МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

РД 52.24.521-2009

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЖЕЛЕЗА (II) В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Ростов-на-Дону
2009

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук, Т.С. Евдокимова

3 СОГЛАСОВАН с ГУ «НПО Тайфун» 03.03.2009 и УМЗА Росгидромета 02.06.2009

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 03.06.2009

5 АТТЕСТОВАН ГУ ГХИ, свидетельство об аттестации методики выполнения измерений № 175.24-2008 от 16.12.2008 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.521-2008 от 10.06.2009

7 ВЗАМЕН Методики выполнения измерений «Фотометрическое определение железа (II) с орто-фенантролином» в «Руководстве по химическому анализу поверхностных вод суши»

©, Росгидромет, ГУ ГХИ, 2009

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Приписанные характеристики погрешности измерения 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 4
5 Метод измерений 4
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 4
7 Требования к квалификации операторов 5
8 Условия выполнения измерений 5
9 Отбор и хранение проб 5
10 Подготовка к выполнению измерений 6
10.1 Приготовление растворов и реактивов 6
10.2 Приготовление градуировочных растворов 7
10.3 Установление градуировочной зависимости 7
10.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики 8
11 Выполнение измерений 9
12 Вычисление и оформление результатов измерений 9
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 11
13.1 Общие положения 11
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 11
13.3 Алгоритм оперативного контроля погрешности измерений с использованием образцов для контроля 12
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 13

Введение

Железо является одним из самых распространенных элементов земной коры, что обусловливает его постоянное присутствие в природных водах. Наиболее распространенными природными минералами железа являются магнетит (магнитный железняк) Fe_3O_4, гематит (красный железняк) Fe_2O_3, пирит (железный колчедан) Fe_2S_3.

Основным природным источником поступления железа в поверхностные воды являются процессы химического выветривания горных пород, сопровождающиеся их растворением. Значительная часть железа поступает также с подземным стоком.

Антропогенное загрязнение водных объектов соединениями железа обусловлено их выносом со сточными водами многих отраслей промышленности, прежде всего горнодобывающих, металлургических, химических предприятий.

Железо является одним из важнейших элементов, принимающих активное участие в биохимических процессах, протекающих в живых организмах. Недостаточное содержание железа в воде может быть лимитирующим фактором в развитии водной растительности. Этим объясняется то, что железо часто включают в группу биогенных элементов.

Соединения железа могут присутствовать в водах в двух степенях окисления - Fe (II) и Fe (III), которые представлены тремя миграционными формами - растворённой, коллоидной и взвешенной. Растворённое железо может находиться в ионной форме, в виде гидроксокомплексов и комплексных соединений с минеральными и органическими веществами вод. На состав и формы нахождения соединений железа в водах оказывают существенное влияние такие факторы как величина pH и Eh, присутствие природных комплексообразователей (гуминовых и фульвокислот), содержание растворенного кислорода, сероводорода, диоксида углерода, а также наличие микроорганизмов, окисляющих и восстанавливающих железо.

Для Fe (II) более характерной является ионная форма, однако существовать Fe (II) может только при низких значениях окислительно-восстановительного потенциала (при дефиците кислорода) и низких значениях pH. Восстановлению Fe (III) до Fe (II)способствует присутствие гуминовых, таниновых и фульвокислот.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЖЕЛЕЗА (II) В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Дата введения - 2009-03-02

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее - методика) массовой концентрации железа (II) в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,02 до 0,50 мг/дм^3 фотометрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией железа (II) превышающей 0,50 мг/дм^3, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Примечание - Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4.

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации железа (II), X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,020 до 0,500 включ.	0,001+0,027·X	0,001+0,066·X	0,001+0,035·X	0,004+0,11·X

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией железа (II) свыше 0,50 мг/дм^3 после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ - погрешность измерения концентрации железа (II) в разбавленной пробе; η - степень разбавления.

Предел обнаружения железа (II)фотометрическим методом 0,01 мг/дм^3.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-3, КФК-2, СФ-46, СФ-56 и др.).

4.1.2 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

4.1.3 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

4.1.4 Государственный стандартный образец (ГСО) состава раствора ионов железа (III) ГСО 7254-96.

4.1.5 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 $см^3$ - 7 шт., 100 $см^3$ - 2 шт.

4.1.6 Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91, вместимостью: 1 $см^3$ - 5 шт., 2 $см^3$ - 2 шт., 5 $см^3$ - 2 шт.

