ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ



УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГБУ
«Федеральный центр анализа и
оценки техногенного
воздействия»
_____ В.В. Новиков
12 мая 2017 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ОБЩЕГО ЖЕЛЕЗА В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С О-ФЕНАНТРОЛИНОМ

ПНДФ 14.1:2:3.2-95

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
(Издание 2017 г)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика измерений аттестована Центром метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» Уральского отделения РАН (Аттестат аккредитации № RA.RU.310657 от 12.05.2015), рассмотрена и одобрена федеральным государственным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики введено в действие взамен предыдущего издания ПНД Ф 14.1:2.2-95 (издание 2004 г) и действует с 01 сентября 2017 года до выхода нового издания.

Сведения об аттестованной методике измерений переданы в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

ФР.1.31.2017.27258

Заместитель директора ФГБУ «ФЦАО» А.Б. Сучков

Разработчик:
© ФГБУ ФЦАО»
Адрес: 117105, г.Москва, Варшавское шоссе, 39А
тел./факс: (495) 229-50-38, 943-2-944
e-mail: gost.e-ecolog.ru

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.

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа (методику измерений) массовой концентрации железа общего (суммарной концентрации всех растворенных форм железа в воде) и валового содержания железа (с учетом взвешенных форм железа) в неокрашенных и слабоокрашенных (очищенных) сточных (в том числе производственных, промышленных, очищенных, талых, ливневых, хозяйственно-бытовых), природных (поверхностных и подземных) водах фотометрическим методом с о-фенантролином.

Диапазон измерений от 0,05 до 15 мг/дм^3.

Допускается разбавление пробы в диапазоне, соответствующем регламентированному.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе меди, кобальта, хрома (III), цинка в количествах, превышающих в 10 раз концентрацию железа, органических веществ, нитрит-ионов и др. устраняются специальной подготовкой пробы (см. п.9.1).

В окрашенных водах при высоком содержании органических веществ, способствующих пептизации коллоидных форм железа, большая часть железа находится в виде комплексных соединений. При невозможности устранения мешающих влияний с помощью процедур пробоподготовки, предусмотренных настоящим нормативным документом, рекомендуется выполнять анализ с использованием другого метода анализа.

При проведении контроля содержания железа общего[1] необходимо ознакомиться с нормативно-правовыми документами, определяющими нормативы для вещества на текущий момент, так как к нормативу могут предъявляться различные требования для разных областей. Например, в соответствии с Постановлением Правительства РФ от 29.07.2013 N 644 «Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации» максимальное допустимое значение концентрации железа (по валовому содержанию в натуральной пробе сточных вод) в сточных водах, установленные в целях предотвращения негативного воздействия на работу централизованных систем водоотведения, а также централизованных комбинированных систем водоотведения (применительно к сбросу в ливневые системы водоотведения) составляет 5 мг/дм^3 (В редакции, введенной в действие с 1 января 2017 года постановлением Правительства Российской Федерации от 3 ноября 2016 года N 1134); в Приказе Министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 13.12.2016 г. N 552 "Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения"

[1] Железо может присутствовать в воде в виде растворенных, коллоидных, взвешенных, органических и минеральных комплексов разной валентности.

допустимая концентрация всех растворимых в воде форм железа в водах рыбохозяйственного назначения составляет 0,1 мг/дм^3.

2 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика обеспечивает выполнение требований к точности измерений, установленных для измерений массовых концентраций неорганических и органических веществ в поверхностных, подземных, сточных водах Приказом Минприроды от 7 декабря 2012 г. N 425 «Перечень измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений и выполняемых при осуществлении деятельности в области охраны окружающей среды, и обязательных метрологических требований к ним, в том числе показателей точности измерений», а также выполнение измерений с погрешностью (неопределенностью), не превышающей норм точности измерений показателей состава и свойств вод, установленных ГОСТ 27384-2002.

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

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

Диапазон измерений массовой концентрации общего железа, мг/дм^3	Показатель точности (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 0,05 до 0,10 включ.	25	7	13
Св. 0,10 до 1,0 включ.	20	6	10
Св. 1,0 до 15 включ.	16	5	8

Значения показателя точности методики используют при:
– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;
– проверке квалификации лаборатории;
– внедрении методики в деятельность конкретной лаборатории.

3 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ И РЕАКТИВАМ

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

3.1 Средства измерений, стандартные образцы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 510$ нм.

