МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды Минприроды России»

_____ Ю.М. Цветков

«25» _____ 2004 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ЦВЕТНОСТИ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2:4.207-04

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2004 г.

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды МПР России» (ФГУ «ФЦАМ МПР России»)

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений цветности питьевых, природных и сточных вод в диапазоне от 1 до 500 градусов цветности визуальным и фотометрическим методами.

Визуальный метод используют только при необходимости ориентировочного оценивания цветности.

Если исследуемая вода имеет цветность выше 70 градусов цветности, то ее определение производят после предварительного разбавления пробы дистиллированной водой.

Определению цветности мешает мутность воды. Если прозрачность ниже 20 см, то перед определением цветности воду фильтруют или центрифугируют.

1 ПРИНЦИП МЕТОДА

Визуальный и фотометрический методы определения цветности основаны на сравнении испытуемых проб с растворами, имитирующими природную цветность. Для определения цветности используют хромкобальтовую шкалу.

При фотометрическом определении оптическую плотность цветности измеряют при λ=413 нм в кювете с толщиной оптического слоя 50 мм

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

2.1 Методика выполнения измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью[1], не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

---

[1] Значения характеристик погрешности применимы только для результатов фотометрического определения и не распространяются на результаты, полученные при визуальном определении цветности

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, градусы	Показатель точности (границы относительной погрешности), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, %
от 1 до 10 вкл.	40	15	20
св. 10 до 50 вкл.	20	7,5	10
св. 50 до 500 вкл.	10	3	5

2.2 Значения показателя точности методики используют при:

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

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда

- Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны λ=413 нм
- Кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм
- Весы лабораторные, например ВЛР-200 по ГОСТ 24104-2001
- Гири по ГОСТ 7328-2001
- Колбы мерные вместимостью 100, 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770-74
- Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$ по ГОСТ 29227-91
- Цилиндры Несслера вместимостью 100 $см^3$ по ГОСТ 1770-74
- ГСО цветности водных растворов (хром-кобальтовая шкала) с аттестованным значением 498°, ГСО 7853-2000 (относительная погрешность аттестации 1,5%)
- Воронки делительные вместимостью 100-150 $см^3$ по ГОСТ 25336-82

3.2 Реактивы, материалы

- Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220-75
- Кобальт сернокислый по ГОСТ 4432-75
- Серная кислота по ГОСТ 4204-77
- Азотная кислота по ГОСТ 4461-77
- Соляная кислота по ГОСТ 3118-77
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72
- Фильтры мембранные № 4 с диаметром пор 0,9 мкм или
- Фильтры обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-86

Примечания. 1. Допускается применять средства измерения, устройства, материалы и реактивы, отличные от указанных выше, но не уступающие им по метрологическим и техническим характеристикам.

2. Все реактивы должны иметь квалификацию "хч" или "чда".

4 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

4.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

4.3 Организация обучения персонала безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

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

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

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

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (20 ± 5)° С;
- атмосферное давление (97,3-104,6) кПа;
- относительная влажность воздуха до 80 % при температуре 25°;
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц;
- напряжение в сети (220 ± 22) В.

7 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

7.1 Отбор проб производят в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб" и ГОСТ Р 51593-2000 "Вода питьевая. Отбор проб".

7.2 Посуда для отбора проб и проведения анализа должна быть очищена соляной кислотой или хромовой смесью, хорошо промыта проточной и ополоснута дистиллированной водой.

7.3 Пробы воды отбирают в бутыли из полимерного материала или стекла, подготовленные по п.7.2 и предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 300 $см^3$. Пробы хранят в темном месте при температуре 2-5° и анализируют в течение 24 часов.

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

- цель анализа;
- место и время отбора;
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка прибора

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

8.2 Подготовка мембранного фильтра № 4

Для удаления воздуха из пор мембранный фильтр кипятят в дистиллированной воде в течение 10 минут. Кипячение повторяют 2-3 раза с новыми порциями дистиллированной воды.

8.3 Приготовление растворов

8.3.1 Приготовление основного градуировочного раствора цветности (раствор 1)

8.3.1.1 Приготовление основного градуировочного раствора цветности из ГСО

В качестве основного градуировочного раствора используют ГСО с аттестованным значением цветности (п. 3.1).

8.3.1.2 Приготовление основного градуировочного раствора цветности из бихромата калия и сульфата кобальта (II)

Растворяют отдельно в дистиллированной воде 0,0875 г двухромовокислого калия $K_2Cr_2O_7$ и 2 г сернокислого кобальта (II) $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, смешивают оба раствора в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, прибавляют 1 см^3 концентрированной серной кислоты, доводят дистиллированной водой до 1 дм^3. Цветность данного раствора составляет 500°.

