ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

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



_____ А.А. Хахалин
"23" мая 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ МЕДИ В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ СВИНЦА

ПНД Ф 14.1:2:4.48-96

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 массовой концентрации ионов меди в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца.

Диапазон измерений от 0,001 до 1,0 мг/дм^3.

Если массовая концентрация ионов меди в анализируемой пробе превышает 0,06 мг/дм^3, необходимо разбавлять пробу таким образом, чтобы массовая концентрация ионов меди соответствовала регламентированному диапазону.

Если массовая концентрация ионов меди в анализируемой пробе ниже 0,002 мг/дм^3, пробу необходимо концентрировать путем упаривания.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием комплексных цианидов, органических веществ и висмута в концентрации, превышающей 0,03 мг/дм^3, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п. 9.1).

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений[1] – расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата 2 приведены в таблице 1. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А.

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений,	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте хвата k = 2, %
От 0,001 до 0,005 включ.	24	48
Св. 0,005 до 0,01 включ.	15	30
Св. 0,01 до 1 включ.	10	20

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

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

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

– оценке качества проведения испытаний в лаборатории;

– оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений, вспомогательное оборудование

Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 430$ нм.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 5 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 по ГОСТ 14919-83.

Изделия с пористыми пластинами для фильтрования растворов и очистки газов:

пластинки пористые фильтрующие ПОР;

тигли фильтрующие ТФ.

Или фильтры Шотта по ГОСТ 25336-82.

Сушильный шкаф электрический.

Баня песчаная по ТУ 46-775-77.

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

3.2 Посуда

Колбы мерные 2-100 (500, 1000)-2 по ГОСТ 1770-74.

Колбы конические Кн-1-250-14/23 ТС по ГОСТ 25336-82.

Пипетки с делениями 0,1 см 4(5)-2-1(2); 6(7)-1-5(10) по ГОСТ 29227-91.

Пипетки без делений с 1 отметкой 100, 50 см^3 по ГОСТ 29169-91.

Стаканы Н-1-150 ТСХ, ГОСТ 25336-82.

Воронки делительные вместимостью 200, 500 $см^3$, ГОСТ 25336-82.

Цилиндры вместимостью 10, 20, 30, 1000 $см^3$, ГОСТ 1770-74.

Бутыли из стекла или полиэтилена с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500 $см^3$ 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

Вода бидистиллированная по ТУ 6-09-2502-77.

Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.

Натрия N, N - диэтилдитиокарбамат 3-х водный по ГОСТ 8864-71.

Медь сернокислая 5-ти водная по ГОСТ 4165-78.

Кислота серная по ГОСТ 4204-77.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461-77.

Углерод четыреххлористый (тетрахлорид углерода) по ГОСТ 20288-74.

Свинец уксуснокислый 3-х водный по ГОСТ 1027-67.

Гипохлорит кальция по ГОСТ 25263-82

или гипохлорит натрия по ГОСТ11086.

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 ионов меди основан на взаимодействии раствора диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода с ионами меди в кислой среде (pH=1,0–1,5) с образованием диэтилдитиокарбамата меди, окрашенного в желто-коричневый цвет. Оптическую плотность раствора измеряют при λ=430 нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 5 мм.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

5.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

5.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

5.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой экстракционно-фотометрического анализа, изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоколориметра 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: отбор проб, подготовка прибора к работе, приготовление вспомогательных и градуировочных растворов, построение градуировочного графика, контроль стабильности градуировочной характеристики.

8.1 Отбор и хранение проб воды

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".

8.1.2 Всю посуду, применяемую в процессе измерений и для отбора проб, необходимо мыть разбавленной 1:1 азотной кислотой.

8.1.3 Пробы воды отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутыли, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 500 $см^3$.

8.1.4 Пробы анализируют в день отбора или консервируют следующим образом: к пробе добавляют 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты на 1 $дм^3$ пробы или 5 $см^3$ соляной кислоты (1:1) на 1 $дм^3$. Пробы, содержащие цианиды, не следует консервировать.

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

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

место, время отбора;

объем пробы;

номер пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8.2 Подготовка прибора к работе

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

8.3 Приготовление растворов

8.3.1 Приготовление раствора серной кислоты (1:1).

Смешивают равные объемы концентрированной серной кислоты и бидистиллированной воды, осторожно приливая кислоту к воде.

Срок хранения 6 месяцев.

8.3.2 Приготовление раствора серной кислоты (1:3).

1 объём концентрированной серной кислоты добавляют при перемешивании к 3 объемам бидистиллированной воды.

Срок хранения 6 месяцев.

8.3.3 Приготовление раствора гипохлорита натрия.

30 г хлорной извести или гипохлорита натрия растворяют в 1 $дм^3$ бидистиллированной воды, 1 $см^3$ раствора должен содержать около 2,5 мг "активного хлора". Срок хранения 10 суток.

8.3.4 Приготовление раствора соляной кислоты.

В мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ наливают 300 $см^3$ бидистиллированной воды, приливают 495 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, перемешивают и доводят бидистиллированной водой до метки, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

8.3.5 Приготовление раствора соляной кислоты (1:1).

Смешивают равные объемы концентрированной соляной кислоты и бидистиллированной воды, осторожно приливая кислоту к воде.

Срок хранения 6 месяцев.

8.3.6 Приготовление раствора азотной кислоты (1:1).

Смешивают равные объемы концентрированной азотной кислоты и бидистиллированной воды, осторожно приливая кислоту к воде..

Срок хранения 6 месяцев.

8.3.7 Приготовление раствора диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода.

В делительную воронку вместимостью 500 $см^3$ помещают 50-100 $см^3$ бидистиллированной воды, прибавляют 0,1 г ацетата свинца, перемешивают до его растворения и вводят раствор 0,1 г диэтилдитиокарбамата натрия, растворенного в небольшом количестве бидистиллята. Образуется белый осадок диэтилдитиокарбамата свинца.

Приливают 250 $см^3$ тетрахлорида углерода и взбалтывают, осадок растворяется в тетрахлориде углерода. Водный слой отбрасывают, органический слой фильтруют через сухой бумажный фильтр, собирая его в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$. Разбавив полученный раствор тетрахлоридом углерода до метки, переносят в склянку из темного стекла.

Срок хранения 3 месяца.

8.3.8 Приготовление основного градуировочного раствора ионов меди из ГСО[3] с массовой концентрацией 0,1 мг/$см^3$.

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. 1 $см^3$ раствора должен содержать 0,1 мг меди.

Срок хранения 1 месяц.

8.3.9 Приготовление рабочего градуировочного раствора ионов меди с массовой концентрацией 0,001 мг/$см^3$.

10 $см^3$ основного раствора, приготовленного из ГСО, помещают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и разбавляют до метки дистиллированной водой. 1 $см^3$ раствора содержит 0,001 мг меди.

Раствор готовят в день проведения измерений, хранению не подлежит.

---

[3] Приготовление градуировочных растворов из меди сернокислой приведено в Приложении Б.

8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки определяемого компонента в концентрации 0,002-0,06 мг/дм^3. Условия измерений, процедура выполнения измерений должны соответствовать п.п. 7, 9.

Состав и количество образцов для градуировки для построения градуировочного графика приведены в таблице 2.

Неопределенность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5%.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Массовая концентрация ионов меди в градуировочных растворах, мг/дм^3	Аликвотная часть рабочего раствора, с концентрацией 0,001 мг/см^3, помещаемого в мерную колбу на 100 см^3, (см^3)
1	0,000	0,0
2	0,002	0,2
3	0,005	0,5
4	0,010	1,0
5	0,020	2,0
6	0,030	3,0
7	0,040	4,0
8	0,050	5,0
9	0,060	6,0

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.

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене партий реактивов, после поверки или ремонта прибора. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

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

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

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

C – аттестованное значение массовой концентрации меди;

$u_{I(TOE)}$ - 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 Комплексные цианиды разрушают выпариванием пробы в вытяжном шкафу после добавления к ней 0,5 см^3 разбавленной (1:1) серной кислоты и 5 см^3 концентрированной азотной кислоты. К остатку после выпаривания добавляют 1 см^3 концентрированной соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Полученный остаток растворяют в бидистиллированной воде, при необходимости, подогревая смесь и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель. Такая пробоподготовка служит также для исключения мешающего влияния небольших количеств органических веществ.

9.1.2 Пробы с высоким содержанием органических веществ, мешающих реакции, необходимо минерализовать выпариванием с азотной и серной кислотами. К отмеренному объему пробы приливают 1-2 $см^3$ концентрированной серной кислоты, 3-5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, выпаривают в вытяжном шкафу до появления белого дыма серной кислоты. Если полученный раствор будет непрозрачным и окрашенным, прибавляют еще 5 $см^3$ азотной кислоты и вновь выпаривают до появления паров серной кислоты. Операцию повторяют до тех пор, пока раствор не станет прозрачным и бесцветным. Раствор выпаривают досуха. Затем поступают так, как указано в п.9.1.

9.1.3 Комплексные цианиды можно также разрушить гипохлоритом. К пробе объемом 200 $см^3$ прибавляют 20 $см^3$ раствора гипохлорита (п. 8.3.3), дают постоять 5 минут, затем прибавляют 5 $см^3$ разбавленной (1:3) серной кислоты, раствор кипятят 20 минут и охлаждают.

9.1.4 При содержании висмута выше 0,03 $мг/дм^3$ полученный раствор диэтилдитиокарбамата в четыреххлористом углероде взбалтывают в течение 0,5 минут с 25 $см^3$ 5-6 н раствора соляной кислоты. Соединение висмута разрушается, висмут переходит в водный раствор, а соединение меди остается в органическом растворителе.

