ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФБУ «Федеральный
центр анализа и оценки техногенного
воздействия»
А.Б. Сучков
декабря 2013 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МАРГАНЦА В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ПЕРСУЛЬФАТОМ АММОНИЯ

ПНД Ф 14.1:2.61-96

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
Издание 2013 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»).

Настоящее издание методики действует до выхода нового издания.

И.о. директора ФБУ «ФЦАО» А.Б. Сучков

Разработчик:

Федеральное бюджетное учреждение «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»)
Адрес: 117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 39А
Телефон/факс: (495) 781-64-95, телефон: (495) 943-29-44
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 марганца в природных и сточных водах фотометрическим методом с персульфатом аммония.

Диапазон измерений от 0,005 до 10 мг/дм^3.

Если массовая концентрация марганца в анализируемой пробе превышает 5 мг/дм^3, пробу необходимо разбавлять.

Если массовая концентрация марганца в анализируемой пробе ниже 0,05 мг/дм^3, то пробу концентрируют путем упаривания.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе органических веществ, хлорид-ионов и железа, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п.9.1).

2 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ 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, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,005 до 0,05 вкл.	18	36
Св. 0,05 до 1 вкл.	14	28
Св. 1 до 10 вкл.	10	20

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

– оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

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

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

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

3.1 Средства измерений и стандартные образцы

- Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 540$ нм.
- Кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм.
- Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г по ГОСТ Р 53228-2008.
- Гири по ГОСТ 7328-2001.
- Колбы мерные 2-(100,200,1000)-2 по ГОСТ 1770-74.
- Цилиндры 3-25 (50,100) по ГОСТ 1770-74.
- Пипетки мерные градуированные с делениями 0,1 $см^3$, 4(5)-2-1(2), 6(7)-1-5(10), 3-1-50 по ГОСТ 29227-91.
- ГСО раствора с аттестованным содержанием ионов марганца и погрешностью аттестованного значения не более 1% при P=0,95.

3.2 Вспомогательные устройства и материалы

- Шкаф сушильный СНОЛ.
- Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83.
- Колбы конические Кн-1-250-14/23 ТС по ГОСТ 25336-82.
- Стаканы Н-1-150 ТСХ по ГОСТ 25336-82.
- Фарфоровые чашки для выпаривания по ГОСТ 9147-80.
- Фильтры обеззоленные «Синяя лента» по ТУ 6-09-1678-95.
- Бутыли из полимерного материала с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500-1000 $см^3$ 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

- Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.
- Азотная кислота по ГОСТ 4461-77.
- Ортофосфорная кислота по ГОСТ 6552-80.
- Ртуть (II) азотнокислая 1-водная по ГОСТ 4520-78.
- Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277-75.
- Аммоний надсернокислый (персульфат) по ГОСТ 20478-75.
- Серная кислота по ГОСТ 4204-77.

Примечания.

1 Все реактивы, используемые для анализа, 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

Метод основан на окислении ионов марганца (II) до перманганат-ионов в азотнокислой среде под действием персульфата аммония в присутствии катализатора - ионов серебра с последующим измерением оптической плотности окрашенного раствора при длине волны 540 нм.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

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

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

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

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

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

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой экстракционно-фотометрического анализа, изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоэлектроколориметра и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (20±5) °С;
- атмосферное давление (84,0-106,7) кПа;
- относительная влажность не более 80 % при температуре 25 °С;
- напряжение сети (220±22) В.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка прибора к работе, приготовление растворов, построение градуировочного графика, контроль стабильности градуировочной характеристики, отбор и хранение проб.

8.1 Подготовка прибора

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

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Приготовление раствора нитрата ртути (II)

Растворяют 17,131 г $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ в дистиллированной воде, смочив сначала навеску 1 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$.

1 $см^3$ полученного раствора эквивалентен 3,54 мг хлорид-ионов.

8.2.2 Приготовление раствора персульфата аммония

Растворяют 20 г персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ в 80 $см^3$ дистиллированной воды.

8.2.3 Приготовление раствора нитрата серебра

Растворяют 16,9874 г $AgNO_3$ в дистиллированной воде и разбавляют до 1 $дм^3$.

8.2.4 Приготовление основного градуировочного раствора ионов марганца с массовой концентрацией 0,01 мг/см³ из ГСО

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. 1 $см^3$ раствора должен содержать 0,01 мг марганца.

