ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
_____ А.А.Соловьянов
10 июня 1998 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МАГНИЯ, КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

ПНД Ф 14.1:2:4.137 -98

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1998 г.
(издание 2009 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГУ «ФЦАО»).

Заместитель директора ФГУ «ФЦАО» М.Ю.Гавриков

Разработчик:

Аналитический центр ЗАО "Роса"
Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, 7
Телефон: (495) 439 52 13
Факс: (495) 435 13 00

Код МВИ в Федеральном реестре: ФР.1.31.2001.00332

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика **преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.**

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает пламенный атомно-абсорбционный метод определения массовых концентраций магния, кальция и стронция в питьевых, природных и сточных водах. Диапазоны определяемых концентраций указаны в таблице 1.

Мешающее влияние со стороны сопутствующих элементов: алюминия, кремния, титана, цинка, щелочных металлов, серной кислоты, фосфорной кислоты в воздушно-ацетиленовом пламени устраняют введением в анализируемые растворы хлорида лантана.

Блок-схема анализа приведена в Приложении 1.

Таблица 1

Диапазоны определяемых концентраций

Элемент	Диапазоны определяемых концентраций, мг/дм^3	
	Питьевая и природная вода	Сточная вода
Кальций	0,2 – 100	1 – 500
Магний	0,04 – 200	0,04 – 200
Стронций	0,1 – 20	0,1 – 20

При соответствующем дальнейшем разбавлении возможен анализ проб с более высокими содержаниями кальция, магния и стронция.

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод основан на измерении резонансного поглощения света свободными атомами магния, кальция или стронция при прохождении света через атомный пар исследуемого образца, образующийся в пламени.

2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в табл. 2

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений, вспомогательное оборудование

3.1.1. Атомно-абсорбционный спектрометр с пламенным атомизатором.

3.1.2. Лампы с полым катодом на кальций, магний, стронций.

3.1.3. Весы лабораторные по ГОСТ 24104.

3.1.4. Государственные стандартные образцы (ГСО) состава водных растворов магния, кальция и стронция с относительной погрешностью аттестованных значений массовых концентраций не более 1% при P=0,95.

3.1.5. Бидистиллятор стеклянный БС ТУ 25-11.1592 или установка для получения деионизированной воды (степень чистоты 2 по ГОСТ Р 52501).

3.1.6. Плитка электрическая по ГОСТ 14919 или баня песчаная, или микроволновая печь с закрытыми стаканами, например, MDS-2000 (CEM) или Mars 5 (CEM).

Примечание: *Допускается использовать средства измерений и вспомогательное оборудование с метрологическими и техническими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных*

Таблица 2

Диапазон измеряемых концентраций, относительные показатели точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель Воспроизводимости (относительное среднеквадратичес-кое 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				
Кальций				
от 0,2 до 1 вкл	5	10	6	20
св. 1 до 50 вкл.	3	7,5	4	15
св. 50 до 100 вкл.	1	5	3	10
Сточные воды				
Кальций				
от 1 до 50 вкл	3	5	11	15
от 50 до 100 вкл.	3	5	3	10
св. 100 до 500 вкл	1	4	2	8
Питьевые, природные и сточные воды				
Магний				
от 0,04 до 1 вкл.	11	15	9	31
св. 1 до 50 вкл	3	4	3	8
св. 50 до 200 вкл	1	2	3	5
Стронций				
от 0,1 до 1 вкл.	4	6	24	27
св. 1 до 10 вкл	3	4	13	15
св. 10 до 20 вкл	1,8	2,5	9	10

3.2. Посуда лабораторная

3.2.1. Колбы мерные вместимостью 25, 50, 100, 1000 см^3, по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

3.2.2. Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$, по ГОСТ 29227 или с одной меткой по ГОСТ 29169.