8.3.2 Приготовление раствора серной кислоты (раствор 2)

1 см^3 концентрированной серной кислоты доводят дистиллированной водой до 1 дм^3.

8.3.3 Приготовление шкалы цветности

Для приготовления шкалы цветности используют цилиндры вместимостью 100 см^3

Смешением растворов *1* и *2* в соотношениях, указанных в таблице 2, готовят шкалу цветности. Раствор в каждом цилиндре соответствует определенному градусу цветности.

Шкалу цветности хранят в темном месте в течение 2-3 месяцев.

Таблица 2

Шкала цветности

Раствор 1, $см^3$	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	16
Раствор 2, $см^3$	100	99	98	97	96	95	94	92	90	88	86	84
Градусы цветности	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80

8.4 Построение градуировочного графика

Градуировочный график строят по шкале цветности.

Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п. 6 и 9.

Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 2.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания градуса цветности. 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 цветности в градусах (°цветности).

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже 1 раза в квартал или при приготовлении новой шкалы цветности Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки.

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

$$| X - C | \le 1{,}96\, \sigma_{R_л},$$

где X - результат контрольного измерения цветности в образце для градуировки, градусы цветности;

C - аттестованное значение цветности в образце для градуировки, градусы цветности;

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

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

Значения σ_R приведены в таблице 1

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца 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 (шкалу цветности).

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При визуальном определении в цилиндр Несслера наливают 100 $см^3$ исследуемой, при необходимости профильтрованной пробы, и, просматривая сверху на белом фоне, подбирают раствор из растворов шкалы цветности с тождественной окраской. Если исследуемая проба имеет цветность выше 70°, то определение проводят после ее разбавления дистиллированной водой до получения окраски исследуемой воды, сравнимой с окраской шкалы цветности.

При фотометрическом определении исследуемую пробу, при необходимости профильтрованную, помещают в кювету с толщиной оптического слоя 50 мм и снимают показания прибора (λ=413 нм) по отношению к дистиллированной воде. Величину цветности определяют по градуировочному графику.

При анализе пробы воды выполняют не менее двух параллельных определений.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

При визуальном определении цветности полученный результат (градусы цветности) умножают на число, соответствующее величине разбавлений.

При фотометрическом определении величину цветности (градусы цветности) находят по градуировочному графику. Если проба была разбавлена, то учитывают коэффициент разбавления.

За результат измерения цветности принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le r \cdot (X_1 + X_2)/200, \qquad (1)$$

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

Таблица 3

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, градусы	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
от 1 до 10 вкл.	42
св. 10 до 50 вкл.	21
св. 50 до 500 вкл.	8

При невыполнении условия (1) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 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 4.

Таблица 4

Диапазон измерений, значения пределов воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, градусы	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 1 до 10 вкл.	56
св 10 до 50 вкл.	28
св. 50 до 500 вкл.	14

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

11.1 Результат анализа $X_{ср}$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{ср} \pm \Delta$, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

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

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X_{ср} \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

$X_{ср}$ – 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).

11.2 В том случае, если значение цветности в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы значение цветности соответствовало регламентированному диапазону

Результат анализа $X_{ср}$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{ср} \pm \Delta'$, P=0,95,

где $\pm \Delta$ значение характеристики погрешности результатов анализа, откорректированное на величину погрешности взятия аликвоты.

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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).

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 $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | C_{ср} - C |$$

где $C_{ср}$ – результат измерения цветности в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 10;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л,$$

где $\pm \Delta_л$ - 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: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

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

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

620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, лаб. 224
Факс: (343)3502-117
Телефон: (343) 3502-295
E-mail: paneva@uniim.ru

Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia
Fax: (343) 3502-117
Phone: (343) 3502-295
E-mail: paneva@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03.137 / 2004
CERTIFICATE
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *цветности питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом,*
разработанная *ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва),*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

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

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1. Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, градусы	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 1 до 10 вкл.	40	15	20
Св. 10 до 50 вкл.	20	7.5	10
Св. 50 до 500 вкл.	10	3	5

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, градусы	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 1 до 10 вкл.	42	56
Св. 10 до 50 вкл.	21	28
Св. 50 до 500 вкл.	8	14

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

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

gost.e-ecolog.ru

...детельства 02 02 2004 г

Зам. директора по научной работе И.Е.Добролинский

ФЕДЕРАЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА ... ФГУ «ФЦАО» ДЛЯ ДОКУМЕНТОВ г. Москва