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

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

$C_д$ – величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 2\sqrt{\sigma^2_{I(TOE)_{X'_{ср}}} + \sigma^2_{I(TOE)_{Y_{ср}}}}, \qquad (6)$$

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

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 $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | C_{ср} - C |, \qquad (8)$$

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

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 2\sigma_{I(ТОЕ)}, \qquad (9)$$

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

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.

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ДВУХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, 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, %
От 0,05 до 0,5 включ.	27
Св. 0,5 до 5 включ.	17
Св. 5 до 10 включ.	11

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений 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[4], %		
		(от 0,05 – 0,5) мг/дм^3	(св. 0,5 - 5) мг/дм^3	(св. 5 - 10) мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	В	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	В	1,6	1,5	1,5
Подготовка проб к анализу, u_3, %	В	1,8	1,8	1,8
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[5], u_r (σ_r), %	А	6,5	4	3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[5], $u_{I(TOE)}$ ($\sigma_{I(TOE)}$), %	А	9	5	3,5
Стандартное отклонение измерений полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	А	9,5	6	4
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		12	7,5	5
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		24	15	10

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.

[4] Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.
[5] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Б.1 Приготовление основного градуировочного раствора из соли железа с концентрацией 100 мг/дм^3

Навеску железоаммонийных квасцов 0,8634 г помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в дистиллированной воде, прибавляют 2 см^3 концентрированной соляной кислоты и доводят дистиллированной водой до метки.

Срок хранения - один месяц.

Б.2 Приготовление рабочего стандартного раствора с концентрацией 10 мг/дм^3 из основного градуировочного раствора

Рабочий градуировочный раствор готовят в день проведения измерений разбавлением основного стандартного раствора в 10 раз дистиллированной водой.

Б.3 Реактивы

Квасцы железоаммонийные по ТУ 6-09-5359-88

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77

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

№ 008/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой;

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 14.1:2:4:50-96 «Методика измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой», 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

125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1, тел.: (495) 943-19-44, www.fcao.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел.: 646-8059, 508-7817, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 008/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой

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 0,05 до 0,5 вкл.	12	24
Св. 0,5 до 5 вкл.	7,5	15
Св. 5 до 10 вкл.	5	10

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации железа

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации железа

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		(0,05 – 0,5) мг/дм^3	(св. 0,5 – 5) мг/дм^3	(св. 5 – 10) мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	B	1,6	1,5	1,5
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	1,8	1,8	1,8
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r (σ_r), %	A	6,5	4	3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{I(ТОБ)}$ ($\sigma_{I(ТОБ)}$), %	A	9	5	3,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R),%	A	9,5	6	4
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		12	7,5	5
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		24	15	10

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 промежуточной прецизионности.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 008/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой
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 0,05 – 0,5) мг/дм^3	(св. 0,5 – 5) мг/дм^3	(св. 5 – 10) мг/дм^3
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r		
		18	11	8
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R[4]		
		27	17	11

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 данной методики.

gost.e-ecolog.ru