ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А.А.Соловьянов
12 января 2000 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АЛЮМИНИЯ В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ХРОМАЗУРОЛОМ

ПНД Ф 14.1:2:4.161 -2000

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2000 г.
(издание 2007 г.)

gost.e-ecolog.ru

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику спектрофотометрического определения массовой концентрации алюминия в пробах питьевых, природных и сточных вод в диапазоне концентрации от 0,04 до 200 мг/дм^3. При массовой концентрации алюминия более 0,30 мг/дм^3 требуется предварительное разбавление пробы.

В зависимости от поставленной задачи проводят определение массовой концентрации общего содержания алюминия, растворенных, кислотоэкстрагируемых или взвешенных форм.

Мешающее влияние железа в количестве 3-50 мг/дм^3 и хрома (VI) устраняют в ходе анализа добавлением аскорбиновой кислоты.

Влиянием бериллия, индия, галлия, циркония, урана можно пренебречь в связи с их низким содержанием в воде.

Определению не мешают 50-кратные количества фосфат-ионов, хлорид-ионов, 10000-кратные количества кальция, 2500-кратные количества магния, 100000-кратные количества нитрат- и сульфат-ионов, а также щелочные металлы.

Фторид-ионы мешают определению в концентрациях более 0,1 мг/л. Для коррекции влияния фторид-ионов и других компонентов матрицы на определение алюминия анализ выполняют методом добавок.

Блок-схема анализа приведена в Приложении 1.

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод основан на образовании в уксусно-кислой среде при pH 5,7-5,8 окрашенного комплекса алюминия с хромазуролом S и фотометрировании полученных растворов при длине волны 540 нм.

В оптимальных условиях окраска развивается в течение 10 минут и устойчива во времени.

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений массовых концентраций, значения показателей повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности методики при доверительной вероятности Р=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации, мг/дм^3	Наименование метрологической характеристики			
	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадрати-ческое отклонение воспроизводи-мости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности Р=0,95), δ_c, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности Р=0,95), δ, %
от 0,04 до 0,05 вкл.	16	22	11	45
св. 0,05 до 2,5 вкл.	11	15	8	30
св. 2,5 до 200 вкл.	7	10	5	20

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений и вспомогательное оборудование

3.1.1. Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр, позволяющий проводить измерения оптической плотности при длине волны 540 нм, например, КФК-3, снабженный кюветами с толщиной поглощающего слоя 30 мм

3.1.2. Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 1000 г и ценой деления 0,1 г.

3.1.3. Весы аналитические по ГОСТ 24104, с наибольшим пределом взвешивания 210 г и ценой деления 0,0001 г.

3.1.4. Государственный стандартный образец (ГСО) раствора алюминия с относительной погрешностью определения аттестованного значения не более 1%.

3.1.5. pH-метр-потенциометр со стеклянным электродом, например, Corning-350 или аналогичный.

3.1.6. Печь микроволновая с закрытыми стаканами типа Ethos Plus (Milestone), Mars (CEM) или аналогичная (допускается использование плитки электрической).

3.1.7. Баня песчаная любой марки или плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

3.1.8. Шприцы пластиковые вместимостью 20 или 50 см^3.

3.1.9. Шпатель по ГОСТ 9147.

3.1.10. Холодильник бытовой любого типа, обеспечивающий хранение проб при температуре 2 – 10 °С.

3.1.11. Таймер (или часы).

3.2. Посуда лабораторная

3.2.1. Колбы мерные по ГОСТ 1770, вместимостью 25, 50, 100, 250, 500 и 1000 $см^3$, 2-го класса точности.

3.2.2. Пипетки градуированные по ГОСТ 29227, вместимостью 1, 2, 5, 10, 25 $см^3$, 2-го класса точности.

3.2.3. Пипетки с одной меткой по ГОСТ 29169, вместимостью 25 $см^3$, 2-го класса точности.