Весы лабораторные неавтоматического действия общего назначения специального или высокого класса точности с наибольшим пределом взвешивания 210 г по ГОСТ Р 53228-2008.

Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а вместимостью 50, 100, 250, 500, 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770-74.

Пипетки градуированные, исполнения 1,2 вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$ по ГОСТ 29227-91, тип 1,2, 3, 2 класс точности.

Пипетки с одной отметкой исполнения 2, вместимостью 5, 10, 50 и 100 $см^3$ по ГОСТ 29169-91, 2 класс точности.

Дозаторы пипеточные варьируемого объема от 0,1 до 1 $см^3$ и от 1 до 10 $см^3$ с погрешностью дозирования не более 1 % по ГОСТ 28311-89.

Цилиндры мерные вместимостью 50; 100 $см^3$ по ГОСТ 1770-74, 2 класс точности.

ГСО состава водного раствора ионов железа(III) с аттестованным содержанием иона железа (III) 10 $мг/см^3$ с погрешностью аттестованного значения не более 1% при P=0,95, например, ГСО 7872-2000, ГСО 7476-98.

3.2 Вспомогательное оборудование, материалы

Кюветы с длиной поглощающего слоя 10 и 50 мм.

Электроплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

Сушильный шкаф лабораторный.

Колбы конические типа КН или П исполнения 1 из термически стойкого стекла ТС вместимостью 100, 250 $см^3$ по ГОСТ 25336-82.

Стаканы типа Н или В вместимостью 100, 250, 1000 $см^3$ для приготовления растворов и озоления пробы ТХС по ГОСТ 25336-82.

Воронки лабораторные тип В по ГОСТ 25336-82.

Фильтры обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-95.

Фильтры Шотта по ГОСТ 25336-82 или фильтры мембранные с диаметром пор (0,40-0,45) мкм, например, производства фирмы Millipore или фирмы Владипор.

Бутыли из полимерного материала или боросиликатного стекла с притертыми или винтовыми пробками вместимостью (250-500) $см^3$ для отбора и хранения проб.

Холодильник бытовой любой марки, обеспечивающий хранение проб при температуре (2 – 10)°С.

Таймер любой модели или часы.

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

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

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117-78.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456-79.

Квасцы железоаммонийные по ТУ 6-09-5359-88

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.

Кислота уксусная по ГОСТ 61-75.

Кислота азотная по ГОСТ 4461-77.

Кислота серная по ГОСТ 4204-77.

1,10-фенантролин моногидрат по ТУ 6-09-08-399-76 или МРТУ 6-09-2047 или ТУ 6-09-40-2472-87 или 1,10-фенантролин моногидрата гидрохлорид по ТУ 6-09-05-90-80.

Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.

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 с квалификацией не ниже указанной в примечании 1.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Фотометрический метод определения массовой концентрации общего железа основан на взаимодействии ионов Fe(II) с о-фенантролином с образованием красного комплекса с максимумом светопоглощения при λ = 510 нм.

Восстановление Fe(III) до Fe(II) проводят гидроксиламином солянокислым.

Окраска комплекса не зависит от pH в пределах от 3 до 9 ед. pH и устойчива длительное время.

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 12.0.004-2015.

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.

5.6 Утилизацию растворов и проб после выполнения измерений проводят в соответствии с нормативным документом по утилизации растворов и проб, действующим в организации.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

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

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводят в следующих условиях:
температура окружающего воздуха (20±5) °С;
атмосферное давление (84,0-106,7) кПа (630-800 мм рт.ст);
относительная влажность не более 80 % при t=25 °С;
напряжение сети (220±22) В.

При напряжении питания сети, отличном от 220 В, оборудование может комплектоваться дополнительно трансформатором, что позволит всегда обеспечивать необходимые условия выполнения измерений.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: отбор и хранение проб, подготовка прибора к работе, приготовление вспомогательных и градуировочных растворов, установление и контроль стабильности градуировочной характеристики.

8.1 Подготовка прибора

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерений производят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора. Прибор должен быть поверен.

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Приготовление раствора о-фенантролина

8.2.1.1 Приготовление раствора о-фенантролина моногидрата $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ с массовой концентрацией о-фенантролина 0,25 %

Навеску моногидрата о-фенантролина (0,280 г) помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в темной склянке с притертой пробкой при (2-8) °С. Срок хранения – 20 суток.