9.2 Ход анализа

В делительную воронку вместимостью 200 $см^3$ помещают такой объем предварительно подготовленной пробы (см. п.п.9.1-9.1.4), чтобы в нем содержалось от 0,2 до 6 мкг меди[4].

Пробу разбавляют до 100 $см^3$, приливают 5 капель разбавленной 1:1 соляной кислоты и вводят из бюретки точно 4 $см^3$ раствора диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода. Смесь энергично встряхивают 2 минуты. После разделения слоев сливают органический слой в кювету, снабженную крышкой, и как можно быстрее определяют оптическую плотность при $\lambda = 430$ нм по отношению к тетрахлориду углерода.

[4] Если анализируемая проба воды не содержит ни цианидов, ни каких-либо еще веществ, образующих с медью комплексные соединения, то предварительную обработку можно не проводить, а взять для измерений пробу непосредственно в объеме, содержащем указанные количества меди.

Таким же образом анализируют холостую пробу. Величину оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности пробы. Содержание меди находят по градуировочному графику.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию меди X (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

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

где A - массовая концентрация ионов меди, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

100 - объем, до которого была разбавлена (сконцентрирована) 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:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r \; X_{ср} \qquad (4)$$

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 0,001 до 0,005 включ.	45
Св. 0,005 до 0,01 включ.	28
Св. 0,01 до 1 включ.	20

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 проце-

дуры 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

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

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

$X_{ср}$ – результат измерений массовой концентрации меди 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

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

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

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (7)$$

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.2 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 анализа массовой концентрации меди 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

$$K = 2\sigma_{I(TOE)}, \qquad (9)$$

где $\sigma_{I(TOE)}$ - стандартное отклонение промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации меди 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, ПОЛУЧАЕМЫХ 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, полученных в разных лабораториях), R, %
От 0,001 до 0,005 включ.	50
Св. 0,005 до 0,01 включ.	34
Св. 0,01 до 1 включ.	22

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[5], %		
		(от 0,001 -0,005) мг/дм^3	(св. 0,005 - 0,01) мг/дм^3	(св. 0,01 - 1) мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и бидистиллированной воды, u_2, %	B	2,3	1,8	1,8
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	2,2	1,5	1,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[6], u_r (σ_r), %	A	16	10	7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[6], $u_{I(TOE)}$ ($\sigma_{I(TOE)}$), %	A	17	11	7,5
Стандартное отклонение измерений полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	A	18	12	8
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		24	15	10
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		48	30	20

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.

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

[6] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Приготовление градуировочных растворов из меди или меди сернокислой

Б.1 Приготовление основного градуировочного раствора

0,200 г медной фольги или медной проволоки растворяют в 10 $см^3$ разбавленной (1:1) азотной кислоты. После растворения приливают 1 $см^3$ концентрированной серной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. Объем раствора доводят при 20°С до 1 $дм^3$.

1 $см^3$ раствора содержит 0,200 мг меди.

Или: 0,393 г сернокислой меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) растворяют в мерной колбе, вместимостью 0,5 $дм^3$ в небольшом количестве воды, подкисленной 1 $см^3$ серной кислоты (1:5), и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. 1 $см^3$ раствора содержит 0,200 мг меди.

Раствор годен в течение 3 месяцев.

Б.2 Приготовление рабочего градуировочного раствора (1).

250 $см^3$ основного раствора разбавляют до объема 1 $дм^3$. Применяют всегда свежеприготовленный раствор.

1 $см^3$ раствора содержит 0,05 мг меди.

Б.3 Приготовление рабочего градуировочного раствора (2).

20,0 $см^3$ рабочего раствора (1) разбавляют до 1 $дм^3$. Применяют всегда свежеприготовленный раствор.

1 $см^3$ раствора содержит 0,001 мг меди.

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

№ 007/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации ионов меди в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца,

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 14.1:2:4.48-96 «Методика измерений массовой концентрации ионов меди в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца», 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. [illegible], 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.: 646-9068, 608-7817, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 007/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации ионов меди в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца
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 0,001 до 0,005 включ.	24	48
Св. 0,005 до 0,01 включ.	15	30
Св. 0,01 до 1 включ.	10	20

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации ионов меди

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации ионов меди

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		(от 0,001 - 0,005) мг/дм^3	(св. 0,005 - 0,01) мг/дм^3	(св. 0,01 - 1) мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и бидистиллированной воды, u_2, %	B	2,3	1,8	1,8
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	2,2	1,5	1,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r (σ_r), %	A	16	10	7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{(ПРОМ)}$ ($\sigma_{(ПРОМ)}$), %	A	17	11	7,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R),%	A	18	12	8
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		24	15	10
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		48	30	20

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 ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 007/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации ионов меди в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца
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 0,001 - 0,005) мг/дм^3	(св. 0,005 - 0,01) мг/дм^3	(св. 0,01 - 1) мг/дм^3
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r		
		45	28	20
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R[4]		
		50	34	22

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