3.2.4. Стаканчик для взвешивания (бюкс) по ГОСТ 25336.

3.2.5. Цилиндры мерные наливные по ГОСТ 1770, вместимостью 50, 100, 250 $см^3$, 2-го класса точности.

3.2.6. Стаканы химические по ГОСТ 25336, вместимостью 100, 250, 1000 $см^3$.

3.2.7. Флаконы пластиковые вместимостью 25 – 1000 $см^3$ для хранения растворов.

3.2.8. Флаконы пластиковые вместимостью 200 $см^3$ для отбора и хранения проб.

Допускается использование аналогичных средств измерения и вспомогательного оборудования с метрологическими и техническими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных, в том числе импортных.

3.3. Реактивы и материалы

3.3.1. Хромазурол, ч.д.а., по ТУ 6-09-05-1175-82 или хромазурол S производства фирмы Merck.

3.3.2. Кислота азотная, конц., ос.ч., по ГОСТ 4461.

3.3.3. Кислота соляная, конц., ос.ч., по ГОСТ 14261.

3.3.4. Натрия гидроксид, ч.д.а., по ГОСТ 4328.

3.3.5. Кислота уксусная, х.ч., по ГОСТ 61.

3.3.6. Натрий уксуснокислый трехводный, ч.д.а., по ТУ 6-09-03-545.

3.3.7. Кислота аскорбиновая, ч.д.а., ФС 42-2668.

3.3.8. Вода дистиллированная, по ГОСТ 6709 или деионизированная по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты).

3.3.9. Фильтры мембранные с диаметром пор 0,45 мкм (тип МФА-МА по ТУ 6-05-1903) и 5 мкм, или аналогичные.

3.3.10. Фильтры бумажные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678.

3.3.11. Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181.

Допускается использовать реактивы и материалы более высокой квалификации или импортные аналоги.

4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

4.2. При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке результатов могут быть допущены инженеры или лаборанты с высшим или средне-специальным образованием, имеющие навыки работы в химической лаборатории, владеющие техникой пробоподготовки и спектрофотометрического анализа, изучившие правила эксплуатации используемого оборудования.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	20-28 °С
относительная влажность воздуха	не более 80 % при температуре 25 °С
частота переменного тока	(50±1) Гц
напряжение в сети	(220±22) В

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

7.1. Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592 «Вода. Общие требования к отбору проб» и ГОСТ Р 51593 «Вода питьевая. Отбор проб».

7.2. Для отбора, хранения и транспортировки проб используют пластиковую или стеклянную посуду. Объём отбираемой пробы воды не менее 200 $см^3$.

7.3. При определении растворенного алюминия пробы воды фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм.

7.4. Если определение содержания общего или растворенного алюминия проводят более, чем через пять часов после отбора, пробы консервируют добавлением концентрированной азотной кислоты до $pH \leq 2$. Срок хранения законсервированных проб — 1 месяц при температуре окружающей среды.

7.5. Срок хранения проб без консервации — 2 суток при температуре 2–10 °С.

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

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

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка прибора

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

8.2. Приготовление растворов

8.2.1. Приготовление 1 моль/дм^3 раствора гидроксида натрия.

40 г гидроксида натрия растворяют в стакане в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят объём раствора до 1 дм^3. Срок хранения раствора – 6 месяцев в закрытом пластиковом флаконе при температуре окружающей среды.

8.2.2. Приготовление 2 моль/дм^3 раствора уксусной кислоты.

60 см^3 концентрированной уксусной кислоты вносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. В закрытом сосуде раствор устойчив в течение 3 месяцев при температуре 2–10 °С.

8.2.3. Приготовление 2 моль/дм^3 раствора ацетата натрия.

272 г трехводного ацетата натрия растворяют в стакане примерно в 500-700 см^3 дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят объем раствора до метки. При необходимости полученный раствор фильтруют. В закрытом сосуде раствор устойчив в течение 3 месяцев при температуре 2–10 °С.

