

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

УТВЕРЖДАЮ

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


«23» марта 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ
КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ХРОМА В ПИТЬЕВЫХ,
ПОВЕРХНОСТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
С ДИФЕНИЛКАРБАЗИДОМ**

ПНД Ф 14.1:2:4.52-96

**Методика допущена для целей государственного
экологического контроля**

**МОСКВА 1996 г.
(издание 2011 г.)**

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

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

Главный инженер ФБУ «ФЦАО», к.х.н.

 В.С. Талисманов

Разработчик:

«Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»)

Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я № 86

Телефон: (495) 943-29-44

Телефон/факс: (495) 781-64-95; факс: (495) 781-64-96

E-mail: info@fcao.ru, www.fcao.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 измерений массовой концентрации ионов хрома общего, трех- и шестивалентного в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с дифенилкарбазидом.

Диапазон измерений от 0,01 до 1,0 мг/дм³.

Если массовая концентрация ионов хрома в анализируемой пробе ниже минимально определяемой, то допускается концентрирование путем упаривания.

Если массовая концентрация ионов хрома в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы массовая концентрация ионов хрома соответствовала регламентированному диапазону.

Определению мешают присутствующие в высоких массовых концентрациях (свыше 200 мг/дм³) ионы ртути. С дифенилкарбазидом также вступают в реакцию и окрашивают раствор ванадий и молибден (VI), присутствие этих элементов допустимо при массовых концентрациях до 200 мг/дм³.

Мешает определению железо, образующее с дифенилкарбазидом соединение, окрашивающее анализируемый раствор в желто-бурый цвет. Влияние железа можно частично устранить добавлением фосфорной кислоты, что предусматривается в ходе определения (п.9.1).

Марганец при большом его содержании в пробе при окислении персульфатом может выпасть в осадок в виде диоксида марганца: осадок тогда отделяют фильтрованием через пористую пластинку или через стеклянную вату (п.9.2).

При определении хрома (VI) на результаты может повлиять то обстоятельство, что хром в виде хромата и бихромата может окислять некоторые содержащиеся в пробе вещества в интервале времени между отбором пробы и анализом. В подобных случаях хром определяют непосредственно после отбора пробы.

В водах с высоким содержанием растворенных веществ может оказывать мешающее влияние повышенное содержание кальция, который в реакции с серной кислотой в ходе определения дает помутнение, вызванное осаждением сульфата кальция. В таких случаях рекомендуется применять вариант определения, при котором вместо серной кислоты применяют трихлоруксусную кислоту (п.9.3).

В нейтральных или щелочных водах отдельное определение хрома (VI) и хрома (III) затруднено тем, что при подкислении таких вод, если они (как это обычно бывает) содержат восстановители - соли железа, сульфиты, многие органические вещества и т.п., происходит восстановление хрома (VI) до хрома (III).

В водах, окрашенных органическими веществами, определить хром (VI) фотометрическим методом трудно даже тогда, когда эти воды имеют кислую реакцию, и поэтому определяют только общее содержание хрома (см. п.9.2).

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений¹ – 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 0,01 до 0,1 включ.	18	36
Св. 0,1 до 1 включ.	10	20

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;
- оценке качества проведения испытаний в лаборатории;
- оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

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 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, ПОСУДА И РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, оборудование, материалы, посуда и реактивы.

3.1 Средства измерений, оборудование и материалы

Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 540$ нм

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 и 50 мм

Весы лабораторные специального класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г, ГОСТ Р 53228-2008

Государственные стандартные образцы (ГСО) состава раствора ионов хрома с массовой концентрацией 1 мг/дм³. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации не более 1% при $P=0,95$.

Баня водяная

Фильтры обеззоленные, ТУ 6-09-1678-95.

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

3.2 Посуда

Колбы мерные, наливные 2-50-2

2-100-2

2-500-2

2-1000-2, ГОСТ 1770-74.

Пипетки 4(5)-2-1

4(5)-2-2

6(7)-2-5

6(7)-2-10

3-2-5

3-2-10

3-2-25

3-2-50, ГОСТ 29227-91.

Колбы конические КН -2-100-34, ГОСТ 25336-82.

Бюретка 6-2-2

1-2-25-0.1, ГОСТ 29251-91.

Цилиндры мерные 2-100

2-250

4-100, ГОСТ 1770-74.

Воронки стеклянные для фильтрования, ГОСТ 25336-82.

Фильтры Шотта, ГОСТ 25336-82.

Бутыли из полимерного материала или стекла с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500-1000 см³ для отбора и хранения проб.

П р и м е ч а н и я.

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

Калий двухромовокислый, ГОСТ 4220-75.

Аммоний надсернокислый, ГОСТ 20478-75.

Спирт этиловый, ГОСТ 18300-87.

Серная кислота, ГОСТ 4204-77.

Натрия гидроокись, ГОСТ 4328-77.

