ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФБУ «Федеральный центр
анализа и оценки техногенного
воздействия»



В.И.Цуканов
2012 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЕТРАЭТИЛСВИНЦА В ПРИРОДНЫХ (В ТОМ ЧИСЛЕ МОРСКИХ) И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С СУЛЬФАРСАЗЕНОМ

ПНД Ф 14.1:2.193-2003

(ФР.1.31.2007.03802)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2003 г.
(Издание 2012 г.)

gost.e-ecolog.ru

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»).

Заместитель директора  С.А. Хахалин

Федеральное бюджетное учреждение «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»)
Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я № 86
Телефон/факс: (495) 781-64-95, телефон: (495) 943-29-44
E-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Разработчик:

Филиал ФБУ «ЦЛАТИ по ДФО» - ЦЛАТИ по Приморскому краю
Адрес: 690091, г. Владивосток, Океанский пр., д. 13-А
Телефон: (4232) 40-12-45; факс: (4232) 22-95-78

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации тетраэтилсвинца (ТЭС) в природных (в том числе морских) и сточных водах фотометрическим методом с сульфарсазеном.

Диапазон измеряемых концентраций от 0,004 до 0,04 мг/дм^3.

Если массовая концентрация тетраэтилсвинца в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация соответствовала регламентированному диапазону. Процедура разбавления не должна оказывать влияния на метрологические характеристики методики.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
От 0,004 до 0,01 вкл.	50	18	25
Св. 0,01 до 0,04 вкл.	40	14	20

Значения показателя точности методики используют при:

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

[1] Соответствует расширенной стандартной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ И СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы и стандартные образцы.

3.1 Средства измерений

- Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны 510 нм
- Кюветы с толщиной поглощающего слоя 20 мм
- Весы лабораторные специального класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г по ГОСТ Р 53228-2008
- Гири. Общие технические условия по ГОСТ 7328-2001
- Колбы мерные вместимостью 100, 250, 500 $см^3$ по ГОСТ 1770-74
- Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 0,5, 1, 2, 5, 10 $см^3$ по ГОСТ 29227-91
- Цилиндры (мензурки) вместимостью 25, 100, 500, 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770-74
- Бюретка вместимостью 5 $см^3$ по ГОСТ 29252-91
- Пробирки мерные вместимостью 10 $см^3$ по ГОСТ 1770-74

3.2 Вспомогательное оборудование

- Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83
- Печь муфельная с температурой нагрева до 600 °С
- Колбы конические Кн -1-200 (500) по ГОСТ 25336-82
- Стаканы химические по ГОСТ 25336-82
- Бюксы по ГОСТ 25336-82
- Воронки делительные по ГОСТ 25336-82

– Воронки конусообразные диаметром 35, 56 мм по ГОСТ 25336-82

– Чашки выпарительные фарфоровые вместимостью 250 $см^3$ по ГОСТ 29225-91

– Эксикатор по ГОСТ 25336-82

– Бутыли или склянки для хранения растворов и отбора проб

– Бидистиллятор или аппарат для перегонки воды

Примечания

1 Допускается применение иных средств измерений утвержденных типов, вспомогательных устройств и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.3 Реактивы, материалы и стандартные образцы

– Сульфарсазен по ТУ 6-09-4681-83

– Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236-77

– Кислота соляная по ГОСТ 3118-77

– Кислота соляная, стандарт-титр по ТУ 6-09-2540-72

– Кислота азотная по ГОСТ 4461-77

– Кислота серная по ГОСТ 4204-77

– Кислота уксусная по ГОСТ 61-75

– Кислота аскорбиновая по ТУ 42-26-68-89

– Натрий хлористый по ГОСТ 4233-77

– Натрий тетраборнокислый, 10-водный по ГОСТ 4199-76

– Натрий сернокислый по ГОСТ 4166-76

– Аммиак водный конц. по ГОСТ 3760-79

– Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117-78

– Йод по ГОСТ 4159-79

– Петролейный эфир (температура кипения 40-70 °С, плотность 1,59 $г/см^3$)

– Хлороформ по ГОСТ 20015-88

– Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74

– Метиловый красный, индикатор ТУ 6-09-4070-75

– Дитизон ТУ 6-09-07-1684-89

– Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87

– Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72

– Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181-89

– Фильтры «белая» и «синяя» лента по ТУ 6-09-1678-95

– ГСО с аттестованным содержанием ионов свинца и с погрешностью не более 1% при Р=0,95.

