МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Министра
В.Ф.Костин
10 марта 1995г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ХРОМА В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

ПНД Ф 14.1:2:4.72-95

Методика допущена для целей государственного экологического контроля.

Москва 1995г.

gost.e-ecolog.ru

Методика рассмотрена и одобрена Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и Главным метрологом Минприроды РФ

Главный метролог Минприроды РФ 12.04.96

Начальник ГУАК 21.03.96 Г.М.Цветков.

СОДЕРЖАНИЕ

1. НАЗНАЧЕНИЕ....4
2. НОРМЫ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ. 4
3. ЗНАЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ. 4
4.СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ И ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ....4
5. РЕАКТИВЫ....5
6. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ. 6
7. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ. 6
8. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ....6
9. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ. 7
10. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ. 7
11. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ. 10
12. ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА. 11
13. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ КХА....12

1. НАЗНАЧЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб природных, питьевых и сточных вод для определения в них растворимого хрома (VI) и общего хрома (III+VI) при массовой концентрации хрома 1,0-1000 мкг/дм^3. Содержание в пробе хрома (III) находят по разности концентраций общего хрома и хрома (VI).

2. НОРМЫ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ.

Нормы погрешности измерений массовой концентрации ионов хрома регламентированы ГОСТ 27384-87 "Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств".

3. ЗНАЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ.

Методика количественного химического анализа обеспечивает с вероятностью P=0,95 получение результатов анализа массовых концентраций ионов хрома с погрешностью не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1.

Значения характеристики погрешности измерений и ее составляющих.

Диапазон анализируемых концентраций, мкг/дм^3	Наименование метрологической характеристики		
	Характеристика погрешности, δ, % (P=0,95)	Характеристика случайной составляющей погрешности, σ (δ), % (P=0,95)	Характеристика систематической составляющей погрешности, δ C, % (P=0,95)
питьевые и природные воды			
от 1,0 до15,0 включ.	38	17	18
св. 15 до 1000 включ.	25	11	13
сточные воды			
от 1,0 до 15,0 включ.	40	18	19
св. 15 до 1000 включ.	35	16	16

4.СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ И ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ.

4.1. Анализатор инверсионный вольтамперометрический по ТУ 4215-001-05828695-95 (НПВП "ИВА") в комплекте с компьютером типа IBM PC с процессором 80486 или выше (операционная система Windows 95/98, свободный последовательный порт RS 232).

4.2. Ячейка электролитическая, в состав которой входят:

- стакан стеклянный вместимостью 50 см^3 типа В-1-50ТС по ГОСТ 25336, который выполняет функции электролизера;

- вспомогательный электрод (стержень из стеклоуглерода диаметром 0,2 - 0,5 см или графита спектрально чистого диаметром 0,5 - 0,6 см);
- электрод индикаторный (рабочий) графитосодержащий: **типа I** (импрегнированный, **ИГЭ**) (НПВП "ИВА").
- электрод сравнения - хлорсеребряный лабораторный насыщенный типа ЭВЛ-1М3 по ГОСТ 17792.

4.3. Мешалка магнитная.

4.4. Весы лабораторные аналитические общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г, 2-го класса точности по ГОСТ 24104.

4.5. Колбы мерные наливные стеклянные 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 исполнения 1 или 2 вместимостью 1000 $см^3$, 500 $см^3$, 100 $см^3$ и 25 см3 с притертыми пробками; цилиндры вместимостью 100 $см^3$, 50 $см^3$ и 25 $см^3$.

4.6. Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2-го класса точности по ГОСТ 20292-74, вместимостью 10 $см^3$ исполнения 2 или 3, вместимостью 5 $см^3$ исполнения 1, вместимостью 2 $см^3$ исполнения 4 или 5, вместимостью 1 $см^3$ исполнения 4 или 5.

4.7. Дозаторы типа ПЛ-01-20, ПЛ-01-200, ПЛ-01-100 или другие с дискретностью установки доз 1,0 или 2,0 мкл.

4.8. Аппарат для приготовления бидистиллированной воды (стеклянный) типа АСД-4 по ГОСТ 15150-69, ТУ 25-1173, 103-84.

4.9. Установка для обработки проб ультрафиолетовым облучением типа 705 UV-Digester ("Metrohm", Швейцария).