8.2.4. Приготовление ацетатного буферного раствора (pH 5,8).

Смешивают 2 моль/дм^3 раствор уксусной кислоты и 2 моль/дм^3 раствор ацетата натрия в соотношении 1:12,7 и доводят pH раствора по pH-метру до значения 5,8. В закрытом сосуде раствор устойчив в течение 3 месяцев при температуре 2–10 °С.

8.2.5. Приготовление 1% раствора аскорбиновой кислоты.

1 г аскорбиновой кислоты растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят объем раствора до метки в мерной колбе вместимостью 100 см^3. Раствор используют в день приготовления.

8.2.6. Приготовление раствора азотной кислоты, разбавленной 1:1 (для доведения pH среды)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят приблизительно 25–30 см^3 дистиллированной воды, затем постепенно добавляют 50 см^3 концентрированной азотной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора -6 месяцев при температуре окружающей среды.

8.2.7. Приготовление 0,1% раствора хромазурола

0,1 г хромазурола растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят объем раствора до метки в мерной колбе вместимостью 100 см^3. Раствор используют через 24 часа после приготовления. Готовый раствор фильтруют. Раствор устойчив в течение 10 дней при температуре 2–10 °С.

8.2.8. Приготовление градуировочных растворов.

5 см^3 стандартного раствора алюминия (ГСО) с концентрацией 1 мг/см^3 с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 100 мг/дм^3 алюминия. Срок хранения раствора 2 месяца при температуре 2–10 °С.

Для приготовления рабочего градуировочного раствора алюминия 1 см^3 основного градуировочного раствора с концентрацией 100 мг/дм^3 с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученный рабочий градуировочный раствор содержит 1 мг/дм^3 алюминия. Срок хранения раствора 1 месяц при температуре 2–10 °С.

8.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику строят не менее, чем по 5 точкам. Для установления градуировочной характеристики алюминия готовят шкалу градуировочных растворов в двух повторностях с содержанием алюминия 0,001; 0,002; 0,004; 0,006 и 0,008 мг в мерной колбе вместимостью 50 см^3, что соответствует концентрации 0,04; 0,08; 0,16; 0,24 и 0,32 мг/дм^3 в пересчете на 25 см^3 пробы. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 см^3 вносят соответственно 1; 2; 4; 6 и 8 см^3 рабочего градуировочного раствора алюминия с концентрацией 1 мг/дм^3, приливают

примерно по 20 см^3 дистиллированной воды, добавляют 1 см^3 раствора аскорбиновой кислоты, 2 см^3 раствора хромазурола, 10 см^3 ацетатного буферного раствора, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Через 10-15 минут измеряют оптическую плотность приготовленных растворов при λ=540 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 30 мм, используя в качестве раствора сравнения холостую пробу (дистиллированная вода, в которую добавляют все реактивы в той же последовательности). Окраска комплекса устойчива в течение 1 часа.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности от количества алюминия (мг), устанавливают графически или рассчитывают по методу наименьших квадратов, используя результаты двух измерений для каждой концентрации.

По уравнению аппроксимирующей функции определяют К – коэффициент пересчета оптической плотности в значения концентрации (мг/дм^3).

Градуировочную характеристику устанавливают не реже одного раза в 3 месяца и обязательно при смене партий любого из реактивов, после ремонта прибора или использовании другого спектрофотометра.

Чистота посуды и качество используемых реактивов и материалов контролируются проведением предварительного анализа «холостой» пробы.

8.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Стабильность градуировочной характеристики проверяют с каждой партией анализируемых проб по одному из градуировочных растворов (см. п. 8.3.). Концентрацию алюминия в градуировочном растворе определяют, используя ранее установленную градуировочную характеристику. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если полученное значение концентрации градуировочного раствора отличается от аттестованного значения не более чем на 20 % во всем диапазоне концентраций.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности. Повторяют контроль с использованием не менее двух других градуировочных растворов, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении отклонения хотя бы одного результата градуировочную характеристику устанавливают заново.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Подготовка пробы к выполнению измерений.