Срок хранения 1 месяц.

8.3 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов марганца от 0,05 до 5 мг/$дм^3$. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п. 7 и 9.

Состав и количество образцов для градуировки для построения градуировочного графика приведены в таблице 2. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5%.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

Номер раствора	Массовая концентрация ионов марганца в градуировочных растворах, мг/$дм^3$	Аликвотная часть градуировочного раствора ($см^3$) с концентрацией 0,01 мг/$см^3$ помещаемого в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$
1	0,00	0,0
2	0,05	0,5
3	0,10	1,0
4	0,20	2,0
5	0,50	5,0
6	1,00	10,0
7	5,00	50,0

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 массовой концентрации ионов марганца в мг/дм^3.

8.4 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 ионов марганца в образце для градуировки, мг/дм^3;

C – аттестованное значение массовой концентрации ионов марганца, мг/дм^3;

$u_{I(TOE)}$ - 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.

8.5 Отбор и хранение проб

8.5.1 Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб».

Пробы воды отбирают в бутыли из полимерного материала, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 200 $см^3$.

8.5.2 Если пробы нельзя проанализировать в день отбора, их консервируют, подкисляя до pH менее 2 концентрированной азотной кислотой.

Законсервированные пробы хранят не более 1 месяца.

Если требуется определить марганец в растворенной форме, пробу фильтруют через обеззоленный фильтр «синяя лента» до консервации.

8.5.3 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.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Устранение мешающих влияний

9.1.1 Для устранения мешающего влияния хлорид-ионов, если концентрация их не превышает 300 $мг/дм^3$, предлагается вводить раствор соли ртути (II), образующей с хлорид-ионами малодиссоциированное соединение. При более высоком содержании хлорид-ионов проводят предварительную обработку азотной и серной кислотами.

9.1.2 Мешают определению органические вещества при большой их концентрации (ХПК превышает 16 $мг/дм^3$). При высоком содержании органических веществ следует прибавить в пробу по 5 $см^3$ концентрированной азотной и концентрированной серной кислоты, выпарить в фарфоровой чашке до появления паров серной кислоты и после охлаждения растворить остаток в 5 $см^3$, добавляя дистиллированную воду до 100 $см^3$. При меньшем содержании органических веществ можно ограничиться кипячением пробы 5-10 мин с добавлением 10 $см^3$ концентрированной азотной кислоты на 100 $см^3$.

9.1.3 Мешающее влияние железа устраняют добавлением 1 $см^3$ концентрированной ортофосфорной кислоты в пробу, *до окисления персульфатом*.

9.2 Ход анализа

К 100 см^3 пробы, если необходимо, предварительно разбавленной или упаренной, приливают 3 см^3 концентрированной азотной кислоты и такой объем раствора нитрата ртути, чтобы он был эквивалентен содержанию хлорид-ионов во взятой пробе, и сверх того еще 2 см^3. Добавляют, если надо, ортофосфорную кислоту (ρ = 1,7 г/см^3), нагревают до кипения, прибавляют 5 см^3 раствора персульфата аммония, 2 капли раствора нитрата серебра и кипятят 5 мин.

После охлаждения раствора, его переносят в мерную колбу вместимостью 200 см^3, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность полученного раствора измеряют при λ = 540 нм по отношению к холостому опыту в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм. Содержание марганца находят по градуировочному графику.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Массовую концентрацию ионов марганца X (мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot K, \text{ где} \qquad (2)$$

С – массовая концентрация ионов марганца, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

К – коэффициент разбавления или концентрирования.

10.2 За результат измерений принимают единичное значение или $X_{ср}$ - среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (3)$$

для которых выполняется следующее условие:

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

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,005 до 0,05 вкл.	31	39
Св. 0,05 до 1 вкл.	25	32
Св. 1 до 10 вкл.	17	22

При невыполнении условия (3) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

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. Значение предела воспроизводимости приведены в таблице 3.

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

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm U$, мг/дм^3,

где X – результат измерений массовой концентрации марганца, мг/дм^3;

U – значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата k=2), мг/дм^3.

$$U = 0{,}01 \cdot U_{отн.} \cdot X \qquad (5)$$

Значение $U_{отн.}$ приведено в таблице 1.