4.10. Электрическая плитка бытовая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

4.11. Резец керамический.

5. РЕАКТИВЫ.

5.1. Государственный стандартный образец (ГСО) состава водных растворов ионов хрома (VI) с погрешностью не более 1% отн. при P = 0,95 с концентрацией 1 $мг/см^3$.

5.2. Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220-75, х.ч.

5.3. Кислота серная по ГОСТ 14262-78, ос.ч. плотностью 1,83 $г/см^3$ и растворы $с(H_2SO_4)$ = 3 $моль/дм^3$, 0,15 $моль/дм^3$ и 0,015 $моль/дм^3$, приготовленные на тридистиллированной воде.

5.4. Кислота хлористоводородная по ГОСТ 14261-77, ос.ч. плотностью 1,19 $г/см^3$.

5.5. Кислота азотная по ГОСТ 11125-84, ос.ч и раствор $с(HNO_3)$ = 1 $моль/дм^3$.

5.6. 1,5-дифенилкарбазид ("Fluka Chemie AG", Швейцария), ч.д.а.

5.7. Ацетон по ТУ 6-09-3513-85 ОП-2, ос.ч.

5.8. Гидроксид натрия по ГОСТ 4328-77, х.ч.

5.9. Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478-75, х.ч. и раствор $с(NH_4)_2S_2O_8$ = 0,1%, приготовленный на тридистиллированной воде.

5.10. Спирт этиловый по ТУ-6-09-1710-77.

5.11. Перекись водорода 30% по ГОСТ 10929-76, х.ч.

5.12. Калий марганцевокислый по ГОСТ 20490-75, х.ч.

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

5.14. Вода тридистиллированная.
Воду тридистиллированную готовят перегонкой бидистиллированной воды в стеклянном или кварцевом аппарате без резиновых соединений в присутствии серной кислоты и раствора калия марганцевокислого (2-3 $см^3$ 5% раствора калия марганцевокислого и 0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты на 1 $дм^3$ бидистиллированной воды).
5.15. Фильтры обеззоленные (синяя лента).
5.16. Универсальная индикаторная бумага.
Реактив по п. 5.2 применяется при отсутствии ГСО.

6. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ.

Измерения массовой концентрации ионов хрома выполняют методом, основанном на адсорбционном концентрировании на поверхности графитсодержащего электрода 1,5-дифенилкарбазоната хрома (III), образовавшегося в объеме раствора в результате окислительно-восстановительной реакции хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом (ДФК). Адсорбированный комплекс хрома подвергают катодному превращению. Максимальный катодный ток восстановления комплекса хрома прямо пропорционально зависит от содержания Cr (VI) в растворе в интервале 1,0 - 200 мкг/$дм^3$ Cr (VI) и является аналитическим сигналом (АС). Массовую концентрацию хрома в растворе определяют методом добавки аттестованного раствора ионов хрома (VI).

7. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ.

7.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.4.019.
7.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.
7.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.04.004.
7.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

8. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ.

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой вольтамперометрического анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации анализатора инверсионного вольтамперометрического.

9. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ.

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях.
Температура окружающего воздуха 20 ± 10 °С.
Атмосферное давление (97 ± 10) кПа.
Относительная влажность (65 ± 15) %.
Частота переменного тока (50 ± 5) Гц.
Напряжение в сети (220 ± 10) В.

10. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ.

10.1. Отбор и хранение проб воды.

10.1.1. Химическую посуду, применяемую в процессе анализа и для отбора проб, обезжиривают 10% водным раствором гидроксида натрия в течение 10-12 часов, промывают бидистиллированной водой, затем промывают раствором 1 моль/дм^3 азотной кислоты и ополаскивают бидистиллированной водой. Затем посуду обрабатывают концентрированной серной кислотой, промывают тридистиллированной водой, заливают хлористоводородной кислотой квалификации ос.ч., разбавленной тридистиллированной водой в соотношении 1:100, выдерживают в течение 2-3х часов, после чего вновь ополаскивают тридистиллированной водой.

10.1.2. Пробы воды отбирают в полиэтиленовые бутыли, предварительно промытые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы воды должен быть не менее 250 см^3.