8.2.1.2 Приготовление раствора о-фенантролина гидрохлорида моногидрата $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$ с массовой концентрацией о-фенантролина 0,25 %

Навеску гидрохлорида моногидрата о-фенантролина (0,33 г) помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в темной склянке при (2-8) °С. Срок хранения – 20 суток.

8.2.3 Приготовление 10% раствора солянокислого гидроксиламина (гидроксиламина гидрохлорида)

Навеску солянокислого гидроксиламина $NH_2OH \cdot HCl$ (10 г) разбавляют 90 $см^3$ дистиллированной воды.

Срок хранения в посуде из тёмного стекла – 14 суток.

8.2.4 Приготовление ацетатно-аммонийного буферного раствора, pH = (4,4-4,6) ед pH

Навеску уксуснокислого аммония (250 г) помещают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, растворяют в приблизительно 150 $см^3$ дистиллированной воды. Добавляют 500 $см^3$ ледяной уксусной кислоты и доводят объем до метки дистиллированной водой. В случае отклонения величины pH от необходимой, pH доводят исходными компонентами. Срок хранения – 3 месяца.

Примечание – Допускается приготовление меньших или больших объемов растворов.

8.2.5 Приготовление основного градуировочного раствора из ГСО с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 (100 мг/дм^3)

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. 1 см^3 раствора должен содержать 0,1 мг ионов железа.

Раствор хранят не более 1 месяца при температуре (2-10)°С.

8.2.6 Приготовление основного градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 из соли железа

Навеску железоаммонийных квасцов (0,8634 г) $FeNH_4(SO_4)_2 \times 12H_2O$ помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в дистиллированной воде, прибавляют 2 см^3 концентрированной соляной кислоты и доводят дистиллированной водой до метки. В 1 см^3 раствора содержится 0,1 мг железа.

Срок хранения – 30 дней.

8.2.7 Приготовление рабочего градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,010 мг/см^3 (10 мг/дм^3 или 0,01г/дм^3)

Рабочий градуировочный раствор готовят в день проведения анализа разбавлением основного градуировочного раствора в 10 раз дистиллированной водой. 1 см^3 раствора должен содержать 0,010 мг ионов железа.

8.2.8 Приготовление рабочего градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,005 мг/см^3 (5 мг/дм^3 или 0,005 г/дм^3)

Рабочий градуировочный раствор готовят в день проведения анализа разбавлением основного градуировочного раствора в 20 раз дистиллированной водой. 1 см^3 раствора должен содержать 0,005 мг ионов железа.

8.3 Построение градуировочного графика

Состав и количество образцов для построения градуировочного графика приведены в таблицах 2, 2А. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5 %.

Каждый раствор разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Далее раствор переносят в плоскодонные колбы из термостойкого стекла вместимостью 100-250 см^3, добавляют 1 см^3 10 % раствора гидроксиламина гидрохлорида, 1,0 см^3 концентрированной соляной кислоты и кипятят растворы до уменьшения объёма примерно до (30-35) см^3.

После охлаждения количественно переводят растворы в мерные колбы вместимостью 50 см^3 (pH =4 ед. pH по индикаторной универсальной

бумаге). Далее в каждую колбу последовательно прибавляют 8 $см^3$ ацетатно-аммонийного буфера, 2 $см^3$ раствора о-фенантролина, доводят до метки дистиллированной водой. После добавления каждого реактива содержимое колб перемешивают. Одновременно готовят раствор сравнения, в который приливают все те же реактивы кроме основного градуировочного раствора.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки (толщина слоя 50 мм)

№ колбы	Массовая концентрация железа в градуировочных растворах, $мг/дм^3$	Аликвотная часть рабочего стандартного раствора (0,005 $мг/см^3$), помещаемая в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, $см^3$
1	0,0	0,00
2	0,05	0,5
3	0,10	1,0
4	0,20	2,0
5	0,40	4,0
6	0,60	6,0
7	1,00	10,0

Таблица 2А - Состав и количество образцов для градуировки (толщина слоя 10 мм)

№ колбы	Массовая концентрация железа в градуировочных растворах, $мг/дм^3$	Аликвотная часть рабочего стандартного раствора (0,010 $мг/см^3$), помещаемая в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, $см^3$
7	1,00	5,00
8	1,20	6,00
9	1,50	7,50
10	1,70	8,50
11	2,00	10,00

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 в $мг/дм^3$.