4.1.7 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91, вместимостью: 5 $см^3$ - 2 шт., 10 $см^3$ - 2 шт., 25 $см^3$ - 1 шт.

4.1.8 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74, вместимостью: 50 $см^3$ - 2 шт., 100 $см^3$ - 1 шт., 250 $см^3$ - 1 шт., 1000 $см^3$ - 1 шт.

4.1.9 Стаканы В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 $см^3$ - 1 шт., 250 $см^3$ - 2 шт., 1- 2 $дм^3$ - 1 шт.

4.1.10 Колбы конические или плоскодонные по ГОСТ 25336-82 из термостойкого стекла вместимостью 100 $см^3$ - 10 шт.

4.1.11 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 - 2 шт.

4.1.12 Пробирка градуированная исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 $см^3$ - 1 шт.

4.1.13 Воронки лабораторные, тип В по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм - 7 шт.

4.1.14 Палочки стеклянные - 7 шт.

4.1.15 Склянки для хранения проб и растворов из светлого и темного стекла с завинчивающимися пробками полиэтиленовыми вкладышами вместимостью 50, 100, 250, 1000 $см^3$.

4.1.16 Устройство для фильтрования проб с использованием бумажных или мембранных фильтров.

4.1.17 Плитки электрические с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

4.1.18 Холодильник бытовой.

Примечание - Допускается использование других типов средств измерений, посуды и оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 1,10-фенантролин, моногидрат $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ по ТУ 6-09-08-399-76, 1,10-фенантролина гидрохлорид $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$ или сульфат $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2SO_4$ по ТУ 6-09-05-90-80.

4.2.2 Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456-79, ч.д.а.

4.2.3 Аммиак водный, концентрированный по ГОСТ 3760-79, ч.д.а.

4.2.4 Аммоний уксуснокислый (ацетат аммония) по ГОСТ 3117-78, ч.д.а.

4.2.5 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

3.3.6 Кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61-75, х.ч.

4.2.7 Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

4.2.8 Соль динатриевая этилендиамин -N,N,N,N-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652-73, ч.д.а.

4.2.9 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86

4.2.10 Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181-76.

4.2.11 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72

Примечание - Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Метод измерения основан на взаимодействии железа (II) с 1,10-фенантролином в кислой среде (pH около четырех) с образованием окрашенного в оранжево-красный цвет комплекса с максимумом в спектре поглощения при 510 нм.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации железа (II) в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в государственных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием или без профессионального образования, но имеющие стаж работы в лаборатории не менее года, освоившие методику.

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±5) °С;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50±1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения железа (II) производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05и Р 51592-2000. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробу немедленно после отбора фильтруют фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 3-5 мин в 1 %-ном растворе соляной кислоты, а затем в дистиллированной воде. Допускается фильтрование через бумажный фильтр «синяя лента», промытый 1 %-ным раствором соляной кислоты, а затем дистиллированной водой. Первую порцию фильтрата отбрасывают, затем мерным цилиндром отбирают 50 $см^3$ отфильтрованной воды во флакон с завинчивающейся крышкой и полиэтиленовым вкладышем, добавляют 3 $см^3$ буферного раствора, 1 $см^3$ раствора 1,10-фенантролина, перемешивают, затем добавляют 1 $см^3$ раствора трилона Б,

вновь перемешивают, и закрывают флакон. Одновременно добавляют реактивы во флакон с 50 $см^3$ дистиллированной воды (холостой опыт). В таком виде пробы доставляют в лабораторию, где проводят измерение оптической плотности образовавшегося соединения. Измерение оптической плотности следует провести не позднее, чем через трое суток после добавления реактивов. Если проба воды окрашена, одновременно отбирают вторую аликвоту пробы и добавляют в нее только буферный раствор и раствор трилона Б. Допускается не фильтровать пробу, если она визуально прозрачна. При незначительной мутности допустимо фильтровать окрашенную пробу перед измерением оптической плотности.

В том случае, когда проба может быть доставлена в лабораторию не позднее, чем через 6 ч после отбора, допускается отобрать пробу во флакон вместимостью не менее 100 $см^3$, заполняя его доверху (так, чтобы не остался воздух), и герметично закрыть. Дальнейшую обработку в этом случае проводят немедленно после доставки пробы в лабораторию.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор 1,10-фенантролина

К 1,00 г моногидрата фенантролина ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$), 1,18 г гидрохлорида ($C_{12}H_8N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$) или 1,34 г сульфата фенантролина ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2SO_4$) приливают 250 $см^3$ дистиллированной воды, 1,0 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, перемешивают до растворения. Хранят в холодильнике не более 3 мес.