9.1.1. Питьевые воды.

При определении *растворенного* алюминия пробу воды сразу после отбора фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. В фильтрате определяют содержание алюминия в соответствии с п. 9.2.

При определении *общего содержания* алюминия к 50 $см^3$ пробы воды добавляют 2,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и нагревают на песчаной бане или электроплитке с закрытой спиралью в течение 20–30 мин. не допуская кипения. После охлаждения доводят объем пробы до первоначального.

9.1.2. Природные и сточные воды.

При определении *растворенного* алюминия пробу воды сразу после отбора фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. В фильтрате определяют содержание алюминия в соответствии с п. 9.2.

При определении *взвешенного (суспендированного)* алюминия хорошо перемешанную неподкисленную пробу воды определенного объема фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Осадок с фильтратом подвергают кислотному озолению смесью азотной и соляной кислот при нагревании на электроплитке с закрытой спиралью или в микроволновой печи до полного растворения. В полученном растворе фиксированного объема определяют содержание алюминия и пересчитывают на объем пробы исходной анализируемой воды.

При определении *кислото-экстрагируемого* алюминия хорошо перемешанную пробу воды подкисляют азотной кислотой до pH=2-3 (если кислота не была предварительно добавлена), нагревают в стакане на песчаной бане или электроплитке в течение 0,5–1 часа, охлаждают, фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм. Стакан ополаскивают дистиллированной водой, объем полученного раствора доводят до первоначального объема пробы смывной водой. В полученном растворе определяют содержание алюминия.

При определении *общего содержания* алюминия, в том числе присутствующего в виде взвеси, нефильтрованную хорошо перемешанную пробу воды подвергают кислотному озолению на электроплитке, песчаной бане или в микроволновой печи.

Примечание: Природные воды, содержащие растворенные органические соединения, взвешенные или окрашенные вещества, подвергают кислотному озолению, как сточные воды.

При использовании электроплитки или песчаной бани к 50 $см^3$ гомогенизированной пробы добавляют 2,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и нагревают в течение 20–30 мин. не допуская кипения. После охлаждения доводят объем пробы до первоначального.

При разложении проб сточной воды и загрязненной природной воды в микроволновой печи к 50 $см^3$ гомогенизированной пробы в стакане, предназначенном для микроволновой печи, приливают 2,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, выдерживают 15–20 мин, закрывают крышкой и помещают в микроволновую печь. Режимы микроволнового разложения устанавливают экспериментально (в зависимости от типа микроволновой печи и от количества взвешенных частиц в исходной пробе).

При необходимости минерализованные пробы фильтруют через бумажный или мембранный фильтр.

9.2. Выполнение измерений.

9.2.1. Выполнение измерений с использованием градуировочной характеристики.

Если проба была законсервирована или при пробоподготовке использовалась азотная кислота, пробу предварительно нейтрализуют приблизительно до pH 4. Для этого 25 $см^3$ подготовленной одним из вышеперечисленных способов пробы воды вносят в стакан или коническую колбу и с помощью 1 моль/$дм^3$ раствора гидроксида натрия (и/или раствора азотной кислоты, разбавленной 1:1) доводят pH раствора приблизительно до 4 по pH-метру. Количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, добавляют 1 $см^3$ 1% раствора аскорбиновой кислоты, 2 $см^3$ 0,1 % раствора хромазурола, 10 $см^3$ ацетатного буферного раствора, доводят объем смеси до метки дистиллированной водой, перемешивают и через 10–15 минут измеряют оптическую плотность в кюветах с толщиной поглощающего слоя 30 мм относительно холостой пробы. Одновременно проводят два параллельных измерения.