10.1.3. Для раздельного определения растворимых форм шестивалентного и трехвалентного хрома пробы непосредственно после отбора фильтруют через плотный беззольный фильтр и анализируют в день их отбора. *Пробы не консервируют*. Анализировать пробу позже (не позже чем на третьи сутки) можно только в тех случаях, когда нет оснований опасаться восстановления хрома(VI) содержащимися в пробе веществами.

10.1.4. Для определения содержания общего хрома пробы сразу же после отбора консервируют, добавляя по 2 - 5 см^3 концентрированной хлористоводородной кислоты на 1 дм^3 воды. Пробы, предназначенные для определения растворенной формы общего хрома, фильтруют на месте как можно скорее после отбора, еще до консервации подкислением. Пробы, законсервированные таким образом, хранят в холодильнике при 4 – 6 °С не более двух недель.

10.1.5. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:
- цель анализа, предполагаемые загрязнители;
- место, время отбора;
- номер пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

10.2. Подготовка электрохимической ячейки к выполнению измерений.

Стеклянный стакан (электролизер) после проведения анализа обрабатывают концентрированной серной кислотой и промывают бидистиллированной водой. Электроды (индикаторный, вспомогательный, сравнения) промывают бидистиллированной водой.

10.3. Приготовление растворов, необходимых для выполнения измерений.

10.3.1. Приготовление раствора 1,5-дифенилкарбазида концентрации $2x10^{-4}$ моль/дм^3.
На аналитических весах в химическом стакане взвешивают 0,005 г 1,5-дифенилкарбазида. Навеску растворяют в 2-3 см^3 ацетона и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 с помощью 0,015 моль/дм^3 раствора серной кислоты. Объем раствора доводят до метки 0,015 моль/дм^3 раствором серной кислоты. Раствор хранят 1 неделю в темной склянке.

10.3.2. Приготовление основных растворов (ОР) хрома (VI) с массовой концентрацией ионов хрома (VI) 0,1 мг/см^3.
10.3.2.1. Приготовление основного раствора хрома (VI) из ГСО состава ионов хрома (VI) с аттестованной концентрацией элемента 1 мг/см^3.
В мерную колбу вместимостью 25 см^3 вводят 2,5 см^3 стандартного образца состава хрома (VI) и доводят объем раствора до метки тридистиллированной водой.
10.3.2.2. Приготовление основного раствора хрома (VI) в отсутствии ГСО:
На аналитических весах взвешивают в химическом стакане 0,2830 г калия двухромовокислого (высушенного при 140 ^{0}С в течение 3-4 часов) и растворяют в небольшом количестве тридистиллированной воды. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3. Объем раствора доводят до метки тридистиллированной водой.
Основные растворы устойчивы в течение 6 месяцев.

10.3.3. Приготовление аттестованных растворов (АР) хрома (VI).
Аттестованные растворы с содержанием элемента по 10000, 1000 и 100 мкг/дм^3 готовят последовательным разбавлением в 10, 100 и 1000 раз основного раствора в мерных колбах вместимостью 25 см^3 в соответствии с табл.2. Разбавление основных растворов хрома (VI) проводят тридистиллированной водой.

10.3.4. Приготовление аттестованного раствора 1,5-дифенилкарбазоната хрома с массовой концентрацией ионов хрома 1000 мкг/дм^3.
В мерную колбу вместимостью 25 см^3 помещают 1,25 см^3 серной кислоты концентрации 3 моль/дм^3, 10-15 см^3 раствора дифенилкарбазида концентрации $2x10^{-4}$ моль/дм^3 и 0,25 см^3 основного раствора калия двухромовокислого концентрации 0,1 мг/см^3. Объем раствора доводят до метки раствором дифенилкарбазида, тщательно перемешивают и выдерживают 15 минут для образования комплекса.

Раствор устойчив в течение 8 часов.

10.3.5. Приготовление аттестованного раствора 1,5-дифенилкарбазоната хрома с массовой концентрацией ионов хрома 100 мкг/дм^3.
В мерную колбу вместимостью 25 см^3 помещают 1,25 см^3 серной кислоты концентрации 3 моль/дм^3, 10 см^3 раствора дифенилкарбазида концентрации $2x10^{-4}$ моль/дм^3 и 2,5 см^3 аттестованного раствора калия двухромовокислого концентрации 1000 мкг/дм^3. Объем раствора доводят до метки тридистиллированной водой, тщательно перемешивают и выдерживают 15 минут для образования комплекса.
Раствор устойчив в течение 8 часов.

