ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

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



С.А. Хахалин

2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЖЕЛЕЗА, КАДМИЯ, КОБАЛЬТА, МАРГАНЦА, НИКЕЛЯ, МЕДИ, ЦИНКА, ХРОМА И СВИНЦА В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

ПНД Ф 14.1:2:4.214-06

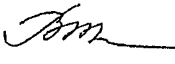
Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2006 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 массовых концентраций растворенных форм, нерастворенных форм и суммы растворенных и нерастворенных форм железа, кадмия, кобальта, марганца, никеля, меди, цинка, хрома и свинца в питьевых, поверхностных и сточных водах методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии.

Диапазоны измерений указаны в таблице 1.

Если массовая концентрация металлов в анализируемой пробе выходит за пределы верхней границы градуировочного графика, то пробы разбавляют.

Если массовая концентрация металлов в пробе меньше нижней границы градуировочного графика, то пробы концентрируют путем упаривания.

Массовую концентрацию растворенных форм металлов определяют после кислотной обработки фильтрованной пробы; концентрацию суммы форм – после кислотной обработки первоначальной пробы; концентрацию нерастворенных форм металлов рассчитывают по разности найденных значений концентраций суммы форм и растворенных форм.

Таблица 1 - Диапазоны определяемых концентраций

Наименование показателя	Диапазон измерений без концентрирования, мг/дм^3	Расширение диапазонов измерений с учетом концентрирования, мг/дм^3
Железо	0,05-10,0	0,01-0,05
Кадмий	0,005-10,0	0,001-0,005
Кобальт	0,05-10,0	0,005-0,05
Марганец	0,005-10,0	0,001-0,005
Медь	0,005-10,0	0,001-0,005
Никель	0,05-10,0	0,005-0,05
Свинец	0,02–10,0	0,002-0,02
Хром	0,05-10,0	0,005-0,05
Цинк	0,005-10,0	0,001-0,005

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке качества проведения испытаний в лаборатории;

– оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

Таблица 2 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
Питьевые воды		
От 0,001 до 0,01 включ.	15	30
Св.0,01 до 0,025 включ.	10	20
Св.0,025 до 10 включ.	8,5	17
Поверхностные и сточные воды		
От 0,001 до 0,01 включ.	21	42
Св.0,01 до 0,025 включ.	15	30
Св.0,025 до 10 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.

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

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

3.1 Средства измерений, стандартные образцы, вспомогательное оборудование

3.1.1 Атомно-абсорбционный спектрофотометр с пламенным атомизатором.

3.1.2 Лампы с полым катодом, соответствующие определяемым металлам.

3.1.3 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.

3.1.4 Государственные стандартные образцы (ГСО) состава растворов железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома, цинка для атомно-абсорбционного анализа (фон – азотная кислота). Относительная погрешность аттестованных значений массовых концентраций не более 1% при P=0,95.

3.1.5 Колбы мерные вместимостью 50, 100, 1000 $см^3$, класс точности 2 по ГОСТ 1770-74.

3.1.6 Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$, класс точности 2 по ГОСТ 29227-91.

3.1.7 Цилиндры мерные наливные вместимостью 50, 100 $см^3$, класс точности 2 по ГОСТ 1770-74.

3.1.8 Дистиллятор или установка для получения бидистиллированной (деионизованной) воды (степень чистоты 2 по ИСО 3696).

3.1.9 Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83 или баня песчаная.

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 лабораторная

3.2.1 Стаканы химические термостойкие вместимостью 50, 100, 1000 $см^3$ по ГОСТ 25336-82.

3.2.2 Бутыли из полимерного материала или боросиликатного стекла для отбора и хранения проб вместимостью 500 $см^3$.

3.3 Материалы

3.3.1 Ацетилен растворенный газообразный по ГОСТ 5457-75.
3.3.2 Пропан-бутан, смесь в баллонах по ГОСТ 20448-90.
3.3.3 Воздух сжатый по ГОСТ 17443-80.
3.3.4 Фильтры обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-95.
3.3.5 Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181-76.

3.4 Реактивы

3.4.1 Кислота азотная, конц. (ρ=1,42 г/см^3) по ГОСТ 4461-77 ч.д.а. или х.ч.
3.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Примечание.

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

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на измерении интенсивности атомных спектров поглощения анализируемых веществ в парах пробы, получаемых в пламени атомизатора спектрофотометра.

Примечание.