При необходимости пробы воды разбавляют таким образом, чтобы определяемая концентрация попадала в диапазон градуировочного графика. Коэффициент разбавления пробы (**Q**) вычисляют по формуле:

$$Q = 25 / V_a ,$$

где V_a – объем аликвоты пробы, $см^3$.

Для получения результатов анализа в единицах концентрации в программу фотоэлектроколориметра вводят значение **К** - коэффициента пересчета для градуировочной характеристики (см. п.8.3.), либо определяют по градуировочной характеристике для двух измеренных значений оптической плотности.

При расчете содержания алюминия в пробе учитывают коэффициент разбавления пробы **Q**.

9.2.2. Выполнение измерений с использованием метода стандартных добавок.

Для устранения влияния мешающих компонентов матрицы пробы (например, фторид-ионов) на определение содержания алюминия используется метод стандартных добавок.

Для выполнения измерения концентрации алюминия методом добавок первоначально отбирают аликвотную часть пробы воды (меньше или равную 25 $см^3$), и анализируют по п.9.2.1., измеряя оптическую плотность раствора. Затем отбирают вторую такую же аликвотную часть пробы, доводят pH приблизительно до 4, переносят количественно в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, вносят добавку алюминия, используя рабочий градуировочный раствор с концентрацией 1 $мг/дм^3$, приготовленный по п.8.2.8. Концентрацию добавки алюминия $C_д$, $мг/дм^3$, рассчитанную для 25 $см^3$ пробы, вычисляют по формуле:

$$C_д = C_{ст} \times V_{ст} / 25,$$

Где $C_{ст}$ – концентрация рабочего градуировочного раствора, $мг/дм^3$;

$V_{ст}$ –добавленный объем рабочего градуировочного раствора, $см^3$.

Затем эту порцию пробы анализируют по п.9.2.1., измеряя оптическую плотность пробы с введенной первой добавкой $C'_д$, $мг/дм^3$. Процедуру повторяют еще дважды, каждый раз увеличивая концентрацию добавки алюминия, например, в 1,5-2 раза.

Для построения градуировочного графика по методу добавок анализируют три одинаковые аликвотные порции пробы с разным значением добавки алюминия $C_д$ в двух повторностях. Содержание алюминия в пробе находят по отрезку, отсекаемому градуировочной прямой на оси абсцисс, и умножают на коэффициент разбавления пробы **Q**, если объем аликвоты пробы составлял менее 25 $см^3$.

10. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию алюминия в анализируемой пробе воды **X** рассчитывают по формуле:

$$X = C_а \times Q \quad ,$$

где $C_а$ – среднее арифметическое значение результатов двух параллельных измерений концентрации алюминия в анализируемой пробе воды, найденных по градуировочному графику, $мг/дм^3$;

Q – коэффициент разбавления пробы.

***Примечание**: Контроль приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, проводят в соответствии с п. 12.1.*

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Результаты анализа в протоколе представляют в виде:

$$X \pm \Delta \text{ , мг/дм}^3 \text{ ,}$$

Значение Δ вычисляют по формуле:

$$\Delta = \delta * X * 0{,}01$$

где δ -показатель точности при доверительной вероятности P = 0,95 по табл. 1., %;

X – значение концентрации алюминия в анализируемой пробе, мг/дм^3.

12. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. Контроль приемлемости результатов измерений (или анализа), полученных в условиях повторяемости (сходимости), осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6 исходя из условия:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 * X_{ср.} * r$$

где X_1 ; X_2 – результаты измерений, полученные в условиях повторяемости, мг/дм^3 ;

$X_{ср.}$ – среднеарифметическое значение результатов параллельных измерений, мг/дм^3 ;

r – значение предела повторяемости, % (см. табл. 2).

12.2. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят с учетом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и значений предела воспроизводимости (R) (см. табл. 2).