Таблица 2.

Концентрация исходного раствора для приготовления АР, мкг/дм^3	Объем исходного раствора, отбираемый для приготовления АР, см^3	Концентрация приготовленного АР, мкг/дм^3	Код раствора	Погрешность, обусловленная процедурой приготовления, %
100000	2,5	10000	АР-1	2,0
10000	2,5	1000	АР-2	2,5
1000	2,5	100	АР-3	3,0

АР-1 хранят 1 неделю.
АР-2 и АР-3 готовят ежедневно.

10.4. Подготовка к работе и регенерация поверхности индикаторного электрода.

10.4.1. Подготовка поверхности индикаторного электрода.
Перед каждым погружением в раствор электрод:
- промывают тридистиллированной водой;
- осушают фильтровальной бумагой;
- тонкий слой рабочей поверхности электрода срезают резцом керамическим.

10.4.2. Регенерация поверхности индикаторного электрода.
После регистрации каждой вольтамперограммы индикаторный электрод поляризуют катодными развертками потенциала (9 разверток) в интервале от 0,35 В до (–0,10) В.

10.5. Подготовка приборов к работе.

Подготовку к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

11. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ.

11.1. Определение растворимого хрома (VI).

В первую мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ помещают аликвоту пробы, обработанной по п.10.1, (23 $см^3$ при содержании хрома (VI) до 100 $мкг/дм^3$, или 2,5 $см^3$ при содержании хрома (VI) свыше 100 $мкг/дм^3$), добавляют 1,3 $см^3$ серной кислоты концентрации 3 $моль/дм^3$, 0,6 $см^3$ ДФК концентрации $2x10^{-4}$ $моль/дм^3$. Общий объем раствора доводят тридистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и выдерживают в течение 2 - 5 минут для образования комплексного соединения хрома в объеме раствора.

Во вторую мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ помещают аликвоту пробы, равную по объему введенной ранее в первую мерную колбу, 1,3 $см^3$ серной кислоты концентрации 3 $моль/дм^3$, 0,6 $см^3$ ДФК концентрации $2x10^{-4}$ $моль/дм^3$. Затем во вторую мерную колбу с помощью дозатора или пипетки вносят добавку АР ионов хрома (VI) в таком количестве, чтобы величина АС хрома для пробы с добавкой увеличилась в 1,5 - 2 раза по сравнению с величиной АС хрома для пробы. Общий объем раствора доводят тридистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и выдерживают в течение 2 - 5 минут для образования комплекса хрома в объеме раствора.

В электролизер помещают 10 $см^3$ испытуемого раствора пробы из первой мерной колбы. Опускают в электролизер индикаторный электрод, электрод сравнения и вспомогательный электрод и проводят анализ при следующих условиях:

1	Предварительное концентрирование	5-180 сек с перемешиванием при потенциале 0,35 В
2	Успокоение	10 сек при потенциале 0,35 В
3	Регистрация катодной вольтамперограммы при скорости линейной развертки потенциала 50 - 350 мВ/с в интервале	0,35 - (-0,05) В
	Потенциал максимума анодного тока	0,06 ± 0,03 В
4	Регенерация	по п.10.4.2

Проводят процесс предварительного концентрирования ионов хрома (VI) и регистрируют аналитический сигнал (АС) хрома для пробы (операцию повторяют 1 - 2 раза).

Раствор из электролизера выливают. Индикаторный электрод осушают фильтровальной бумагой; срезают тонкий слой рабочей поверхности электрода резцом керамическим.

Затем в электролизер помещают 10 $см^3$ испытуемого раствора пробы из второй мерной колбы. Опускают в электролизер индикаторный электрод, электрод сравнения и вспомогательный электрод. Проводят процесс предварительного

концентрирования и регистрируют АС пробы с добавкой в тех же условиях, что и АС пробы (операцию повторяют 1 - 2 раза).
Содержание хрома (VI) в холостой пробе определяют для каждой новой партии используемых реактивов.

11.2. Определение общего хрома (III+VI).