10.1.2 Раствор гидрохлорида гидроксиламина, 10 %-ный

Растворяют 10 г гидрохлорида гидроксиламина ($NH_2OH \cdot HCl$) в 90 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в темной склянке в холодильнике не более 3 мес.

10.1.3 Аммонийно-ацетатный буферный раствор

Способ 1. Растворяют 250 г ацетата аммония в 250 $см^3$ дистиллированной воды и добавляют 700 $см^3$ ледяной уксусной кислоты.

Способ 2. 250 $см^3$ аммиака водного смешивают с 900 $см^3$ ледяной уксусной кислоты.

Хранят в склянке с плотной притертой пробкой не более 3 мес.

10.1.4 Раствор трилона Б с концентрацией 0,02 моль/$дм^3$

Растворяют 1,86 г трилона Б в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой посуде не более 3 мес.

10.1.5 Раствор соляной кислоты, 1 %-ный

Смешивают 5 $см^3$ соляной кислоты с 200 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор используют для очистки фильтров.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией железа 1,00 $мг/см^3$. Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку. Для приготовления градуировочного раствора № 1 отбирают 5 $см^3$ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 5 $см^3$ и переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Добавляют 1,0 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация железа в градуировочном растворе № 1 составит 50 $мг/дм^3$ (если концентрация железа в ГСО не равна точно 1,00 $мг/см^3$, рассчитывают массовую концентрацию железа в градуировочном растворе № 1 в соответствии с концентрацией конкретного образца). Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают 10 $см^3$ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация железа в градуировочном растворе № 2 составит 5,00 $мг/дм^3$. Раствор хранят не более 10 дней.

10.3 Установление градуировочной зависимости

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ градуированными пипетками вместимостью 1, 2 и 5 $см^3$ вносят 0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 $см^3$ градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией железа 5,00 $мг/дм^3$, добавляют по 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, доводят объём растворов до меток дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Массовые концентрации железа в полученных образцах равны соответственно 0; 0,020; 0,050; 0,100; 0,200; 0,300; 0,500 $мг/дм^3$.

Полученные образцы количественно переносят в конические или плоскодонные колбы вместимостью 100 $см^3$, ополаскивая мерную колбу 2 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 1 $см^3$ раствора гидрохлорида гидроксиламина и кипятят 15 -20 мин для восстановления железа (III) до железа (II). После охлаждения колб добавляют концентрированный раствор аммиака до pH около 4 по универсальной индикаторной бумаге, количественно переносят образец в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Возвращают

образец из мерной колбы в колбу, где проводилось его кипячение, приливают 3 $см^3$ буферного раствора, 1 $см^3$ раствора 1,10-фенантролина, перемешивают, прибавляют 1 $см^3$ раствора трилона Б и вновь перемешивают.

Через 20 мин измеряют оптическую плотность полученных растворов по отношению к дистиллированной воде на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 510 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами - при 490 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см. Оптическую плотность холостого опыта (образца, не содержащего железа (II)) вычитают из оптической плотности образцов, содержащих раствор железа (II).

Градуировочные зависимости оптической плотности образцов от массовой концентрации железа (II) рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочные зависимости устанавливают один раз в год, а также при замене измерительного прибора.

10.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.4.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при использовании новых партий реактивов, но не реже одного раза в квартал. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 10.3 (не менее трех образцов).

Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующих условий:

$$|X-C| \le \sigma_R, \qquad (1)$$

где X - результат контрольного измерения массовой концентрации железа в образце, $мг/дм^3$;

C - приписанное значение массовой концентрации железа в образце, $мг/дм^3$;

σ_R - показатель воспроизводимости для концентрации C, $мг/дм^3$ (см. таблицу 1).

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь

не будет удовлетворять условию (1), устанавливают новую градуировочную зависимость.

10.4.2 При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации железа в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это говорит о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

11 Выполнение измерений

После доставки в лабораторию проб, подготовленных в соответствии с разделом 9, проводят измерение оптической плотности пробы и холостого опыта по отношению к дистиллированной воде на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 510 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами - при 490 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см.

Если в лабораторию доставлена исходная проба воды, следует провести ее подготовку согласно разделу 9 и через 20 мин после прибавления растворов реактивов измерить оптическую плотность пробы. Для приготовления холостого опыта к 50 $см^3$ дистиллированной воды прибавляют 3 $см^3$ буферного раствора, 1 $см^3$ 1,10- фенантролина, 1 $см^3$ раствора трилона Б, перемешивают и оставляют стоять 20 мин.