Метод избирателен, но если атомно-абсорбционный спектрофотометр не снабжен устройством для коррекции неселективного поглощения, фон следует скорректировать в соответствии с рекомендациями, изложенными в Руководстве по эксплуатации прибора.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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 ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих высшее образование, владеющих методом атомно-абсорбционного анализа, знающих принцип действия, конструкцию и правила эксплуатации данного оборудования.

К выполнению работ по пробоподготовке допускают лиц, имеющих среднее специальное химическое образование, обученных методике подготовки проб и получивших удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха	(20±5)°С;
- атмосферное давление	84,0-106,7 кПа;
- относительная влажность воздуха	не более 80 % при 25°С;
- частота переменного тока	(50±1) Гц;
- напряжение в сети	(220±22) В.

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, градуировка прибора, установление и контроль стабильности градуировочной характеристики, подготовка проб к анализу.

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».

8.1.2 Отбирают в емкости из полимерного материала или боросиликатного стекла не менее 250 $см^3$ пробы. Объем пробы воды при определении суммы форм металлов для облегчения перемешивания не должен превышать 2/3 объема бутыли для хранения проб.

8.1.3 При определении растворенных форм металлов пробы воды фильтруют через обеззоленный фильтр «белая лента» и подкисляют азотной кислотой до pH<2.

Срок хранения проб 1 месяц при температуре (2 – 5)°С.

8.1.4 При определении суммы форм металлов нефильтрованные пробы сразу же после отбора подкисляют концентрированной азотной кислотой до pH<2.

Срок хранения проб 1 месяц при температуре (2 – 5)°С.

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

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

8.2 Подготовка прибора к работе

Подготовку прибора к работе проводят в соответствии с Руководством по эксплуатации.

Условия определения металлов на спектрофотометре (ширина щели, высота рабочей зоны пламени и т.д.) устанавливается в соответствии с Руководством по эксплуатации.

Расход газов и скорость распыления растворов оптимизируется для каждого прибора индивидуально.

8.3 Приготовление растворов

8.3.1 Приготовление 0,1 М раствора азотной кислоты

В мерной колбе вместимостью 1 дм^3 к небольшому количеству дистиллированной воды осторожно прибавляют 4,5 см^3 концентрированной азотной кислоты, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора 3 месяца.

8.3.2 Приготовление основного градуировочного раствора с массовой концентрацией 100 мг/дм^3

Основной градуировочный раствор определяемых элементов готовят из соответствующих государственных стандартных образцов водных растворов ионов металлов в соответствии с инструкций по применению.

Вскрывают ампулу стандартного раствора, содержащего 1 мг/см^3 металла. 5 см^3 стандартного раствора переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Доводят до метки 0,1 М раствором азотной кислоты и пере-

мешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 100 мкг/см^3 ионов соответствующего металла.

Срок хранения раствора 3 месяца при температуре (2 – 5)°С.

8.3.3 Приготовление рабочих градуировочных растворов

Градуировочные растворы для построения и проверки градуировочного графика и калибровки прибора готовят в мерных колбах вместимостью 100 см^3 в соответствии с таблицей 3. Растворы в колбах доводят до метки 0,1 М раствором азотной кислоты и перемешивают.

Срок хранения приготовленных градуировочных растворов ионов металлов с массовой концентрацией (10–1,0) мг/дм^3- не более 1 месяца при температуре (2 – 5)°С.

Градуировочные растворы металлов с массовой концентрацией менее 1,0 мг/дм^3 готовят непосредственно перед началом измерений.

Таблица 3 - Приготовление градуировочных растворов ионов металлов

№ град. р-ра	Массовая концентрация металлов в градуировочных растворах, мг/дм^3	Аликвотная часть градуировочного раствора помещаемая в мерную колбу вместимостью 100 см^3, см^3
1	10,0	10,0 основного раствора
2	5,0	5,0 основного раствора
3	4,0	4,0 основного раствора
4	2,0	2,0 основного раствора
5	1,0	1,0 основного раствора
6	0,50	10,0 градуировочного раствора 2
7	0,20	10,0 градуировочного раствора 4
8	0,10	10,0 градуировочного раствора 5
9	0,05	1,0 градуировочного раствора 2
10	0,02	1,0 градуировочного раствора 4
11	0,01	1,0 градуировочного раствора 5
12	0,005	0,5 градуировочного раствора 5

8.4 Установление градуировочной характеристики

Градуируют спектрофотометр по раствору наименьшей концентрации, соответствующей диапазону линейности градуировочной функции: устанавливают начало отсчета «0», вводят в пламя 0,1 М раствор азотной кислоты. Распыляют раствор с концентрацией, соответствующей наименьшей границе линейного диапазона, ручкой «масштаб» устанавливают показание прибора, соответствующее точке градуировки.