11.2.1. Пробоподготовка.
Пробу подвергают ультрафиолетовому облучению для разрушения органических веществ в соответствии с руководством по эксплуатации установки для обработки проб ультрафиолетовым облучением.
Обработку проводят при температуре 90 ^{0}C в течение 1-2 часов, добавляя 0,1 см^3 30% перекиси водорода на 10 см^3 пробы. pH пробы должно быть в интервале от 2 до 7. Затем 25 см^3 пробы переносят в термостойкий стеклянный стакан объемом 50 см^3, добавляют 0,25 см^3 0,15 моль/дм^3 серной кислоты, 2,5 см^3 0,1% раствора $(NH_4)_2S_2O_8$ и кипятят в течение 20 минут, упаривая раствор до половины объема. При этом происходит окисление Cr(III) → Cr (VI). Пробу охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и доводят до метки тридистиллированной водой.
Обработку холостой (контрольной) пробы проводят для каждой новой партии реактивов.

11.2.2. Анализ.
В электролизер помещают аликвоту пробы (9 см^3 при содержании хрома (VI) до 100 мкг/дм^3 и 1 см^3 при содержании хрома (VI) свыше 100 мкг/дм^3), обработанной по п.11.2.1, добавляют 0,5 см^3 серной кислоты концентрации 3 моль/дм^3, 0,25 см^3 ДФК концентрации $2x10^{-4}$ моль/дм^3. Общий объем раствора доводят тридистиллированной водой до 10 см^3. Опускают в электролизер индикаторный электрод, электрод сравнения, вспомогательный электрод и проводят измерения в соответствии с условиями, указанными в п.11.1. Регистрируют АС хрома для пробы (операцию повторяют 2 - 3 раза). Затем в электролизер с помощью дозатора или пипетки вносят добавку АР 1,5-дифенилкарбазоната хрома в таком количестве, чтобы величина АС хрома увеличилась в 1,5 - 2 раза по сравнению с первоначальной. Объем добавки не должен превышать 0,2 см^3. Регистрируют АС пробы с добавкой при тех же условиях, что и АС пробы (операцию повторяют 2 - 3 раза).
Содержание хрома (III) находят по разности между результатами определений, проведенных по пп.11.2.2 и 11.1.

12. ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА.

12.1. При работе на анализаторе ИВА-5 процедуры обработки вольтамперограмм и вычисления результатов анализа предусмотрены программным обеспечением и проводятся автоматически по формуле (1), если анализ проводят по п.11.1, или по формуле (2), если анализ проводят по п.11.2.2:

$$X(мкг/дм^3)=\left[\frac{H_1\times C_д\times V_д}{(H_2-H_1)\times V_{ал}}-C_{хол}\right]\times\frac{V_д}{V_н} \quad (1)$$

$$X(мкг/дм^3)=\frac{H_1\times C_д\times V_д}{(H_2-H_1)\times V_{ал}}-C_{хол} \quad (2)$$

где

H_1 – среднее значение величины аналитического сигнала Cr для пробы;

H_2 – среднее значение величины аналитического сигнала Cr для пробы с добавленным аттестованным раствором Cr(VI).

Сд - концентрация аттестованного раствора хрома, из которого делают добавку в пробу, мкг/дм^3.

Vд - объем аттестованного раствора хрома, добавленный в электролизер, см^3.

Vал – объём аликвотной части испытуемого раствора пробы воды, помещенный в электролизер, см^3;

Схол - концентрация ионов хрома в контрольной (холостой) пробе, мкг/дм^3;

Vo – объём испытуемого раствора пробы воды, приготовленный в мерной колбе, см^3 (Vo = 25 см^3);

Vн - объем пробы воды, взятый для приготовления испытуемого раствора пробы, см^3.

12.2. Результаты анализа пробы (мкг/л) выдаются на мониторе ПК в виде протокола. В протокол рекомендуется вводить следующие данные:

- номер протокола;
- исполнитель (Ф.И.О. исполнителя);
- объект анализа (наименование анализируемой пробы);
- условия анализа по усмотрению исполнителя (способ пробоподготовки, фоновый электролит, время и потенциал предварительного электролиза, объем аликвотной части пробы взятый для анализа).

13. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ КХА.

13.1. Оперативный контроль воспроизводимости.