3.2.3. Цилиндры мерные наливные вместимостью 50, 100, 1000 $см^3$, по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

3.2.4. Стаканы химические термостойкие из боросиликатного стекла вместимостью 50, 100, 1000 $см^3$, по ГОСТ 25336.

3.2.5. Полиэтиленовые емкости или емкости из боросиликатного стекла для хранения проб вместимостью 500 $см^3$

3.3. Материалы

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

3.3.2. Сжатый воздух по ТУ 6-21.

3.3.3. Ацетилен растворенный газообразный по ГОСТ 5457.

3.3.4. Фильтры обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678.

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

3.4. Реактивы

3.4.1. Лантан хлористый семиводный, $LaCl_3*7H_2O$, х.ч., ТУ 6-09-4773.

3.4.2. Кислота соляная, конц. (d=1,18 $г/см^3$), HCl, о.с.ч., ГОСТ 3118, или фиксаналы соляной кислоты с концентрацией 0,1 $моль/дм^3$.

3.4.3. Кислота азотная, конц. (d=1,42 $г/см^3$), HNO_3, о.с.ч., ГОСТ 4461.

3.4.4. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или вода для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501 (степень чистоты 2).

3.4.5. Перекись водорода 30 %, ос.ч., ТУ 2611-003-57856778.

Примечание: *Допускается использование материалов и реактивов с квалификацией не ниже, чем у указанных, в том числе импортных.*

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 ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих высшее инженерно-химическое образование, владеющих методом атомно-абсорбционного анализа, знающих принцип действия, конструкцию и правила эксплуатации данного оборудования.

К выполнению работ по пробоподготовке допускают лиц, имеющих среднее специальное химическое образование, обученных методике подготовки проб.

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 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 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб» и ГОСТ Р 51593-2000 «Отбор проб. Питьевая вода».

7.2. Пробы отбирают в емкости из полиэтилена или боросиликатного стекла. Требуемый объем пробы не менее 0,2 дм^3.

7.3. При определении растворенных кальция, магния и стронция пробы воды фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм и подкисляют азотной кислотой до pH<2. Срок хранения проб 1 месяц.

7.4. При определении общего содержания кальция, магния и стронция нефильтрованные пробы воды подкисляют концентрированной азотной кислотой до pH<2 (обычно 2–3 см^3 кислоты на 1 дм^3 пробы). Срок хранения проб 1 месяц.

7.5. Срок хранения проб без консервации 2 суток.

7.6. 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.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка аппаратуры

Подготовку спектрометра к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Рекомендуемая длина волны для измерения кальция – 422,7 нм; для магния – 285,2 нм; для стронция – 460,7 нм.

Примечание: *Условия определения элементов (длина волны, ширина щели, расход газов, скорость распыления раствора и др.) могут варьироваться в зависимости от модели спектрометра и версии используемого программного обеспечения.*

8.2. Приготовление растворов

8.2.1. Приготовление 1 % (v/v) раствора азотной кислоты

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 наливают 700–800 см^3 дистиллированной воды и осторожно приливают к ней 10 см^3 концентрированной азотной кислоты, отмеренные цилиндром. Объем раствора доводят до метки водой и перемешивают.

Срок хранения раствора 3 месяца при комнатной температуре.

8.2.2. Приготовление ~0,1 моль/дм^3 раствора соляной кислоты

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 наливают 700–800 см^3 дистиллированной воды и осторожно приливают к ней 8 см^3 концентрированной соляной кислоты, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

При использовании фиксаналов соляной кислоты в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 наливают 700–800 см^3 дистиллированной воды и в колбу количественно переносят содержимое ампулы, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора 3 месяца.

8.2.3. Приготовление спектроскопического буферного раствора

250 г хлористого лантана растворяют в 500–600 см^3 0,1 моль/дм^3 раствора HCl, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят до метки 0,1 моль/дм^3 раствором HCl.

В закрытом стеклянном сосуде раствор устойчив в течение 3 месяцев.