Примечания

1 Все реактивы должны иметь квалификацию х.ч. или ч.д.а.

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

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Метод определения массовой концентрации тетраэтилсвинца основан на том, что при нагревании в присутствии йода происходит его разрушение с образованием свободных ионов свинца, которые образуют с сульфарсазеном при pH=7,0-9,0 окрашенное в желто-оранжевый цвет соединение. Максимум поглощения при длине волны λ = 510 нм.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При работе в лаборатории необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

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

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

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

5.4 Организация обучения работающих безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.004-90.

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

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и уложившегося в нормативы контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

7 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха (20 ± 5) °С;

атмосферное давление (84-106) кПа;

влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С;

напряжение в сети (220±22) В.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовка прибора, приготовление растворов, построение градуировочного графика, контроль стабильности градуировочной характеристики, отбор проб.

8.1 Подготовка прибора

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1 Вода бидистиллированная

Дважды перегоняют воду в приборе из стекла, не содержащего свинца, проверяют на чистоту и дополнительно очищают дитизоном следующим образом.

В делительную воронку вместимостью 500 см^3 наливают 300 см^3 перегнанной воды, 10-20 см^3 0,001% раствора дитизона в четыреххлористом углероде (по п.8.3.2) и встряхивают в течение 2-х минут. Экстракцию повторяют до тех пор, пока зеленый цвет дитизонового раствора не перестанет изменяться. Затем в очищенную воду добавляют 10 см^3 четыреххлористого углерода и встряхивают для очистки воды от следов дитизона.

Для приготовления всех реактивов и проведения анализа используют эту воду. Очищенную бидистиллированную воду не хранят, используют свежеприготовленной.

8.2.2 Очистка дитизона

1,0 г сухого препарата, взвешенного в бюксе или стаканчике, растворяют в 100 см^3 хлороформа и помещают в делительную воронку вместимостью 500 см^3. Добавляют 10 см^3 3 % раствора аскорбиновой кислоты и 100 см^3 водного раствора аммиака (1:100). Смесь встряхивают в течение 2 минут, затем дают отстояться для разделения слоев. Дитизон переходит в водный слой и окрашивает его в красновато-оранжевый цвет. Нижний хлороформенный слой сливают в другую делительную воронку. При этом необходимо следить за тем, чтобы в оранжевом водном аммиачном растворе не осталось капель хлороформа. Водный аммиачный раствор сливают в отдельную колбу. К хлороформенному слою приливают новую порцию 3 % раствора аскорбиновой кислоты и водного раствора аммиака (1:100) и вновь встряхивают в

течение 2 минут. Операцию извлечения дитизона повторяют до тех пор, пока новые порции водно-аммиачного раствора не окрасятся в желтый цвет (5-6 извлечений).

Собранные аммиачные экстракты, содержащие дитизон, помещают в делительную воронку вместимостью 1 $дм^3$ и осторожно при перемешивании нейтрализуют раствором соляной кислоты (1:1), пока дитизон не выпадет в виде темных хлопьев, а цвет раствора из оранжевого не перейдет в бледно-зеленый.

Полученный дитизон фильтруют через бумажный фильтр «белая лента», осадок на фильтре 2-3 раза промывают 1% раствором аскорбиновой кислоты, собирая осадок струей в нижнюю часть фильтра, затем высушивают на воздухе. Сухой дитизон имеет мелкокристаллическую структуру и легко отделятся от фильтра.

Сухой очищенный дитизон хранят в бюксе с притертой пробкой в темном месте. Срок хранения 1 год. Все работы с дитизоном проводят в вытяжном шкафу.

8.3 Приготовление растворов

8.3.1 Приготовление раствора дитизона с массовой долей 0,01 %

Навеску 0,01 г воздушно-сухого очищенного дитизона помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в небольшом количестве четыреххлористого углерода и доводят до метки четыреххлористым углеродом.

Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Срок хранения 1 месяц при температуре 4 °С.

8.3.2 Приготовление раствора дитизона с массовой долей 0,001 %

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают 5 $см^3$ 0,01% раствора дитизона (п.8.3.1) и доводят до метки четыреххлористым углеродом. Раствор готовят в день применения.