Дифенилкарбазид.

Кислота фосфорная, ГОСТ 6552-80.

Кислота азотная, ГОСТ 4461-77.

Трихлоруксусная кислота, ТУ 6-09-1926-77.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

П р и м е ч а н и я.

1 Все реактивы, используемые для измерений, 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 хрома основан на реакции дифенилкарбазида в кислой среде с бихромат-ионами с образованием соединения фиолетового цвета, в котором хром содержится в восстановленной форме в виде хрома (III), а дифенилкарбазид окислен до дифенилкарбазона.

Измерение проводят при длине волны $\lambda = 540$ нм.

В одной порции пробы проводят окисление хрома (III) до хрома (VI) персульфатом и определяют суммарное содержание в пробе обеих форм хрома, в другой порции пробы окисление хрома (III) не проводят и определяют только содержание хрома (VI). По разности между полученными результатами находят содержание хрома (III).

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений массовой концентрации ионов хрома необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

5.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами 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 фотометрического анализа, изучивший инструкции по эксплуатации спектрофотометра или фотоколориметра и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

- температура окружающего воздуха $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление $(84,0-106,7)$ кПа $(630-800)$ мм рт.ст);
- относительная влажность не более 80% при $t=25^\circ\text{C}$;
- напряжение сети (220 ± 22) В;
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

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 Отбор и хранение проб

8.1.1 Отбор проб питьевых вод производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51593-2000 "Вода питьевая. Отбор проб".

Отбор проб поверхностных и сточных вод производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб", ПНД Ф 12.15.1-08 "Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод".

8.1.2 Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором СМС, промывают водопроводной водой, обрабатывают раствором азотной кислоты (1:1), тщательно промывают водопроводной, затем 3-4 раза дистиллированной водой.

8.1.3 Пробы воды (объем не менее 500 см³) отбирают в бутылки из полимерного материала или стекла, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

8.1.4 Пробы анализируют не позже, чем через 2 часа после отбора; при определении общего содержания хрома допускается консервирование (5 см³ концентрированной HNO₃ на 1 дм³ воды) - срок хранения пробы в течение месяца.

8.1.5 Проба воды не должна подвергаться воздействию прямого солнечного света. Для доставки в лабораторию сосуды с пробами упаковывают в тару, обеспечивающую сохранность и предохраняющую от резких перепадов температуры. При отборе проб составляют сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывают:

- цель анализа, предполагаемые загрязнители;
- место, время отбора;
- номер пробы;
- объем пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8.2 Подготовка прибора к работе

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

8.3 Приготовление вспомогательных растворов

8.3.1 Гидроксид натрия (NaOH), водный раствор.

40 г NaOH растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу на 1 дм³ и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения под защитой от контакта с воздухом 6 месяцев.

8.3.2 Серная кислота, водный раствор.

27,3 см³ серной кислоты пл. 1,84 г/см³ вносят небольшими порциями при перемешивании в 150-200 см³ дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения 6 месяцев.

8.3.3 Серная кислота, разбавленный раствор (1:1).

Смешивают равные объемы серной кислоты и дистиллированной воды, осторожно приливая кислоту в воду. Срок хранения 6 месяцев.

8.3.4 Фосфорная кислота, концентрированная, 85%-ная.

8.3.5 Азотная кислота, разбавленный, раствор (1:1).

Смешивают равные объемы кислоты и дистиллированной воды, приливая кислоту в воду. Срок хранения 6 месяцев.

8.3.6 Дифенилкарбазид, 1,0%-ный спиртовой раствор.

Растворяют 0,50 г дифенилкарбазида в 50 см³ этилового спирта. Раствор хранят в темной склянке. Если раствор приобретает при хранении окраску, он непригоден для использования.

8.3.7 Персульфат аммония, 0,1%-ный раствор.

0,1 г персульфата аммония растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Раствор применяют свежеприготовленным.

8.3.8 Трихлоруксусная кислота, раствор.

Растворяют 163,4 г трихлоруксусной кислоты ~ в 500 см³ дистиллированной воды, переносят в мерную колбу на 1 дм³ и доводят до метки этой же водой. Срок хранения 3 месяца.

8.3.9 Приготовление основного градуировочного раствора из ГСО³ с аттестованным содержанием.

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. 1 см³ раствора должен содержать 1 мг хрома.

Срок хранения один месяц.

8.3.10 Приготовление рабочего градуировочного раствора (I).

Рабочий раствор готовят в день проведения анализа разбавлением основного раствора в 100 раз бидистиллированной водой. В 1 см³ раствора содержится 0,010 мг хрома.

8.3.11 Приготовление рабочего градуировочного раствора (II).

Раствор готовят в день проведения анализа разбавлением рабочего раствора (I) в 10 раз бидистиллированной водой.

1 см³ раствора должен содержать 0,001 мг хрома.