Распыляют другие градуировочные растворы в пламени горелки и регистрируют поглощение каждого элемента при требуемой длине волны. Диапазоны линейности градуировочного графика приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Диапазоны линейности градуировочной характеристики

Наименование определяемого металла	Диапазоны линейности градуировочной характеристики, мг/дм^3
Железо, кобальт, никель, хром	0,05-2,0
Кадмий, марганец	0,005-1,0
Медь	0,005-5,0
Свинец	0,02–10,0
Цинк	0,005-2,0

Градуировочные растворы измеряют в порядке возрастания массовой концентрации определяемого металла.

При измерении градуировочные растворы и анализируемые пробы должны иметь pH 1÷2.

Распыляемые растворы не должны содержать взвешенных частиц во избежание засорения капилляра.

После каждого измерения распыляют дистиллированную воду и, при необходимости, производят корректировку нуля по «холостому раствору».

В процессе одной серии измерений следует корректировать постоянство расхода горючего газа и воздуха. Скорость засасывания градуировочных растворов и проб в распылительную камеру должна быть одинаковой.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость показаний прибора от концентрации раствора определяемого элемента (мг/дм^3), устанавливают по среднеарифметическим результатам трех измерений для каждой точки за вычетом среднеарифметического трех измерений холостой пробы.

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в соответствии с Руководством по эксплуатации прибора. Если в Руководстве по эксплуатации отсутствуют рекомендации по контролю стабильности градуировочной характеристики, то контроль по всем точкам проводят не реже одного раза в два месяца, а также при смене партий реактивов, после поверки или ремонта прибора. Контроль по двум точкам проводят перед началом анализа в каждой серии рабочих проб. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (из приведенных в табл. 3).

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

$$| X - C | \le 0{,}01 \cdot C \cdot K_{гр.}, \qquad (1)$$

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

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

Значение $K_{гр.}$ составляет для диапазона определяемых концентраций (мг/дм^3):

- от 0,005 до 0,01 вкл. – 31%;
- св. 0,01 до 0,025 вкл. – 20%;
- св. 0,025 до 10 вкл. – 14%.

Примечание.

Допустимо устанавливать собственные нормативы контроля стабильности градуировочной характеристики в лаборатории при накоплении статистических данных при условии, что они не превышают значений, приведенных выше.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

8.6 Подготовка проб к анализу

8.6.1 При определении суммы форм металлов нефильтрованную хорошо перемешанную пробу воды подвергают кислотному озолению на электроплитке, песчаной или водяной бане. Отбирают 50 $см^3$ анализируемой воды, переносят в стакан вместимостью 150 $см^3$ и добавляют 3,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. Полученный раствор упаривают, не допуская кипения пробы, до влажных солей. Если проба содержит значительное количество органических веществ, то к остатку добавляют 3 $см^3$ азотной кислоты и снова упаривают до влажных солей. Повторную обработку проводят до полного разрушения органических соединений, что контролируется по цвету остатка (остаток становится светлым). В стакан с влажным остатком приливают 20-30 $см^3$ 0,1 М раствора азотной кислоты, полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Стенки стакана ополаскивают из пипетки 0,1 М раствором азотной кислоты и переносят в ту же колбу. Раствор доводят до метки 0,1 М раствором азотной кислоты и перемешивают.

При необходимости концентрирования пробы остаток после кислотной обработки переносят в колбу меньшего объема (25 $см^3$).

Одновременно с обработкой пробы проводят «холостой опыт», с дистиллированной (бидистиллированной, деионизованной) водой (50 $см^3$).

8.6.2 При определении растворенных форм металлов часть исходной пробы воды отфильтровывают через бумажный фильтр «белая лента». Отбирают мерным цилиндром 50 $см^3$ отфильтрованной пробы и далее поступают по п.8.6.1.

8.6.3 Для измерения концентрации одного металла достаточно 3-5 $см^3$ пробы, всех металлов – 50 $см^3$.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Подготовленную одним из вышеперечисленных способов (п.8.6) пробу воды распыляют в пламени горелки и снимают показания концентрации прямым отсчетом с табло прибора или рассчитывают концентрацию по градуировочному графику.