Таблица 2

Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Диапазон измерений мг/дм^3	Предел повторяемости, n=2 $r_{отн}$, %	Предел воспроизводимости, n=2 $R_{отн}$, %
От 0,04 до 0,05 вкл.	44	62
Св. 0,05 до 2,5 вкл	30	42
Св. 2,5 до 200 вкл.	19	28

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

13.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений путем оценки погрешности с использованием образцов для контроля;

- контроль стабильности результатов измерений путем контроля стабильности погрешности и среднеквадратического отклонения повторяемости и промежуточной прецизионности.

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

13.2. Контроль процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля.

Образцами для контроля (ОК) являются растворы, приготовленные с использованием ГСО. Для приготовления ОК используют дистиллированную воду или рабочую пробу воды, не содержащую определяемый компонент.

Анализируют ОК в соответствии с прописью методики. Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_K = X - C \text{, где}$$

X–результат анализа, мг/дм^3;

С–аттестованное значение алюминия в образце для контроля, мг/дм^3.

Для оценки качества процедуры выполнения анализа рассчитывают норматив контроля К по формуле:

$$К = \pm\Delta_л ,$$

где $\Delta_л$ –характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению ОК.

Примечание: На первом этапе допускается считать $\Delta_л = 0{,}84\ \Delta$, *где* Δ *– показатель точности МВИ, рассчитанный по формуле:* $\Delta = \delta * 0{,}01 * С$, *где* δ *- показатель точности (см. табл. 1), С – аттестованное значение ОК.*

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$|К_к| \le |К|$$

процедуру анализа признают удовлетворительной. Претензии к качеству процесса измерений не предъявляют.

При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

13.3. Контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок.

Образцами для контроля являются реальные пробы воды, отобранные 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, первую из которых анализируют в соответствии с методикой и получают результат анализа исходной рабочей пробы X_1, а во вторую часть делают добавку анализируемого компонента (С) и анализируют в соответствии с методикой, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой X_2. Результаты анализа исходной рабочей пробы X_1 и рабочей пробы с добавкой X_2 получают по возможности в одинаковых условиях, т.е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одних и тех же реактивов и т.д.

Результат контрольной процедуры $K_к$ (мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$K_к = X_2 - X_1 - C \text{ , где}$$

X_1 - результат анализа рабочей пробы, мг/дм^3;

X_2 - результат анализа рабочей пробы с добавкой анализируемого компонента, мг/дм^3;

С - величина добавки анализируемого компонента, мг/дм^3;

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$|K_к| \le |K| \text{ , где}$$

К - норматив контроля погрешности (мг/дм^3), рассчитанный по формуле.

$$K = \sqrt{(\Delta_{лх_1})^2 + (\Delta_{лх_2})^2} \text{ , где}$$

$\Delta_{ЛХ1}$ – значение характеристики погрешности измерения концентрации в рабочей пробе, мг/дм^3;

$\Delta_{ЛХ2}$ – значение характеристики погрешности измерения концентрации в рабочей пробе с добавкой, мг/дм^3.

Значения $\Delta_{ЛХ1}$ и $\Delta_{ЛХ2}$ (мг/дм^3) устанавливаются лабораторией при реализации методики и обеспечиваются контролем стабильности результатов измерений.

Примечание: Допустимо характеристику погрешности для результатов измерений (X_1 и X_2) при внедрении методики в лаборатории рассчитывать по формуле:

$$\Delta_л = 0,84\Delta,$$

где $\Delta = \delta * 0,01 * X_i$;