8.2.4. Приготовление градуировочных растворов кальция

10 см^3 стандартного раствора кальция ГСО (С=1 мг/см^3) с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Доводят до метки 1 % (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 0,1 мг/см^3 кальция. Срок хранения раствора 2 месяца при температуре 2–10 °С или 14 суток при комнатной температуре.

10 см^3 основного градуировочного раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем до метки 1 % (v/v) раствором азотной кислоты (промежуточный раствор). Концентрация кальция в полученном растворе 10 мг/дм^3. Срок хранения раствора 1 месяц при температуре 2–10 °С или 14 суток при комнатной температуре.

Градуировочные растворы кальция готовят в соответствии с таблицами 3 и 4, добавляя в мерные колбы по 5 см^3 раствора соли лантана перед доведением объема до метки 1 % (v/v) раствором азотной кислоты. Срок хранения растворов 1 месяц при температуре 2–10 °С или 14 суток при комнатной температуре.

8.2.5. Приготовление градуировочных растворов магния

10 см^3 стандартного раствора магния ГСО (С=1 мг/см^3) с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Доводят объем до

метки 1 % (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 0,1 мг/см^3 магния. Срок хранения раствора 2 месяца при температуре 2–10 °С или 14 суток при комнатной температуре.

10 см^3 основного градуировочного раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем до метки 1 % (v/v) раствором азотной кислоты (промежуточный раствор). Концентрация магния в полученном растворе 10 мг/дм^3. Срок хранения раствора 1 месяц при температуре 2–10 °С или 14 суток при комнатной температуре.

Градуировочные растворы магния готовят в соответствии с таблицами 5 и 6, добавляя в мерные колбы по 5 см^3 раствора соли лантана перед доведением объема до метки 1 % (v/v) раствором азотной кислоты. Срок хранения растворов 1 месяц при температуре 2–10 °С или 14 суток при комнатной температуре.

Примечание: Градуировочные растворы кальция и магния можно готовить в одной колбе в соответствии с таблицами 3,4,5 и 6.

8.2.6. Приготовление градуировочных растворов стронция

10 см^3 стандартного раствора стронция ГСО (С=1 мг/см^3) с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Доводят объем до метки 1 % (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 0,1 мг/см^3 стронция. Срок хранения раствора 2 месяца при температуре 2–10 °С или 14 суток при комнатной температуре.

10 см^3 основного градуировочного раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем до метки 1 % (v/v) раствором азотной кислоты (промежуточный раствор). Концентрация стронция в полученном растворе 10 мг/дм^3. Срок хранения раствора 1 месяц при температуре 2–10 °С или 14 суток при комнатной температуре.

Градуировочные растворы стронция готовят в соответствии с таблицей 7, добавляя в мерные колбы по 0,5 см^3 раствора соли лантана перед доведением объема до метки 1 % (v/v) раствором азотной кислоты. Срок хранения растворов 1 месяц при температуре 2–10 °С или 14 суток при комнатной температуре.

8.3. Установление градуировочной характеристики

Распыляют градуировочные растворы в пламени горелки и регистрируют поглощение каждого элемента при требуемой длине волны.

Оптическую плотность градуировочных растворов измеряют в порядке возрастания массовой концентрации определяемого элемента.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость показаний прибора от количества определяемого элемента (мг/дм^3), устанавливают по среднеарифметическим результатам трех измерений для каждой точки за вычетом среднеарифметического результата трех измерений холостой пробы. Для установления градуировочной характеристики используют не менее 5

точек. Холостой пробой является 1% раствор азотной кислоты, к которому добавляют такое же количество спектроскопического буфера, как и в градуировочные растворы.

Через каждые десять проб повторяют измерение одного из градуировочных растворов. Если измеренная концентрация этого градуировочного раствора отличается от истинной более, чем на 8%, градуировку повторяют полностью.