Проверка линейности градуировочной характеристики проводится

согласно действующему нормативному документу по градуировочным характеристикам, например МИ 2175-91, ГОСТ Р ИСО 11095-2007, РМГ 54-2002.

Градуировочную характеристику устанавливают заново после ремонта спектрофотометра (фотоэлектроколориметра), но не реже одного раза в квартал.

8.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза перед выполнением серии анализов. Средствами контроля являются образцы для градуировки (не менее 1 образца).

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

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

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

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

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

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

Отбор проб природных и сточных вод производят в соответствии с требованиями ГОСТ 31861-2012 «Вода. Общие требования к отбору проб», ПНД Ф 12.15.1-08 «Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод».

Пробы воды отбирают в бутыли из полимерного материала или боросиликатного стекла с притертыми или винтовыми пробками, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 250 см^3.

Пробы анализируют в день отбора или в ином случае консервируют следующим образом: если необходимо определять сумму растворенной и нерастворенной форм железа (железо общее), к пробе добавляют 2,0 $см^3$ концентрированной соляной кислоты или 2,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты на каждые 100 $см^3$ пробы.

Срок хранения законсервированной таким образом пробы при температуре (2 – 8) °С в полиэтиленовой посуде составляет 30 суток.

Если необходимо определять железо растворенное, то отобранную пробу фильтруют не позднее 4 часов с момента отбора пробы через обеззоленный фильтр «синяя лента» или мембранный фильтр (0,40-0,45) мкм, поместив в приемную ёмкость по 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты на каждые 100 $см^3$ пробы. Пробы хранят в полиэтиленовой посуде в течение 20 суток при температуре (2 – 8) °С.

При отборе проб составляют сопроводительный документ по форме, в котором указывают:

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

место, время отбора;

номер пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Устранение мешающих влияний

9.1.1 Цианиды, нитриты, медь, кобальт, хром и цинк мешают, если присутствуют в концентрациях в 10 раз превышающих концентрацию железа. Висмут, серебро и ртуть мешают, если их концентрация свыше 1 $мг/дм^3$.

Кадмий мешает при концентрации свыше 50 $мг/дм^3$.

Цианиды мешают при определении концентрации железа, но их обычно удаляют путем подкисления пробы.

9.1.2 Для устранения мешающего влияния органических веществ, марганца, нитрит-ионов, хрома, пробу озоляют.

При озолении пробы, в стакан (или коническую плоскодонную колбу) из термостойкого стекла вместимостью 100 $см^3$ помещают аликвоту пробы воды (объём выбирается в зависимости от содержания в пробе железа). Последовательно прибавляют 2 и 5 $см^3$ концентрированной серной и азотной кислот соответственно, накрывают часовым стеклом и кипятят смесь до появления густого «белого дыма»[2], после чего нагревание прекращают.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, разбавляют дистиллированной водой приблизительно до 25 $см^3$ и нагревают до кипения для растворения труднорастворимых солей, фильтруют, переносят в мерную

[2] Пары серного ангидрида

колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и проводят анализ по п.9.2.

В случае присутствия большого количества органических веществ (ПАВ, нефтепродуктов, лигнина) данный метод не пригоден.

9.1.3 Устранение мешающего влияния полифосфатов и окислителей предусмотрено в ходе анализа.

9.1.4 Если проба после обработки имеет окраску или опалесцирует, необходимо дополнительно учесть поглощение пробы. Для этого необходимо подготовить такую же аликвоту пробы ((не)профильтрованную, обработанную от мешающих влияний и т.д.), исключая лишь добавление 1,10-фенантролина и измерить оптическую плотность пробы $D_{попр}$ относительно дистиллированной воды.

$D_{ист} = D_{раб} - D_{попр}$

В данном случае необходимо обязательное проведение оперативного контроля пробы методом разбавления.

9.2 Ход анализа

Отбирают 50 $см^3$ или меньший объем в зависимости от предполагаемого содержания железа (при отборе аликвоты объем пробы необходимо довести до 50 $см^3$ дистиллированной водой) тщательно перемешанной перед проведением анализа (при определении суммы растворенной и нерастворенной форм железа) подкисленной или фильтрованной (при определении растворенного железа) анализируемой пробы, после соответствующей пробоподготовки по п.9.1 (при необходимости).