После пяти последовательных измерений анализируемых проб, распыляют один из градуировочных растворов для контроля стабильности работы прибора.

Если массовая концентрация ионов металлов в пробе выходит за пределы верхней границы градуировочного графика, то пробу разбавляют.

Если массовая концентрация ионов металлов в пробе меньше нижней границы градуировочного графика, то пробу концентрируют путем упаривания.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

$$X = C - C_{хол}, \qquad (2)$$

где: С - массовая концентрация исследуемой пробы, полученная прямым отсчетом с табло прибора или найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

$C_{хол}$ – результат анализа «холостой пробы», мг/дм^3.

Для разбавленных проб:

$$X = K_p \cdot (C - C_{хол.}) \qquad (3)$$

где K_p – коэффициент разбавления пробы;

$C_{хол.}$ – результат анализа разбавленной «холостой пробы».

Для концентрированных проб:

$$X = \frac{C - C_{хол.}}{K_к} \qquad (4)$$

где $K_к$ – коэффициент концентрирования пробы;

$C_{хол.}$ – результат анализа концентрированной «холостой пробы».

При необходимости за результат измерений $X_{ср}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (5)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot X_{ср}, \qquad (6)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 5.

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

Таблица 5 – Диапазон измерений, значения предела повторяемости при вероятности Р=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
Питьевые воды	
От 0,001 до 0,01 включ.	28
Св. 0,01 до 0,025 включ.	17
Св. 0,025 до 10 включ.	14
Поверхностные и сточные воды	
От 0,001 до 0,01 включ.	39
Св. 0,01 до 0,025 включ.	28
Св. 0,025 до 10 включ.	17

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, Р=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 проведения контроля, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируются во внутренних документах лаборатории.

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов анализа возлагают на лицо, ответственное за систему менеджмента 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 анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right|, \qquad (7)$$

где $X'_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов металлов в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (6);

$X_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов металлов в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (6);

$C_д$ – величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 2\sqrt{\sigma^2_{I(TOE)_{X'_{ср}}} + \sigma^2_{I(TOE)_{X_{ср}}}}, \qquad (8)$$

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (9)$$

При невыполнении условия (9) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (9) 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 $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = | C_{ср} - C |, \qquad (10)$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов металлов в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (6) раздела 10;

C – аттестованное значение массовой концентрации ионов металлов в образце для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 2\sigma_{I(TOE)}, \qquad (11)$$

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (12)$$

При невыполнении условия (12) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (12) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В ДВУХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Диапазон измерений, значения пределов 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, %
Питьевые воды	
От 0,001 до 0,01 включ.	41
Св. 0,01 до 0,025 включ.	27
Св. 0,025 до 10 включ.	22
Поверхностные и сточные воды	
От 0,001 до 0,01 включ.	57
Св. 0,01 до 0,025 включ.	41
Св. 0,025 до 10 включ.	27

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		(0,001 – 0,01) мг/дм^3	(0,01 – 0,025) мг/дм^3	(0,025 - 10) мг/дм^3
Питьевые воды				
Приготовление градуировочных растворов, u_1	В	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2	В	2,2	1,5	1,5
Подготовка проб к анализу, u_3	В	2,8	1,5	1,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r	А	10,0	6,0	5,0
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{I(TOE)}$	А	12,0	8,0	7,0
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R	А	14,5	9,5	7,8
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		15	10	8,5
Расширенная относительная неопределенность, U при k = 2, %		30	20	17
Поверхностные и сточные воды				
Приготовление градуировочных растворов, u_1	В	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2	В	2,2	1,5	1,5
Подготовка проб к анализу, u_3	В	2,8	1,5	1,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r	А	14,0	10,0	6,0
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{I(TOE)}$	А	18,0	12,0	8,0
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R	А	20,5	14,5	9,5

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

Продолжение Таблицы А 1

Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %	21	15	10
Расширенная относительная неопределенность, U при k = 2, %	42	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.