Таблица 3

Приготовление шкалы градуировочных растворов кальция (используется при анализе проб питьевых, природных и сточных вод)

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5	6
Объем колбы, $см^3$	50	50	50	50	50	50
Объем основного раствора кальция (100 $мг/дм^3$), $см^3$			2,0	5,0	7,5	10
Объем промежуточного раствора кальция, (10 $мг/дм^3$), $см^3$	1,0	5,0				
Концентрация градуировочного раствора кальция, $мг/дм^3$	0,20	1,0	4,0	10,0	15,0	20,0

Таблица 4

Приготовление шкалы градуировочных растворов кальция (используется при анализе проб дистиллированной или деионизированной воды)

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5
Объем колбы, $см^3$	50	50	50	50	50
Объем промежуточного раствора кальция, (10 $мг/дм^3$), $см^3$	1,0	2,5	5,0	10	20
Концентрация градуировочного раствора кальция, $мг/дм^3$	0,20	0,50	1,0	2,0	4,0

Таблица 5

Приготовление шкалы градуировочных растворов магния (используется при анализе проб питьевых, природных и сточных вод)

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5	6
Объем колбы, $см^3$	50	50	50	50	50	50
Объем промежуточного раствора магния, (10 $мг/дм^3$), $см^3$			5,0	10	20	25
Объем раствора магния с концентрацией 1 $мг/дм^3$, $см^3$	2,0	5,0				
Концентрация градуировочного раствора магния, $мг/дм^3$	0,04	0,10	1,0	2,0	4,0	5,0

Таблица 6

Приготовление шкалы градуировочных растворов магния (используется при анализе проб дистиллированной или деионизированной воды)

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5	6
Объем колбы, $см^3$	50	50	50	50	50	50
Объем промежуточного раствора магния, (10 $мг/дм^3$), $см^3$			2,5	5,0	7,5	10
Объем раствора магния с концентрацией 1 $мг/дм^3$, $см^3$	2,0	5,0				
Концентрация градуировочного раствора магния, $мг/дм^3$	0,04	0,10	0,50	1,0	1,5	2,0

Таблица 7

Приготовление шкалы градуировочных растворов стронция

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5
Объем колбы, $см^3$	50	50	50	50	50
Объем промежуточного раствора стронция, (10 $мг/дм^3$), $см^3$	0,5	2,5	5,0	10	20
Концентрация градуировочного раствора стронция, $мг/дм^3$	0,10	0,50	1,0	2,0	4,0

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При определении растворенных металлов пробу воды фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Фильтрат подкисляют концентрированной азотной кислотой до pH=2–3. К 50 $см^3$ фильтрата добавляют 2,5 $см^3$ конц. азотной кислоты и в полученном растворе определяют содержание металлов.

При определении взвешенных (суспендированных) форм металлов хорошо перемешанную пробу воды определенного объема фильтруют через обеззоленный фильтр. Осадок с фильтром подвергают озолению конц. азотной кислотой при нагревании на электроплитке с закрытой спиралью, либо на песчаной бане, или в микроволновой печи. Полученный раствор фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, количественно переносят в мерную колбу, доводят объем до метки дистиллированной водой и в нем определяют содержание элементов. Концентрацию взвешенных (суспендированных) форм элементов рассчитывают с учетом объема взятой для анализа пробы воды.

При определении кислото-экстрагируемых металлов хорошо перемешанную пробу воды подкисляют азотной кислотой до pH=2–3, нагревают на водяной бане или электроплитке, охлаждают, фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм. Объем полученного раствора доводят до первоначального объема пробы воды и в полученном растворе определяют содержание металлов.

При определении *общего содержания* металлов нефильтрованную хорошо перемешанную пробу воды подвергают кислотному озолению на электроплитке, песчаной бане или в микроволновой печи (МВП).

Примечание 1: При анализе сточных вод предпочтительно проводить минерализацию в микроволновой печи.