Пробу помещают в коническую колбу вместимостью 100-250$см^3$ (при отсутствии процедуры консервации добавляют 1,0 $см^3$ концентрированной соляной кислоты), приливают 1 $см^3$ 10 % раствора гидрохлорида гидроксиламина и кипятят до уменьшения объема примерно до (30-35) $см^3$. Пробу охлаждают до комнатной температуры, добавляют аммиак для доведения раствора до pH =4 ед. pH по универсальной индикаторной бумаге и фильтруют в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$.

Прибавляют 8 $см^3$ ацетатно-аммонийного буферного раствора[1] и 2 $см^3$ раствора о-фенантролина и доводят до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают и оставляют на 15 минут до полного развития окраски.

Светопоглощение полученного раствора измеряют при λ = 510 нм в кювете с длиной поглощающего слоя 10 или 50 мм по отношению к холостому раствору. Холостой раствор – дистиллированная вода, проведённая по всему ходу анализа, при необходимости включая озоление.

Если проба после термической обработки до введения 1,10-фенантролина имеет окраску или опалесцирует, необходимо учесть собст-

[1] pH пробы перед добавлением о-фенантролина должен быть равен (3,5-5,0) ед. pH

венное поглощение пробы, вычитая оптическую плотность обработанной аликвоты пробы без раствора 1,10-фенантролина из оптической плотности пробы с раствором 1,10-фенантролина.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Массовую концентрацию железа общего X (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C \cdot 50}{V}, \qquad (2)$$

где X – содержание железа, мг/дм^3;

C – концентрация железа, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

50 – объем, до которого разбавлена проба, см^3;

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

10.2 За результат измерений принимают единичное значение или в случае анализа нестандартных проб сточной воды (со сложной матрицей, существенным превышением значения ПДК, по требованию заказчика и т.д) $X_{ср}$ – 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.

Организации, предоставляющие документы с использование информационно-правовых /справочно-правовых систем, не имеют соглашений о распространении документов с федеральным центром анализа и оценки техногенного воздействия как с разработчиком данной методики. Документы, полученные из данных систем, могут быть недостоверными, неактуальными и вводить потребителей в заблуждение.

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

Диапазон измерений массовой концентрации общего железа, 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 0,05 до 0,10 включ.	20	35
Св. 0,10 до 1,0 включ.	17	28
Св. 1,0 до 15 включ.	14	23

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.

10.3 Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости:

$$\frac{|X_1 - X_2|}{(X_1 + X_2)/2} \cdot 100\% \le R, \qquad (5)$$

где X_1 и X_2 – результаты измерений массовой концентрации ионов железа, полученные в двух лабораториях в условиях воспроизводимости, мг/дм^3;

R – предел воспроизводимости, %.

При выполнении условия (5) 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

11.1 Аккредитованная лаборатория оформляет результаты анализа (измерений) в протоколе испытаний с учетом требований ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009.

11.2 Результат анализа $X(X_{ср})$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$(X (X_{ср}) \pm \Delta)$ мг/дм^3, P=0,95,

где Δ – показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X (X_{ср}), \qquad (6)$$

где δ – показатель точности методики, значение которого приведено в таблице 1.

11.3 Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$(X (X_{ср}) \pm \Delta_л)$ мг/дм^3, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$,

где $X (X_{ср})$ – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

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

Примечание – При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;

– способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

Периодичность контроля регламентируют во внутренних документах лаборатории, применяя один из перечисленных алгоритмов.

12.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

Образцами для контроля являются рабочие пробы воды и рабочие пробы воды с введенной добавкой ионов железа. В качестве добавки ис-

пользуют стандартные образцы, растворимые в анализируемой воде и содержащие железо.

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К. Оперативный контроль выполняют в одной серии вместе с рутинным анализом рабочих проб.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X'_{ср} - X_{ср} - C_д | \qquad (7),$$

где $X'_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов железа в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4) раздела 10.2, мг/дм^3;

$X_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов железа в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4) раздела 10.2, мг/дм^3;

$C_д$ – величина добавки, мг/дм^3.