000213

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
(Росстандарт)
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)
Государственный научный метрологический институт

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 222.0070/01.00258/2011

Методика измерений массовых концентраций растворенных форм и суммы
наименование методики (метода), включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости,
растворенных форм железа, кадмия, кобальта, марганца, никеля, меди, цинка, хрома
объекта измерений, дополнителных параметров и реализуемый способ измерений
и свинца в питьевых, поверхностных и сточных водах методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии,

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

разработанная ФБУ "ФЦАО", 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д.11, стр.1,
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику (метод)

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:4.214-06 "Методика измерений массовых концентраций
обозначение и наименование документа, содержащего методику (метод), год утверждения, число страниц
растворенных форм и суммы растворенных форм железа, кадмия, кобальта, марганца, никеля, меди, цинка, хрома и свинца в питьевых, поверхностных и сточных водах методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии", издание 2011г., на 20 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с ФЗ № 102 "Об обеспечении единства измерений" и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по
теоретических и (или) экспериментальных исследований
разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод)
нормативно-правовой документ в области обеспечения единства измерений (при наличии) и ГОСТ Р 8.563
измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 л.

Зам. директора по научной работе С.В.Медведевских

Зав. лабораторией О.В. Кочергина

Дата выдачи

Рекомендуемый срок [illegible]
методики (метода) измерений [illegible]

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, [illegible]
Тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-79, E-mail: [illegible]

МЕТРОН

ПРИЛОЖЕНИЕ
к свидетельству № 222.0070/01.00258/2011 об аттестации
регистрационный номер

методики измерений массовых концентраций железа, кадмия, кобальта, марганца, никеля, меди, цинка, хрома и свинца в питьевых, поверхностных и сточных водах методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии
на 2 листах

1 Наименование определяемых показателей, диапазоны измерений приведены в таблице 1

Таблица 1

Наименование показателя	Диапазон измерений, мг/дм^3	Наименование показателя	Диапазон измерений, мг/дм^3
Железо	От 0,01 до 10 включ.	Никель	От 0,005 до 10 включ.
Кадмий	От 0,001 до 10 включ.	Свинец	От 0,002 до 10 включ.
Кобальт	От 0,005 до 10 включ.	Хром	От 0,005 до 10 включ.
Марганец	От 0,001 до 10 включ.	Цинк	От 0,001 до 10 включ.
Медь	От 0,001 до 10 включ.		

2 Показатели точности измерений[1], пределы повторяемости и воспроизводимости приведены в таблице 2

Таблица 2

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U, % (при коэффициенте охвата k = 2)	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений; при P=0,95), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, при P=0,95), R[3], %
Питьевые воды				
От 0,001 до 0,01 включ.	15	30	28	41
Св.0,01 до 0,025 включ.	10	20	17	27
Св.0,025 до 10 включ.	8,5	17	14	22
Поверхностные и сточные воды				
От 0,001 до 0,01 включ.	21	42	39	57
Св.0,01 до 0,025 включ.	15	30	28	41
Св.0,025 до 10 включ.	10	20	17	27

Зав. лабораторией 222 Кочергина О.В. Кочергина

Дата выдачи: 05.03.2011 г.

---

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

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

[3] 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.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ
к свидетельству № 222.0070/01.00258/2011 об аттестации
регистрационный номер

методики измерений массовых концентраций железа, кадмия, кобальта, марганца, никеля, меди, цинка, хрома и свинца в питьевых, поверхностных и сточных водах методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии
на 2 листах

3 Бюджет неопределенности измерений приведен в таблице 3

Таблица 3

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		(0,001-0,01) мг/дм^3	(0,01 – 0,025) мг/дм^3	(0,025 – 10) мг/дм^3
Питьевые воды				
Приготовление градуировочных растворов, u_1	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2	B	2,2	1,5	1,5
Подготовка проб к анализу, u_3	B	2,8	1,5	1,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[4], u_r	A	10,0	6,0	5,0
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[4], $u_{I(TOB)}$	A	12,0	8,0	7,0
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R	A	14,5	9,5	7,8
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		15	10	8,5
Расширенная относительная неопределенность, U, при k=2, %		30	20	17
Поверхностные и сточные воды				
Приготовление градуировочных растворов, u_1	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2	B	2,2	1,5	1,5
Подготовка проб к анализу, u_3	B	2,8	1,5	1,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[4], u_r	A	14,0	10,0	6,0
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной рецизионности[4], $u_{I(TOB)}$	A	18,0	12,0	8,0
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R	A	20,5	14,5	9,5
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		21	15	10
Расширенная относительная неопределенность, U, при k=2, %		42	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.

Зав. лабораторией 222 Кочергина О.В. Кочергина

Дата выдачи: 05.03.2011 г.

gost.e-ecolog.ru

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