8.3.3 Приготовление очищенного водного раствора аммиака (1:1)

Аммиак очищают изопиестической дистилляцией: очищенную дистиллированную воду насыщают концентрированным аммиаком в плотно закрытом эксикаторе. Для этого наливают 500 см^3 концентрированного аммиака на дно эксикатора, на вкладыш эксикатора ставят выпарительную чашку с 250 см^3 очищенной воды. Эксикатор закрывают на 2 суток, полученный в чашке очищенный аммиак будет разбавлен приблизительно 1:1 (или приблизительно 17 %). Аммиак проверяют на чистоту дитизоном. Для этого берут 100 см^3 очищенной воды, в нее добавляют 1 см^3 очищенного аммиака, 0,5 см^3 0,001 % раствора дитизона в четыреххлористом углероде и экстрагируют. Дитизон должен иметь бледно-зеленый или желтый, но не розовый цвет.

8.3.4 Приготовление водного раствора аммиака (1:100)

В 100 см^3 бидистиллированной воды вносят 1 см^3 очищенного аммиака (1:1) и хорошо перемешивают.

Используют свежеприготовленный раствор.

8.3.5 Приготовление раствора аскорбиновой кислоты с массовой долей 3 %

Навеску 3 г аскорбиновой кислоты растворяют в 97 см^3 бидистиллированной воды. Используют свежеприготовленный раствор.

8.3.6 Приготовление раствора аскорбиновой кислоты с массовой долей 1 %

Получают разбавлением 3% раствора аскорбиновой кислоты в три раза. Используют свежеприготовленный раствор.

8.3.7 Приготовление раствора уксусной кислоты с массовой долей 2 %

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 наливают 50 см^3 бидистиллированной воды, добавляют 1,9 см^3 ледяной уксусной кислоты и доводят до метки бидистиллированой водой.

Срок хранения один месяц.

8.3.8 Приготовление спиртового раствора метилового красного

Навеску 0,2 г метилового красного помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки 60 % этиловым спиртом.

Раствор хранят до внешних изменений в склянке из темного стекла.

8.3.9 Приготовление раствора аммония уксуснокислого с массовой долей 3 %

Навеску 3 г аммония уксуснокислого помещают в коническую колбу и растворяют в 97 $см^3$ бидистиллированной воды. Раствор должен иметь нейтральную или слабокислую среду (по метиловому красному), в противном случае его нейтрализуют добавлением по каплям 2 % раствора уксусной кислоты. Срок хранения раствора 3 месяца.

8.3.10 Приготовление раствора йода с массовой долей 5 %

Навеску 5 г кристаллического йода помещают в коническую колбу и растворяют в 95 $см^3$ петролейного эфира.

Срок хранения 2 месяца.

8.3.11 Приготовление 0,1 н раствора натрия тетраборнокислого

Навеску 19,07 г натрия тетраборнокислого помещают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, растворяют в небольшом количестве свежепрокипяченной и охлажденной бидистиллированной воды и доводят до метки такой же водой.

8.3.12 Приготовление раствора сульфарсазена

Навеску 0,05 г сульфарсазена помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки 0,1 н раствором натрия тетраборнокислого.

Раствор устойчив в течение двух недель.

8.3.13 Приготовление раствора соляной кислоты (1:1)

Раствор получают путем разбавления концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 г/см^3) бидистиллированной водой в соотношении 1:1. Кислоту осторожно приливают к воде. Затем кислоту перегоняют в стеклянном перегонном аппарате.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 6 месяцев.

8.3.14 Приготовление 0,1 н раствора соляной кислоты

16,3 см^3 перегнанной соляной кислоты (1:1) по п.8.3.13 вносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Раствор можно приготовить из стандарт-титра.

8.3.15 Приготовление раствора соляной кислоты (1:20)

Раствор готовят путем добавления к 20 частям бидистиллированной воды 1 части концентрированной соляной кислоты. Раствор тщательно перемешивают.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 6 месяцев.

8.3.16 Приготовление основного градуировочного раствора

В качестве основного градуировочного раствора с массовой концентрацией 1,00 мг/см^3 используют ГСО состава свинца или готовят градуировочный раствор из соли.