Норматив контроля $К$ рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,X'_{ср}} + \Delta^2_{л,X_{ср}}} \qquad (8),$$

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

Примечание – Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84\ \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (9).$$

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

12.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = |C_{ср} - C| \quad (10),$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов железа в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет (4) раздела 10.2, мг/дм^3;

C – аттестованное значение образца для контроля, мг/дм^3.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_л \quad (11),$$

где $\Delta_л$ – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

Примечание – Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л$ = 0,84 Δ, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le К. \quad (12)$$

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

12.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода разбавления

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле:

$$K_к = |nX'_{ср} - X_{ср}| \quad (13),$$

где $X'_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов железа в разбавленной в n раз пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4) раздела 10.2, мг/дм^3;

$X_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов железа в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4) раздела 10.2, мг/дм^3.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{n^2 \Delta_{n,X'_{ср}}^2 + \Delta_{n,X_{ср}}^2} \qquad (14),$$

где $\Delta_{nX'_{ср}}$, $\Delta_{nX_{ср}}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации хлоридов в разбавленной пробе и в исходной пробе соответственно.

Примечание – Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84\ \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K. \qquad (15)$$

При невыполнении условия (15) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (15) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Методика аттестована для работ в

ФГБУ ФЦАО

При использовании методики необходимо проверить действие ссылочных стандартов. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого документа с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Центр метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ»
(Центр «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 88-16207-015-RA.RU.310657-2017

Методика измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с о-фенантролином,

разработанная ФГБУ «ФЦАО» (117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д.39А)

предназначенная для измерения показателей состава природных и сточных вод

и регламентированная в ПНД Ф 14.1:2:3.2-95 (издание 2017 г.) «Методика измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с о-фенантролином», утвержденная в 2017 г., на 17 л.

Методика измерений аттестована в соответствии с ФЗ № 102 от 26 июня 2008 г. «Об обеспечении единства измерений».

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

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает показателями точности, приведенными в приложении.

Приложение: показатели точности методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства 17 мая 2017 г.

Начальник АХУ УрО РАН Р.В. Зиновьев

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН Л.А.Игнатенкова

Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Тел./факс (343) 362-33-97

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16207-015-RA.RU.310657-2017
об аттестации методики (метода) измерений
массовой концентрации общего железа
в природных и сточных водах
фотометрическим методом с о-фенантролином
на 1 листе
(обязательное)

Значения показателей точности измерений приведены в таблице 1. Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений приведены в таблице 2.

Таблица 1 – Диапазон измерений массовой концентрации общего железа, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости измерений

Диапазон измерений массовой концентрации общего железа, мг/дм^3	Показатель точности (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 0,05 до 0,10 включ.	25	7	13
Св. 0,10 до 1,0 включ.	20	6	10
Св. 1,0 до 15 включ.	16	5	8

Таблица 2 – Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Диапазон измерений массовой концентрации общего железа, 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 0,05 до 0,10 включ.	20	35
Св. 0,10 до 1,0 включ.	17	28
Св. 1,0 до 15 включ.	14	23

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН Л.А. Игнатенкова

ФГБУ ФЦАО СертиМет

РОССТАНДАРТ

Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений

Сведения об аттестованных методиках (методах) измерений

Номер реестра	ФР.1.31.2017.27258
Наименование	Методика измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с о-фенантролином ПНД Ф 14.1:2:3.2-95 (издание 2017 г.)
Назначение	Измерение массовой концентрации же-леза в пробах природных и сточных вод
Измеряемая величина	Массовая концентрация железа
№ свидетельства об аттестации	88-16207-015-RA.RU.310657-2017
Дата свидетельства об аттестации	17.05.2017 0:00:00
Тип измерений	Физико-химические измерения
Метод измерений	Фотометрический
Пределы измерений	(0,05 – 15) мг/дм3
Характеристика погрешности	От 0,05 до 0,10 мг/дм3 включ.: δ= ± 25 %; Св. 0,10 до 1,0 мг/дм3 включ. δ= ± 20 %; Св. 1,0 до 15 включ. δ= ± 16 %
Разработчик МВИ	ФГБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГБУ «ФЦАО»)
Адрес	117105, Москва, Варшавское шоссе, д. 39А
Телефон	(495) 229-50-38, факс:(495) 943-29-44
E-mail	
Аттестующая организация	АХУ УрО РАН (Центр "Сертимет")
Адрес	620990, г. Екатеринбург, Первомайская, 91
Телефон	(343)362-33-97, 232-90-37, факс:(343)378-38-96
E-mail	malgina@imp.uran.ru

gost.e-ecolog.ru