Если проба воды была окрашена, для учета собственной оптической плотности пробы одновременно измеряют оптическую плотность воды, к которой был добавлен только буферный раствор и раствор трилона Б. Оптическую плотность холостого опыта и собственную оптическую плотность воды вычитают из оптической плотности пробы.

Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, повторяют измерение с меньшей аликвотой анализируемой воды, разбавленной до 50 $см^3$ дистиллированной водой. Объем аликвоты (от 1 $см^3$ до 25 $см^3$) выбирают таким образом, чтобы концентрация железа (II) в разбавленной пробе находилась в диапазоне от 0,2 мг/$дм^3$ до 0,5 мг/$дм^3$.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 По градуировочной зависимости находят массовую концентрацию железа(II), отвечающую полученному значению оптической плотности.

Массовую концентрацию железа (II) X, мг/дм^3, в анализируемой воде рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C \cdot 50 \cdot K}{V} \qquad (2)$$

где C - массовая концентрация железа(II), найденная по градуировочной зависимости, мг/дм^3;

K - коэффициент, учитывающий систематическую погрешность; K = 0,93 если C принимает значения менее 0,13 мг/дм^3, в других случаях K = 1;

V - объём аликвоты пробы воды, взятый для анализа, см^3.

12.2 Результат измерения массовой концентрации железа (II) в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \qquad (3)$$

где $\pm \Delta$ - границы характеристики погрешности измерения данной массовой концентрации железа (II), мг/дм^3 (см. таблицу 1).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности; последние не должны содержать более двух значащих цифр.

12.3 Допустимо представлять результат в виде

$$X \pm \Delta_л \ (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (4)$$

где $\pm \Delta_л$ – границы характеристик погрешности результатов анализа, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/дм^3 .

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л = 0,84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12.4 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости).

13.1.2 Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры с нормативом контроля. Для этого отобранную пробу на месте отбора помещают в две разные склянки и далее выполняют анализ обеих аликвот пробы в соответствии с методикой.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (5)$$

где X_1 и X_2– результаты измерений массовой концентрации железа (II) в пробе воды, мг/дм^3.

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77\ \sigma_r, \quad (6)$$

где σ_r - показатель повторяемости методики, мг/дм^3 (см. таблицу 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п . \quad (7)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (7) при наличии исходной пробы выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным $3{,}6 \cdot \sigma_r$. В случае повторного превышения предела повторяемости или при отсутствии исходной пробы выясняют причины неудовлетворительных результатов и устраняют их.

13.3 Алгоритм оперативного контроля погрешности измерений с использованием образцов для контроля

13.3.1 В качестве образцов для контроля используют аттестованные растворы, приготовленные по 10.2. Для выполнения оперативного контроля следует выбирать образцы, в которых массовая концентрация железа (II) наиболее близка к концентрации железа (II) в анализируемых пробах воды.

13.3.2 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

13.3.3 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = Х_к - С_к, \qquad (8)$$

где $Х_к$ - результат контрольного измерения аттестованной характеристики образца для контроля, мг/дм^3;

$С_к$ - значение аттестованной характеристики образца для контроля, мг/дм^3.

13.3.4 Норматив контроля К, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К = \Delta_л, \qquad (9)$$

где $\Delta_л$ - характеристика лабораторной погрешности результатов измерений, соответствующая значению аттестованной характеристики образца для контроля, мг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формуле $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$.

13.3.5 Результат контрольной процедуры сравнивают с нормативом контроля.

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \leq K, \qquad (10)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R. \qquad (11)$$

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6 или МИ 2881.

14.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 297-51-63
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений **№ 175.24-2005**

Методика выполнения измерений массовой концентрации железа (II) в водах фотометрическим методом с 1,10-фенантролином,

разработанная Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

и регламентированная РД 52.24.521-2009. Массовая концентрация железа (II) в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с 1,10-фенантролином,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика выполнения измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения характеристик погрешности измерений и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измеряемых массовых концентраций железа (II), X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,020 до 0,500 включ.	0,001+0,027·X	0,001+0,066·X	0,001+0,035·X	0,004+0,11·X

Таблица 2 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измеряемых массовых концентраций железа (II), X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мг/дм^3
От 0.020 до 0,500 включ.	0,003+0,075·X	0,003+0.18·X

2 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.521-2009.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Дата выдачи 16 декабря 2008 г.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru