ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»



А.Б. Сучков
2013 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ КАДМИЯ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДИТИЗОНОМ

ПНД Ф 14.1:2.45-96

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
Издание 2013 г.

gost.e-ecolog.ru

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений ионов кадмия в природных и сточных водах фотометрическим методом с дитизоном.

Диапазон измерений от 0,002 до 5 мг/дм^3

Если массовая концентрация ионов кадмия в анализируемой пробе ниже 0,01 мг/дм^3, то пробу концентрируют путем упаривания.

Если массовая концентрация ионов кадмия в анализируемой пробе превышает 0,5 мг/дм^3, пробу необходимо разбавлять.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе серебра, меди, никеля, ртути, окислителей, органических веществ, дающих стойкую эмульсию воды в четыреххлористом углероде, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п.9.1).

Если в пробе соотношение Zn : Cd превышает 500:1, то для определения ионов кадмия необходимо использовать другую методику.

2 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений[1] – расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата 2 приведены в таблице 1. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А.

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,002 до 0,01 вкл.	23	46
Св. 0,01 до 0,5 вкл.	17	34
Св. 0,5 до 5 вкл.	12	24

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

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

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

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

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

3.1 Средства измерений и стандартные образцы

- Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны λ =515нм.
- Кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм.
- Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г по ГОСТ Р 53228-2008.
- Гири по ГОСТ 7328-2001.
- Колбы мерные 2-25(50;100)-2; 2-250(500)-2 по ГОСТ 1770-74.
- Пипетки мерные 6(7)-2-5(10); 4(5)-2-2,2-2-25 по ГОСТ 29227-91.
- Цилиндры мерные 1-100; 3-100 по ГОСТ 1770-74.
- ГСО с аттестованным содержанием ионов кадмия и погрешностью аттестованного значения не более 1% при Р=0,95.

3.2 Вспомогательные устройства и материалы

- Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83.
- Колбы конические из кварцевого стекла Кн-1-200(500) по ГОСТ 19908-90.
- Стаканчики для взвешивания Н-1-50 ТХС по ГОСТ 25336-82.
- Выпарительные чашки по ГОСТ 9147-80.
- Воронки делительные ВД-1-100(250) ХС; ВД-3-1000 ХС по ГОСТ 25336-82.
- Фильтры обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-95.
- Бутыли из полимерного материала или боросиликатного стекла с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500-1000 $см^3$ для отбора и хранения проб.

Примечания.

1 Допускается использование других средств измерений утвержденных типов, обеспечивающих измерения с установленной точностью.

2 Допускается использование другого оборудования с метрологическими и техническими характеристиками, аналогичными указанным.

3 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.3 Реактивы

- Соляная кислота по ГОСТ 3118-77.
- Серная кислота по ГОСТ 4204-77.
- Азотная кислота по ГОСТ 4461-77.
- Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77.
- Дитизон.
- Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74.
- Диметилглиоксим по ГОСТ 5828-77.
- Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87.
- Хлороформ по ГОСТ 20015-88.
- Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.
- Калий-натрий виннокислый 4-водный (сегнетова соль) по ГОСТ 5845-79.
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
- Вода бидистиллированная или вода для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501-2005.

Примечания.

1 Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

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

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов кадмия основан на взаимодействии кадмия с дитизоном с образованием окрашенного в малиново-розовый цвет комплекса, экстрагируемого четыреххлористым углеродом. Оптическая плотность окрашенного раствора измеряется при $\lambda = 515$ нм.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

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

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

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

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

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

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

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

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

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

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка прибора к работе, приготовление

растворов, построение градуировочного графика, контроль стабильности градуировочной характеристики, отбор и хранение проб.

8.1 Подготовка прибора

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

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Приготовление раствора гидроокиси натрия с массовой долей 10 %

Навеску гидроокиси натрия (10 г) помещают в коническую колбу и растворяют в 90 $см^3$ бидистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

8.2.2 Приготовление раствора гидроокиси натрия с массовой долей 2 %

Навеску 2 г гидроокиси натрия помещают в коническую колбу и растворяют в 98 $см^3$ бидистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

8.2.3 Приготовление раствора гидроокиси натрия с массовой долей 5 %

Навеску гидроокиси натрия (5 г) помещают в коническую колбу и растворяют в 95 $см^3$ бидистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде до внешних изменений.

8.2.4 Приготовление раствора калия-натрия виннокислого (сегнетова соль)

Навеску 50 г сегнетовой соли помещают в коническую колбу и растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды, далее переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ и доводят до метки бидистиллированной водой. Переносят в делительную воронку на 500 $см^3$ и экстрагируют порциями по 10 $см^3$ раствора дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока зеленая окраска раствора дитизона не перестанет изменяться. Оставшийся в водном растворе дитизон и желтый продукт его окисления удаляют экстрагированием четыреххлористым углеродом до тех пор, пока экстракт не получится бесцветным.

8.2.5 Четыреххлористый углерод, очищенный перегонкой

500 см^3 четыреххлористого углерода кипятят со 100 см^3 5 %-го раствора гидроокиси натрия в колбе с обратным холодильником в течение 2 ч. После этого отделяют слой органического растворителя и промывают 100 см^3 бидистиллированной воды. Высушивают над хлоридом кальция и перегоняют с окисью кальция.

8.2.6 Приготовление растворов дитизона в четыреххлористом углероде

Основной раствор дитизона. Навеску 0,1 г дитизона помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, растворяют в четыреххлористом углероде и доводят до метки четыреххлористым углеродом.

Раствор хранят на холоду в темной склянке.

Рабочий раствор дитизона. В делительной воронке вместимостью 250 см^3 экстрагируют 75 см^3 основного раствора дитизона равным объемом 1 %-го раствора аммиака в бидистиллированной воде. В водный слой переходит аммонийная соль дитизона, а в слое органического растворителя остаются продукты его окисления, окрашенные в желтый цвет.

После разделения слоев аммиачный раствор дважды промывают четыреххлористым углеродом, затем прибавляют к нему 75 см^3 четыреххлористого углерода, смесь подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1) и встряхивают. Выделенный дитизон переходит в органический слой четыреххлористого углерода. Водный слой отбрасывают, а раствор дитизона в CCl_4 промывают тщательным встряхиванием со 100 см^3 бидистиллированной воды. Водный слой отбрасывают, а раствор дитизона разбавляют четыреххлористым углеродом до 150 см^3.

Раствор устойчив одну неделю. Хранят в прохладном месте в темной склянке.

8.2.7 Приготовление раствора дитизона в четыреххлористом углероде с массовой долей 0,001 %

Раствор готовят разбавлением основного раствора дитизона в 20 раз.

8.2.8 Приготовление раствора диметилглиоксима в 96%-ном этиловом спирте с массовой долей 1 %

Навеску диметилглиоксима (1г) помещают в коническую колбу и растворяют в 100 см^3 этилового 96 %-го спирта.

8.2.9 Приготовление раствора дитизона в хлороформе с массовой долей 0,1 %

Навеску 0,1 г дитизона помещают в колбу и растворяют в небольшом количестве хлороформа, далее переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки хлороформом.

8.2.10 Приготовление раствора аммиака с массовой долей 1 %

4 $см^3$ концентрированного аммиака (25 %) помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и разбавляют дистиллированной водой до метки.

8.2.11 Приготовление основного градуировочного раствора ионов кадмия с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3

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

8.2.12 Приготовление рабочего градуировочного раствора ионов кадмия с массовой концентрацией 0,001 мг/см^3

Раствор готовят из основного раствора ионов кадмия путем разбавления. 1 $см^3$ раствора должен содержать 0,001 мг кадмия.

8.3 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов кадмия 0,01 - 0,5 мг/$дм^3$. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п.7 и 9.

Состав и количество образцов для градуировки приведены в табл. 2. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5 %.

Растворы готовят в мерных колбах вместимостью 50 $см^3$, далее растворы переносят в делительные воронки на 250 $см^3$ и проводят через весь ход анализа по п.9.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Массовая концентрация ионов кадмия в градуировочных растворах, мг/дм^3	Аликвотная часть градуировочного раствора (см^3), помещаемая в мерную колбу вместимостью 50 см^3	
		Основной градуировочный раствор с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3	Рабочий градуировочный раствор с масссовой концентрацией 0,001 мг/см^3
1	0,00	0,00	0,00
2	0,01		0,5
3	0,02		1,0
4	0,04		2,0
5	0,06		3,0
6	0,10	0,5	
7	0,20	1,0	
8	0,30	1,5	
9	0,50	2,5	

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

8.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$| X - C | \le 0{,}01 \cdot 1{,}96 \cdot C \cdot u_{I(ТОБ)_л}, \qquad (1)$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации ионов кадмия в образце для градуировки, мг/дм^3;

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

$u_{I(TOE)}$ - стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, %.

Значения $u_{I(TOE)}$ приведены в Приложении А.

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

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

8.5 Отбор и хранение проб

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

Посуда для отбора проб и проведения анализа должна быть очищена. Для этого в посуду, чисто вымытую хромовой смесью, содой, хлористоводородной кислотой и промытую дистиллированной водой, вносят 5-10 см^3 0,001 % раствора дитизона в четыреххлористом углероде, встряхивают в течение 1 мин, дают постоять и розовый раствор выливают.

Операцию продолжают до тех пор, пока цвет раствора дитизона не перестанет изменяться. После этого посуду промывают четыреххлористым углеродом и бидистиллированной водой.

8.5.2 Пробы воды отбирают в бутыли из полимерного материала или боросиликатного стекла, подготовленные по п.8.5.1 и предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 300 см^3.

Если пробы нельзя проанализировать в день отбора, их охлаждают до 2-5 °С и хранят не более 1 месяца.

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

цель анализа, предполагаемые загрязнители:

место, время отбора:

номер пробы;

объем пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Устранение мешающих влияний

9.1.1 Пробы воды, содержащие значительное количество органических веществ, необходимо минерализовать. Для этого к пробе добавляют 0,5- 5,0 $см^3$ (в зависимости от содержания органических веществ) разбавленной (1:1) серной кислоты и 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. Пробу выпаривают, к остатку после выпаривания добавляют 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Полученный остаток растворяют в дистиллированной воде, подогревая смесь, если понадобится. Затем фильтруют через обеззоленный фильтр «синяя лента» и анализируют фильтрат.

9.1.2 Большое количество серебра осаждают в виде хлорида.

9.1.3 Медь, ртуть и малые количества серебра удаляют из пробы экстрагированием раствором дитизона при pH=2.

К 50 $см^3$ пробы (или раствора, полученного после минерализации пробы или удаления из нее большей части серебра) прибавляют 5 $см^3$ 20 %-ного раствора сегнетовой соли и доводят pH до 2 добавлением концентрированной соляной кислоты или 1 %-ного раствора аммиака.

Пробу экстрагируют в делительной воронке порциями по 5 $см^3$ 0,1 %-ного раствора дитизона в хлороформе до тех пор, пока зеленая окраска дитизона в растворе не перестанет изменяться. Затем пробу промывают порциями по 10 $см^3$ хлороформа, пока хлороформенный слой не останется бесцветным. Окончательно пробу промывают 2 раза встряхиванием с 5 $см^3$ четыреххлористого углерода. Если за экстракцией указанных элементов должно последовать удаление никеля, пробу четыреххлористым углеродом не промывают.

9.1.4 Никель удаляют диметилглиоксимом, причем одновременно маскируют кобальт.

К 50 $см^3$ первоначальной пробы или раствора, полученного после минерализации, прибавляют 10 $см^3$ раствора сегнетовой соли (к пробе, освобожденной от серебра, меди и ртути экстрагированием, прибавляют только 5 $см^3$ этого раствора). Приливают раствор аммиака до pH=8,5-9,0, затем 5 $см^3$ 1 %-ного раствора диметилглиоксима и смесь тщательно взбалтывают 30 сек. Далее экстрагируют порциями по 10 $см^3$ хлороформа до тех пор, пока не будет извлечен весь избыток диметилглиоксима, и окончательно промывают пробу встряхиванием с 5 $см^3$ четыреххлористого углерода.

9.1.5 В пробе не должны присутствовать окислители, окисляющие дитизон (появляется коричневое окрашивание, мешающее определению). Такое влияние оказывают, например, хлор, йод, бром, перекиси и т.п. Из пробы эти вещества устраняют кипячением.

9.1.6 Экстрагирующиеся красители удаляют предварительной экстракцией пробы четыреххлористым углеродом. Экстракцию проводят порциями по 5 $см^3$ до тех пор, пока последний экстракт не останется бесцветным.

9.2 Ход анализа

В делительную воронку вместимостью 250 $см^3$ вносят 50 $см^3$ пробы (или раствора после минерализации), предварительно разбавленной в случае необходимости бидистиллированной водой так, чтобы в этом объеме содержалось 0,002-0,02 мг кадмия. Прибавляют 10 $см^3$ сегнетовой соли. Если проводилась предварительная экстракция мешающих веществ, для анализа берут весь объем раствора, полученного из 50 $см^3$ первоначальной пробы. Сегнетову соль в этом случае не прибавляют.

К пробе добавляют 10 $см^3$ 10 %-ного раствора гидроокиси натрия и хорошо перемешивают. Экстрагируют с 5 $см^3$ рабочего раствора дитизона в четыреххлористом углероде. После разделения слой органического растворителя сливают в другую делительную воронку. Экстракцию повторяют с 5 $см^3$ раствора дитизона, а затем с порциями по 3 $см^3$ этого раствора до тех пор, пока экстракт не станет бесцветным. Объединенные экстракты дважды промывают встряхиванием с 20 $см^3$ 2 %-ного раствора гидроксида натрия, а затем бидистиллированной водой. После этого экстракт фильтруют через фильтр в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$. Фильтр промывают небольшим количеством четыреххлористого углерода и доводят до

метки четыреххлористым углеродом. Измеряют оптическую плотность экстракта по отношению к четыреххлористому углероду при λ =515 нм, в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм. Одновременно проводят холостое определение с 50 см^3 бидистиллированной воды, проводя её через все стадии анализа. Значение оптической плотности холостой пробы вычитают из значения оптической плотности пробы.

Массовую концентрацию ионов кадмия находят по градуировочному графику.

Растворы дитизона разлагаются под действием света, поэтому определение рекомендуется проводить в затемненном помещении.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

$$X = C \cdot K, \qquad (2)$$

где C- массовая концентрация кадмия, найденная по градуировочному графику в мг/дм^3;

K - коэффициент разбавления или концентрирования.

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

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

для которых выполняется следующее условие:

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

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

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,002 до 0,01 вкл.	33	48
Св. 0,01 до 0,5 вкл.	25	36
Св. 0,5 до 5 вкл.	17	25

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.

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

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

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

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

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

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

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

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

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

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

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

12.1.2 При проведении контроля стабильности градуировочной характеристики в лаборатории используют либо приведенные в бюджете неопределенности стандартные отклонения промежуточной прецизионности, либо установленные в лаборатории, при выполнении следующего условия: $\sigma_{R_л} \le \sigma_{I(TOE)} \le \sigma_R$, где σ_R - стандартное отклонение (СКО) воспроизводимости, приведенное в бюджете неопределенности;

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

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

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

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

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

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

$C_д$ – величина добавки, мг/дм^3.

Норматив контроля $K_д$ рассчитывают по формуле:

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

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

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (8)$$

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

12.3 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = | C_{ср} - C | \qquad (9)$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов кадмия в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4);

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

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

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

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (11)$$

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

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

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность[3], %		
		От 0,002 – 0,01 мг/дм^3	Св. 0,01 – 0,5 мг/дм^3	Св. 0,5 – 5 мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	B	2,4	2,3	2,3
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	2,6	2,5	2,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[4], u_r (σ_r), %	A	12	9	6
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[4], $u_{I(ТОБ)}$ ($\sigma_{I(ТОБ)}$), %	A	14	11	7,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	A	17	13	9
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		23	17	12
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		46	34	24

Примечания.
1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.
2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

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

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 010/01.00301-2010/2013

Методика измерений массовой концентрации ионов кадмия в природных и сточных водах фотометрическим методом с дитизоном,

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

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

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2.45-96 «Методика измерений массовой концентрации ионов кадмия в природных и сточных водах фотометрическим методом с дитизоном», 2013 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 ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 листах.

И.о. директора ФБУ «ФЦАО» **А.Б. Сучков**

Дата выдачи: 07 октября 2013 г.

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

gost.e-ecolog.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел.: 649-6060, 606-7817, г. Москва, 2008 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 010/01.00301-2010/2013 об аттестации методики измерений массовой концентрации ионов кадмия в природных и сточных водах фотометрическим методом с дитизоном

на 2 листах

1 Показатели точности измерений[1] приведены в таблице 1

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,002 до 0,01 вкл.	23	46
Св. 0,01 до 0,5 вкл.	17	34
Св. 0,5 до 5 вкл.	12	24

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации ионов кадмия

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации ионов кадмия

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		От 0,002 – 0,01 мг/дм^3	Св. 0,01 – 0,5 мг/дм^3	Св. 0,5 – 5 мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	B	2,4	2,3	2,3
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	2,6	2,5	2,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r (σ_r), %	A	12	9	6
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{I(ПОБ)}$ ($\sigma_{I(ПОБ)}$), %	A	14	11	7,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R),%	A	17	13	9
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		23	17	12
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		46	34	24

Примечания:
1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.
2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

[1] В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).
[2] Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.
[3] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 010/01.00301-2010/2013 об аттестации методики измерений массовой концентрации ионов кадмия в природных и сточных водах фотометрическим методом с дитизоном

на 2 листах

3 Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Таблица 3 – Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности P = 0,95, %		
		От 0,002 – 0,01 мг/дм^3	Св. 0,01 – 0,5 мг/дм^3	Св. 0,5 – 5 мг/дм^3
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r		
		33	25	17
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R		
		48	36	25

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