При использовании электроплитки, песчаной или водяной бани к 50 $см^3$ тщательно гомогенизированной пробы анализируемой воды добавляют 2,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и нагревают, не доводя до кипения, до образования влажных солей. Если проба содержит значительное количество органических веществ, например, проба сточной воды, в процессе нагрева добавляют 1–3 $см^3$ перекиси водорода до получения прозрачного раствора. Объем полученного раствора доводят до первоначального объема пробы воды дистиллированной водой. Полученные растворы в зависимости от дисперсности и размеров частиц осадка фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 или 5,00 мкм или через фильтр "белая лента" и в полученном растворе определяют содержание металлов.

При использовании микроволновой печи к 50 $см^3$ тщательно гомогенизированной пробы воды в стакане, предназначенном для микроволновой печи, приливают 2,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, выдерживают 15–30 мин. Подготовленные стаканы ставят в турель микроволновой печи и проводят разложение по подобранному лабораторией режиму.

По окончании разложения пробы воды охлаждают в закрытых стаканах для микроволновой печи, затем открывают стаканы и фильтруют полученные растворы через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 или 5,00 мкм (в зависимости от дисперсности и размера частиц осадка) или через фильтр "белая лента".

Независимо от способа минерализации предварительно проводится холостой опыт для каждого типа используемых фильтров.

При необходимости подготовленные пробы анализируемой воды разбавляют таким образом, чтобы величина измеряемого сигнала абсорбции попадала в диапазон построенного для каждого элемента градуировочного графика. Например, при необходимости разбавления пробы в 5 раз в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят 10 $см^3$ пробы, 5 $см^3$ раствора хлорида лантана при определении кальция и магния, или 0,5 $см^3$ при определении стронция, доводят объем до метки дистиллированной водой. Можно использовать меньшие объемы, например: в мерную колбу вместимостью 10 $см^3$ вносят 2 $см^3$ пробы, 1 $см^3$ спектроскопического буфера при определении кальция и магния, или 0,1 $см^3$ при определении стронция, доводят объем до метки дистиллированной водой. При разбавлении пробы более чем в 5 раз для доведения объема используют 1 % (v/v) раствор азотной кислоты.

Примечание 2: Для разбавления проб возможно использовать программируемый автоматический разбавитель.

Перед проведением серии анализов контролируются чистота посуды и качество используемых реактивов путем предварительного анализа холостого опыта.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

При обработке результатов измерений содержания кальция, магния и стронция в анализируемой воде следует учитывать разбавление пробы.

Содержание металла в пробе рассчитывают по формуле:

$$X = A \times V_1 / V$$

A - содержание металла в анализируемой пробе воды, найденное по градуировочному графику или рассчитанное с использованием градуировочных коэффициентов, мг/$дм^3$;

V_1- объем колбы, в которой проводили разбавление, $см^3$;

V - объем пробы анализируемой воды, $см^3$.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты анализа в протоколе представляют в виде:

$X \pm \Delta$, мг/$дм^3$, $P = 0,95$

Где $\Delta = \delta \times X \times 0,01$

Значения δ (показатель точности) приведены в табл. 2

12. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости), осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости (r). Значения r приведены в таблице 8.

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. Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями, не должно превышать предела воспроизводимости (R). Значения R приведены в таблице 8.

13.КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль стабильности результатов измерений путем контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, промежуточной прецизионности и погрешности;
- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений путем оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений и алгоритмы контрольных процедур (с использованием метода добавок, с использованием образцов для контроля и т.п.), а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Таблица 8

Диапазон измеряемых массовых концентраций и пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	**Предел повторяемости** (относительное значение допускаемого расхождения между двумя параллельными результатами измерений), r, %	**Предел воспроизводимости** (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Питьевые и природные воды		
Кальций от 0,2 до 1 вкл.	14	28
св. 1 до 50 вкл.	8	21
св. 50 до 100 вкл.	3	14
Сточные воды		
Кальций от 1 до 50 вкл.	8	14
от 50 до 100 вкл.	8	14
св. 100 до 500 вкл	3	11
Питьевые природные и сточные воды		
Магний от 0,04 до 1 вкл.	30	42
св. 1 до 50 вкл	8	11
св. 50 до 200 вкл	3	6
Стронций от 0,1 до 1 вкл.	11	17
св. 1 до 10 вкл	8	11
св. 10 до 20 вкл	5	7

13.1. Рекомендуемые процедуры контроля

13.1.1. 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, рассчитанное 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 $\Delta_{лх2}$ в 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×Δ, где

$\Delta = 0{,}01 \times \delta \times X_i$;

δ - показатель точности (см. таблицу 2).

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.

13.1.2. С использованием метода разбавления

Контроль качества результатов измерений методом разбавления осуществляют на образцах для контроля, которыми являются реальные пробы воды, проанализированные ранее и эти же пробы, разбавленные в η раз. 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 вторую часть разбавляют в η раз и анализируют в соответствии с методикой, получая результат анализа разбавленной рабочей пробы X_2. Результаты анализа исходной рабочей пробы X_1 и разбавленной рабочей пробы 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 $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = |\eta X_2 - X_1|, \text{ где}$$

X_1 – результат анализа рабочей пробы;

X_2 – результат анализа разбавленной рабочей пробы;

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$K_к \le K, \text{ где}$$

K - норматив контроля погрешности, рассчитанное по формуле.

$$K = \sqrt{\eta^2 (\Delta_{лх2})^2 + (\Delta_{лх1})^2}, \text{ где}$$

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

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

Значения $\Delta_{ЛХ1}$ и $\Delta_{ЛХ2}$ в 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×Δ, где

$\Delta = 0{,}01 \times \delta \times X_i$;

δ - показатель точности (см таблицу 2).

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 кальция, магния и стронция.



2227

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.06.123/2008

Методика выполнения измерений массовых концентраций магния, кальция, стронция
наименование измеряемой величины; объекта
в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектрометрии,
и метода измерений
разработанная Аналитическим центром контроля качества воды ЗАО «РОСА» (г. Москва),
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ
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 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.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав. лабораторией Г.И. Терентьев

Дата выдачи: 05.11.2008

Срок действия: -----

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

METRON

Приложение к свидетельству № 223.1.01.06.123/2008
об аттестации методики выполнения измерений массовых концентраций магния, кальция, стронция в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектрометрии

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

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* (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm \delta$,%
Питьевые и природные воды				
Кальций				
от 0.2 до 1 включ.	5	10	6	20
св. 1 до 50 включ.	3	7,5	4	15
св. 50 до 100 включ.	1	5	3	10
Сточные воды				
Кальций				
от 1 до 50 включ.	3	5	11	15
св. 50 до 100 включ.	3	5	3	10
св.100 до 500включ.	1	4	2	8
Питьевые, природные и сточные воды				
Магний				
от 0.04 до 1 включ.	11	15	9	31
св. 1 до 50 включ.	3	4	3	8
св. 50 до 200 включ.	1	2	3	5
Стронций				
от 0.1 до 1 включ.	4	6	24	27
св. 1 до 10 включ.	3	4	13	15
св. 10 до 20 включ.	1.8	2.5	9	10

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Питьевые и природные воды	
Кальций	
от 0.2 до 1 включ.	28
св. 1 до 50 включ.	21
св. 50 до 100 включ.	14
Сточные воды	
Кальций	
от 1 до 50 включ.	14
св. 50 до 100 включ.	14
св.100 до 500включ.	11

* соответствует относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k =2

3 Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Питьевые, природные и сточные воды	
Магний	
от 0.04 до 1 включ.	42
св. 1 до 50 включ.	11
св. 50 до 200 включ.	6
Стронций	
от 0.1 до 1 включ.	17
св. 1 до 10 включ.	11
св. 10 до 20 включ.	7

4 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений. Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

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

gost.e-ecolog.ru