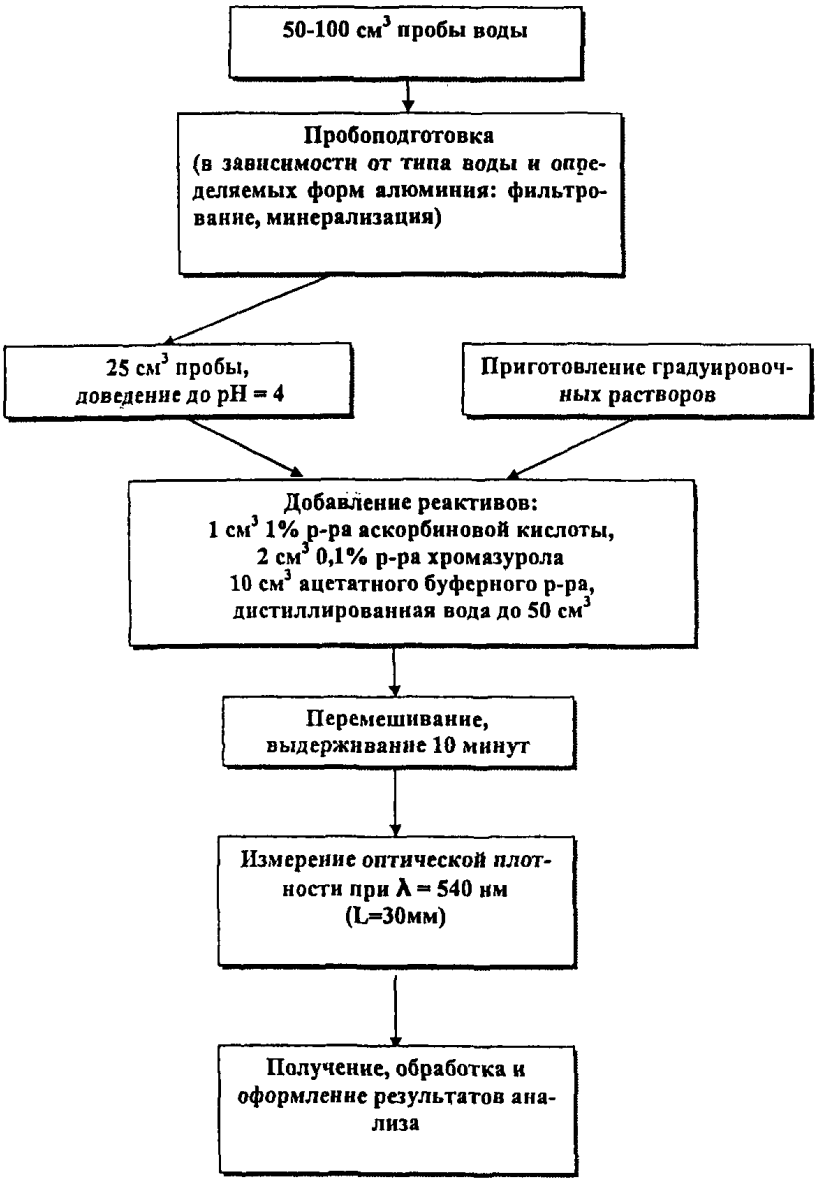
δ*-показатель точности (см. таблицу 1).*

По мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений характеристику погрешности уточняют.

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

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Блок-схема определения алюминия



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4
Факс: (3432) 502-039
Телефон: (3432) 502-618
E-mail:uniim@uniim.ru

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY»- STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia
Fax: (3432) 502-039
Phone: (3432) 502-618
E-mail: uniim@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03.088 / 2004
CERTIFICATE
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации алюминия в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом,*
разработанная *Аналитическим Центром контроля качества воды ЗАО «РОСА» (г. Москва),*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.
Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*
В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

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), $\pm\delta_0$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %
от 0.04 до 0.05 вкл.	16	22	11	45
св. 0.05 до 2.5 вкл.	11	15	8	30
св. 2.5 до 200 вкл.	7	10	5	20

2 Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0.04 до 0.05 вкл.	62
св. 0.05 до 2.5 вкл.	42
св. 2.5 до 200 вкл.	28

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.

gost.e-ecolog.ru

Срок действия свидетельства 23.04.2004 г.

Зам. директора по научной работе И.Е.Добровинский
М.П.