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm U_л$, мг/дм^3, P=0,95, при условии $U_л < U$, где $U_л$ - значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

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

- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности и правильности.

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

Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с п.5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

12.1.2 При проведении контроля стабильности градуировочной характеристики в лаборатории используют либо приведенные в бюджете неопределенности стандартные отклонения промежуточной прецизионности, либо установленные в лаборатории, при выполнении следующего условия:

$\sigma_{R_л} \le \sigma_{I(ТОБ)} \le \sigma_R$, где σ_R - стандартное отклонение (СКО) воспроизводимости, приведенное в бюджете неопределенности;

$\sigma_{I(ТОБ)}$ - стандартное отклонение (СКО) промежуточной прецизионности, приведенное в бюджете неопределенности;

$\sigma_{R_л}$ - СКО внутрилабораторной прецизионности, установленное в лаборатории при внедрении методики измерений.

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 $К_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right| \qquad (6)$$

где $X'_{ср}$ – результат измерений массовой концентрации марганца в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4), мг/дм^3.

$X_{ср}$ – результат измерений массовой концентрации марганца в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4), мг/дм^3.

$C_д$ – величина добавки, мг/дм^3.

Норматив контроля $K_д$ рассчитывают по формуле:

$$K_д = \sqrt{U_{л,X}^2 + U_{л,X'}^2} \ , \qquad (7)$$

где $U_{л,X}$ и $U_{л,X'}$ показатели точности результатов измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации марганца в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, мг/дм^3.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \le К \qquad (8)$$

При невыполнении условия (8) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.3 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = | C_{ср} - C | \qquad (9)$$

где $C_{ср}$ – результат измерений массовой концентрации марганца в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4), мг/дм^3;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 0{,}01 \cdot U_л \cdot C, \qquad (10)$$

где $U_л$ - значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (11)$$

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Примечание - Допустимо показатели точности измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:

$U_л = 0{,}84 \cdot U(X)$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность[3], %		
		От 0,005 – 0,05 мг/дм^3	Св. 0,05 – 1 мг/дм^3	Св. 1 – 10 мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	B	2,2	2,1	2,1
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	2,3	2,2	2,2
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[4], u_r (σ_r), %	A	11	8	6
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[4], $u_{i(ПОВ)}$ ($\sigma_{i(ПОВ)}$), %	A	11,5	9	7,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	A	14	11	9
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		18	14	10
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		36	28	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.

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

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

№ 013/01.00301-2010/2013

Методика измерений массовой концентрации марганца в природных и сточных водах фотометрическим методом с применением персульфата аммония,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава природных и сточных вод,

разработанная ФБУ «ФЦАО» 117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 39А,

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2.61-96 «Методика измерений массовой концентрации марганца в природных и сточных водах фотометрическим методом с персульфатом аммония», 2013 г., на 16 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» А.Б. Сучков

Дата выдачи: 07 октября 2013 г.

117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 39А, тел./факс: (495) 781-64-95, gost.e-ecolog.ru

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 013/01.00301-2010/2013 об аттестации методики измерений массовой концентрации марганца в природных и сточных водах фотометрическим методом с применением персульфата аммония

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 0,005 до 0,05 вкл.	18	36
Св. 0,05 до 1 вкл.	14	28
Св. 1 до 10 вкл.	10	20

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации марганца

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации марганца

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		От 0,005 – 0,05 мг/дм^3	Св. 0,05 – 1 мг/дм^3	Св. 1 – 10 мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	B	2,2	2,1	2,1
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	2,3	2,2	2,2
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r (σ_r), %	A	11	8	6
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{I(ПОБ)}$ ($\sigma_{I(ПОБ)}$), %	A	11,5	9	7,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R),%	A	14	11	9
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		18	14	10
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$), при k = 2, %		36	28	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 воспроизводимости.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 013/01.00301-2010/2013 об аттестации методики измерений массовой концентрации марганца в природных и сточных водах фотометрическим методом с применением персульфата аммония

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 0,005 – 0,05 мг/дм^3	Св. 0,05 – 1 мг/дм^3	Св. 1 – 10 мг/дм^3
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r		
		31	25	17
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R		
		39	32	22

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389-2, дата выдачи: 12.11.2012 г.) Т.Н. Попова

gost.e-ecolog.ru