Навеску 1,0240 г свинца азотнокислого переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в 3 % растворе аммония уксуснокислого и доводят до метки этим же раствором. Концентрация в 1 см^3 полученного раствора соответствует 1 мг тетраэтилсвинца.

Срок хранения 1 год.

8.3.17 Приготовление рабочего градуировочного раствора

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 помещают 10 см^3 основного градуировочного раствора азотнокислого свинца и доводят бидистиллированной водой до метки. Концентрация в 1 см^3 полученного раствора содержится 0,01 мг тетраэтилсвинца. Применяют свежеприготовленный раствор.

8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика готовят образцы для градуировки с массовой концентрацией тетраэтилсвинца 0,004 - 0,04 мг/дм^3. Условия анализа должны соответствовать п.7.

Градуировочные растворы готовят в мерных пробирках вместимостью 10 см^3. Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 2. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5 %.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3, помещаемая в мерную пробирку вместимостью 10 см^3, (см^3)	Масса ТЭС в 10 см^3 градуировочного раствора, что соответствует содержанию ТЭС в 500 см^3 пробы, мг	Массовая концентрация ТЭС в градуировочных растворах, мг/дм^3
1	0,0	0,0	0,0
2	0,2	0,002	0,004
3	0,4	0,004	0,008
4	0,6	0,006	0,012
5	0,8	0,008	0,016
6	1,0	0,010	0,02
7	1,5	0,015	0,03
8	2,0	0,020	0,04

В пробирки добавляют 0,2 см^3 0,1 н раствора соляной кислоты, разбавляют до 9,5 см^3 0,1 н раствором натрия тетраборнокислого, приливают 0,5 см^3 раствора сульфарсазена (по п.8.3.12). Через 10 мин измеряют оптическую плотность при длине волны 510 нм.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочных графиков каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. При построении градуировочных графиков по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс - величину концентрации вещества в мг/дм^3.

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже 1 раза в квартал или при смене партии реактивов, после ремонта и поверки прибора. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении следующего условия:

$$| X - C | < 0{,}01 \cdot C \cdot 1{,}96 \sigma_{R_л} \qquad (1)$$

где X - результат контрольного измерения содержания ТЭС в образце для градуировки, мг/дм^3;

C - аттестованное значение массовой концентрации ТЭС в образце для градуировки, мг/дм^3;

$\sigma_{R_л}$ – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание - Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_л} = 0{,}84\ \sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в Таблице 1.

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

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины ее нестабильности с использованием других образцов, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый график.

8.6 Отбор и хранение проб

8.6.1 Отбор проб производят в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ПНД Ф 12.15.1-08 «Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод».

8.6.2 Бутыли для отбора и хранения проб обезжиривают раствором СМС, промывают водопроводной водой, обрабатывают хромовой смесью, тщательно промывают водопроводной водой, затем 3-4 раза дистиллированной водой.

8.6.3 Пробы воды отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутыли, подготовленные по п.8.6.2 и предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 1000 $см^3$. Пробы анализируют не позднее, чем через 2 часа после отбора или консервируют, прибавляя 3 $см^3$ концентрированной азотной кислоты или 3 $см^3$ ледяной уксусной кислоты на 1 $дм^3$ пробы. Консервированная проба может храниться в течение месяца при температуре 4 °С.

8.6.4 Проба воды не должна подвергаться воздействию прямого солнечного света. Для доставки в лабораторию сосуды с пробами упаковывают в тару, обеспечивающую сохранность и предохраняющую от резких перепадов температуры.

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

– цель анализа, предполагаемые загрязнители;

– место и время отбора;

– номер пробы;

– объем пробы;

– должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

В делительную воронку помещают 500 $см^3$ (или меньший объем, доведенный до 500 $см^3$) анализируемой пробы, прибавляют около 30 г хлористого натрия, 30 $см^3$ петролейного эфира, сильно встряхивают в течение 5 минут и дают жидкости расслоиться. Через 20 минут отделяют слой петролейного эфира, а водный слой вторично взбалтывают с такой же порцией петролейного эфира. Эфирные вытяжки соединяют, фильтруют через очищенный соляной кислотой (1:20) и промытый дистиллированной водой бумажный фильтр «синяя лента» и промывают последний эфиром. Если образуется стойкая эмульсия, объединенный экстракт высушивают добавлением безводного натрия сернокислого для того, чтобы избавиться от воды, попавшей с эмульсией.