Образцами для контроля являются пробы питьевых, природных и сточных вод, взятые в традиционных точках контроля состава вод. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Отобранный объем делят на две равные части и анализируют в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа, т.е. получают два результата анализа, используя разные наборы мерной посуды, разные партии реактивов. В работе должны участвовать два аналитика. Два результата анализа не должны отличаться друг от друга на величину допускаемых расхождений между результатами анализа:

$|X_1 - X_2| \le D$, где

X1 - результат анализа рабочей пробы;

X2 - результат анализа этой же пробы, полученный другим аналитиком с использованием другого набора мерной посуды и других партий реактивов;

D - допускаемые расхождения между результатами анализа одной и той же пробы. Периодичность проведения оперативного контроля воспроизводимости - не реже одного раза в неделю. Допускаемые расхождения между результатами 2-х анализов приведены в таблице 3. При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости, эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива D выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля и устраняют их.

ПРИМЕЧАНИЕ. Перевод значений D из абсолютных единиц (мкг/дм^3) в относительные (%) осуществляют по формуле:

$$D(\%) = \frac{D(мкг/дм^3) \times 100\%}{\overline{X}}, \qquad \text{где} \quad \overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$$

Таблица 3.

Значения норматива оперативного контроля воспроизводимости.

Диапазон анализируемых содержаний, мкг/дм^3	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, D, % (P=0,95, m=2)
питьевые и природные воды	
от 1,0 до 15,0 включ.	48
св. 15 до 1000 включ.	30,5
сточные воды	
от 1,0 до 15,0 включ.	50
св. 15 до 1000 включ.	44

13.2. Оперативный контроль погрешности.

Образцами для контроля являются реальные пробы питьевых, природных и сточных вод, взятые в традиционных точках контроля состава вод. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Отобранный объем делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной пробы - X, вторую разбавляют дистиллированной водой в два раза и снова делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы, разбавленной в два раза - X', а во вторую часть делают добавку определяемого компонента (C) и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы, разбавленной в два раза, с добавкой - X''. (Результаты анализа исходной рабочей пробы - X, рабочей пробы, разбавленной в два раза - X', и рабочей пробы, разбавленной в два раза с добавкой - X'' следует получать в одинаковых условиях, т.е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т.д.).

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$|X'' + X' - X - C| \le K$, где

X - результат анализа рабочей пробы;

X' - результат анализа рабочей пробы, разбавленной в два раза;

X" - результат анализа рабочей пробы, разбавленной в два раза, с добавкой определяемого компонента;

C - величина добавки определяемого компонента;

K - норматив оперативного контроля погрешности.

Норматив оперативного контроля погрешности (допускаемое значение разности между результатом контрольного измерения реальной пробы, пробы, разбавленной в два раза, пробы, разбавленной в два раза с введенной добавкой и величиной добавки) *для доверительной вероятности P= 0,90 рассчитывают по* формуле:

$$K = 0.84\Delta_{cc} + 1.64\sqrt{(\sigma_{X''}(\Delta))^2 + (\sigma_{X'}(\Delta))^2 + (\sigma_X(\Delta))^2}$$, мкг/дм^3, где

Δcc - характеристика систематической составляющей погрешности, соответствующая содержанию компонента, равному величине добавки,

$\Delta_{cc} = \frac{\delta_c \times C}{100}$, мкг/дм^3 (C - содержание компонента в добавке);

$\sigma_{\lambda''}(\Delta)$ ($\sigma_{\lambda'}(\Delta)$, $\sigma_{\lambda}(\Delta)$) - характеристика случайной составляющей погрешности, соответствующая содержанию компонента в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, реальной пробе соответственно),

$\sigma_X(\Delta) = \frac{\sigma_X(\delta) \times X''}{100}$, мкг/дм^3 (X'' - содержание компонента в разбавленной пробе с добавкой);

$\sigma_X(\Delta) = \frac{\sigma_X(\delta) \times X'}{100}$, мкг/дм^3 (X' - содержание компонента в разбавленной пробе);

$\sigma_\lambda(\Delta) = \frac{\sigma_\lambda(\delta) \times X}{100}$, мкг/дм^3 (X - содержание компонента в реальной пробе).

Оперативный контроль погрешности обязательно проводят при смене партий реактивов и не реже одного раза в неделю.

При превышении норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива К выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля и устраняют их.

13.3. Форма представления результата анализа.