Затем раствор ТЭС в петролейном эфире переносят в фарфоровую чашку, прибавляют 4 $см^3$ 5 % раствора йода в петролейном эфире и выпаривают растворитель на водяной бане. Охлаждают, приливают к остатку в чашке 1 $см^3$ концентрированной серной кислоты, переносят чашку на электрическую плитку и выпаривают содержимое чашки досуха. (Плитка с закрытой спиралью и температурой не выше 500 °С).

Помещают чашку в муфельную печь и прокаливают при температуре 500-600 °С до сгорания всех углистых частиц. Охлаждают, растворяют остаток в 2 $см^3$ 3 % раствора уксуснокислого аммония, количественно переносят полученный раствор в градуированную пробирку емкостью 10 $см^3$, фильтруют через маленький бумажный фильтр «синяя лента». Промывают чашку и фильтр 0,1 н раствором тетрабората

натрия, присоединяя промывные воды к раствору в пробирке. Приливают 0,2 $см^3$ 0,1 н раствора соляной кислоты, доводят объем жидкости до 9,5 $см^3$ 0,1 н раствором натрия тетраборнокислого и приливают 0,5 $см^3$ раствора сульфарсазена.

Проводят «холостой» опыт с тем же объемом бидистиллированной воды, что и проба через весь ход анализа.

Через 10 минут измеряют оптическую плотность полученного окрашенного раствора в кювете с толщиной оптического слоя 20 мм при длине волны λ=510 нм на фоне «холостой пробы».

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию ТЭС (X, $мг/дм^3$) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 500}{V}, \text{ мг/дм}^3, \quad (2)$$

где: C – содержание ТЭС, найденное по градуировочному графику, $мг/дм^3$;

V – объем пробы, взятой для анализа, $см^3$.

500 – объем, до которого доводится проба, $см^3$.

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

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

для которых выполняется следующее условие:

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

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

При невыполнении условия (4) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Таблица 3 – Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазоны 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 0,004 до 0,01 вкл.	50	70
Св. 0,01 до 0,04 вкл.	39	56

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 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 массовой концентрации ТЭС (X, мг/дм^3) в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X$. Значение δ приведено в таблице 1.

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где: X – результат измерений массовой концентрации ТЭС, мг/дм^3;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

Периодичность 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.

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок[2]

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

$$K_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right|, \qquad (5)$$

где $X'_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации тетраэтилсвинца в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4).

[2] В качестве добавки используется ГСО свинца. Добавка вносится в раствор после прокаливания.

$X_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации тетраэтилсвинца в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4).

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'_{ср}}^{2} + \Delta_{л,X_{ср}}^{2}}, \qquad (6)$$

где $\Delta_{л,X'_{ср}}$, $\Delta_{л,X_{ср}}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации тетраэтилсвинца в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

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.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (7)$$

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

№ 018/01.00301-2010/2012

Методика измерений массовой концентрации тетраэтилсвинца в природных (в том числе морских) и сточных водах фотометрическим методом с сульфарсазеном,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава природных (в том числе морских) и сточных вод,

разработанная Филиалом ФБУ «ЦЛАТИ по ДФО» - ЦЛАТИ по Приморскому краю. 690091, г. Владивосток, Океанский проспект, д. 13 А,

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:193-2003 «Методика измерений массовой концентрации тетраэтилсвинца в природных (в том числе морских) и сточных водах фотометрическим методом с сульфарсазеном», 2012 г., на 20 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 ГОСТР 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 листе.

Директор ФБУ «ФЦАО» В.И. Цуканов

Дата выдачи: 07.12.2012 г.

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

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 018/01.00301-2010/2012 об аттестации методики измерений массовой концентрации тетраэтилсвинца в природных (в том числе морских) и сточных водах фотометрическим методом с сульфарсазеном

на 1 листе

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности при P=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклоиение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспризводимости), σ_R, %
От 0,004 до 0,01 вкл.	50	18	25
Св 0,01 до 0,04 вкл.	40	14	20

Таблица 2 – Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазоны измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определеиий), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,004 до 0,01 вкл.	50	70
Св 0,01 до 0,04 вкл.	39	56

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

[1] Соответствует расширенной стандартной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2