Результат количественного анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:
результат анализа (X, мкг/дм^3), характеристика погрешности
(δ =/δн/ = /δв/, %), P=0,95.

0200

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 224.01.10.066/2005

Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов хрома
(наименование измеряемой величины; объекта)
в пробах питьевых, природных и сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии,
(и метода измерений)
разработанная УГЭУ и НПВП «ИВА» (г. Екатеринбург),
(наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ)
и регламентированная в стандарте организации,
(обозначение и наименование документа)
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.
Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ
(вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ)

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

(диапазон измерений, характеристики погрешности измерений (неопределенность измерений) и (или) характеристики составляющих погрешности (при необходимости – нормативы контроля))

Приложение. метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам.директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав.лабораторией В.И.Панева

Дата выдачи: 30.06.2005г.

Срок действия: 30.06.2010г.

МП

Россия 620000, г Екатеринбург, ул Красноармейская, 4
тел (343) 350-26-18, факс (343) 350-20-39 E-mail uniim@uniim.ru

Приложение к свидетельству № 224.01.10.066 / 2005
об аттестации методики выполнения измерений
массовой концентрации ионов хрома в пробах питьевых, природных и сточных вод
методом инверсионной вольтамперометрии

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %
Питьевые и природные воды				
от 0.001 до 0.01 вкл.	14	20	22	45
св.0.01 до 0.1 вкл.	10	13	15	30
св. 0.1 до 1 вкл.	6	9	10	20
Сточные воды				
от 0.001 до 0.01 вкл.	15	22	25	50
св.0.01 до 0.1 вкл.	12	18	19	40
св.0.1 до 1 вкл.	10	16	16	35

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной 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, %
Питьевые и природные воды		
от 0.001 до 0.01 вкл.	39	56
св.0.01 до 0.1 вкл.	28	36
св. 0.1 до 1 вкл.	17	25
Сточные воды		
от 0.001 до 0.01 вкл.	42	62
св.0.01 до 0.1 вкл.	34	50
св.0.1 до 1 вкл.	28	45

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

003382

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.10.80 / 2010

Методика измерений массовой концентрации ионов хрома в питьевых, природных и
наименование измеряемой величины; объекта
сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии,
и метода измерений
разработанная ООО НПВП «ИВА» (г. Екатеринбург)
наименование организации (предприятия), разработавшей методику измерений
и регламентированная в стандарте организации,
обозначение и наименование документа

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений

вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке методики измерений, теоретическое или экспериментальное исследование методики измерений, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики методики измерений на 1 листе

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав. лабораторией Т.И. Терентьев

Дата выдачи: 30.06.2010

Срок действия: _____

М.П.

КОПИЯ ВЕРНА
ДИРЕКТОР ООО НПВП «ИВА»
ХОДОС М.Я.

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская,4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru

Приложение к свидетельству № 223.1.01.10.80 / 2010
об аттестации методики измерений массовой концентрации ионов хрома в питьевых, природных и сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ_R,%	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm \delta_c$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm \delta$,%
Питьевые и природные воды				
от 0,001 до 0,01 включ.	14	20	22	45
св. 0,01 до 0,1 включ.	10	13	15	30
св. 0,1 до 1 включ.	6	9	10	20
Сточные воды				
от 0,001 до 0,01 включ.	15	22	25	50
св. 0,01 до 0,1 включ.	12	18	19	40
св. 0,1 до 1 включ.	10	16	16	35

2 Диапазон измерений, 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, %
Питьевые и природные воды		
от 0,001 до 0,01 включ.	39	56
св. 0,01 до 0,1 включ.	28	36
св. 0,1 до 1 включ.	17	25
Сточные воды		
от 0,001 до 0,01 включ.	42	62
св. 0,01 до 0,1 включ.	34	50
св. 0,1 до 1 включ.	28	45

3 Контроль стабильности результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости и промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности, организуют и проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и РМГ 76-2004. Периодичность получения результатов контрольных процедур и формы их регистрации приводят в документах лаборатории, устанавливающих порядок и содержание работ по организации методов контроля стабильности результатов измерений в пределах лаборатории.

Старший научный сотрудник лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» Кочергина О.В.Кочергина

gost.e-ecolog.ru

[1] Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата k=2