Рабочие градуировочные растворы готовят в день проведения анализа.

8.4 Построение градуировочных графиков

Для построения градуировочных графиков необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов хрома 0,01 - 1,0 мг/дм³. Условия анализа, его проведение должны соответствовать описанному в пунктах 7 и 9.1 или п. 9.3 (если предполагается работать с высоким содержанием кальция в пробах).

Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 2. Неопределенность, обусловленная процедурой приготовления, для образцов для градуировки не превышает 2,8 %.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

№ р-ра	Массовая концентрация ионов хрома в градуировочных растворах, мг/дм ³	Аликвотная часть растворов (см ³), помещенных в мерную колбу на 100 см ³	
		Рабочий раствор (II) с массовой концентрацией 0,001 мг/см ³ . График 1 (кювета 50 мм)	Рабочий раствор (I) с массовой концентрацией 0,010 мг/см ³ . - - График 2 (кювета 10 мм)
1	0,00	0,00	-
2	0,01	1,00	-
3	0,02	2,00	-

³ Приготовление градуировочных растворов из бихромата калия приведено в Приложении Б.

Продолжение таблицы 2			
N р-ра	Массовая кон- центрация ионов хрома в градуи- ровочных рас- творах, мг/дм ³	Аликвотная часть растворов (см ³), помещенных в мерную колбу на 100 см ³	
		Рабочий раствор (II) с массовой концентрацией 0,001 мг/см ³ . График 1 (кювета 50 мм)	Рабочий раствор (I) с массовой концентрацией 0,010 мг/см ³ . График 2 (кювета 10 мм)
4	0,03	3,00	-
5	0,05	5,00	-
6	0,08	8,00	-
7	0,10	10,00	1,00
8	0,20		2,00
9	0,30		3,00
10	0,50		5,00
11	0,80		8,00
12	1,00		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 концентрации вещества в мг/дм³.

8.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене партий реактивов, после проверки или ремонта прибора. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в п.8.3).

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

$$|X - C| \leq 0,01 \cdot 1,96 \cdot C \cdot u_{I(ТОЕ)}, \quad (1)$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации ионов хрома в образце для градуировки;

C – аттестованное значение массовой концентрации ионов хрома;

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

Значения $u_{I(ТОЕ)}$ 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.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Определение хрома шестивалентного

Отбирают такой объем предварительно профильтрованной, анализируемой воды, чтобы в нем содержалось от 0,001 до 0,1 мг ионов хрома, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Пробу нейтрализуют раствором гидроксида натрия (по п.8.3.1) или раствором серной кислоты (по п.8.3.2). Необходимое количество щелочи или кислоты устанавливают титрованием отдельной порции пробы. Затем приливают 1 см³ серной кислоты (по п.8.3.3), 0,3 см³ фосфорной кислоты (по п.8.3.4) и доводят объем дистиллированной водой до 100 см³, перемешивают и вносят 2 см³ раствора дифенилкарбазида (по п.8.3.6), снова перемешивают и через 10 - 15 мин измеряют оптическую плотность.

Из полученной величины вычитают оптическую плотность холостого определения и по градуировочному графику находят содержание хрома.

9.2 Определение суммарного содержания хрома (III) и(VI)

100 см³ первоначально неразбавленной, разбавленной или сконцентрированной пробы, содержащей в этом объеме 0,001-0,1 мг хрома, нейтрализуют раствором едкого натра (по п.8.3.1) или раствором серной кислоты (по п.8.3.2). Необходимое количество щелочи и кислоты определяют титрованием другой порции пробы. Затем прибавляют 0,3 см³ раствора серной кислоты (по п.8.3.2) и 5-10 см³ раствора персульфата аммония и (по п.8.3.7) кипятят 20-25 мин (весь персульфат должен разложиться, так как даже следы неразложившегося персульфата аммония мешают последующему фотометрическому определению с дифенилкарбазидом).

Если выпал осадок диоксида марганца, его отфильтровывают через фильтр Шотта, стеклянную фильтрующую пластинку или через стеклова-

ту. Раствор выпаривают примерно до 50 см³, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют до метки дистиллированной водой и дальше продолжают анализ, как при определении хрома (VI).

Определив суммарное содержание обеих форм хрома и содержание хрома шестивалентного, по разности находят содержание хрома (III).

9.3 Определение содержания хрома (VI) при высоком содержании кальция

Отбирают такой объем, предварительно профильтрованной, анализируемой воды (рН ~ 7,0), чтобы в нем содержалось от 0,001 до 0,1 мг хрома (VI), переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 2 см³ раствора трихлоруксусной кислоты (по п.8.3.8) и 1 см³ раствора дифенилкарбазида (по п.8.3.6). Объем доводят дистиллированной водой до 100 см³, хорошо перемешивают и через 15 мин измеряют оптическую плотность.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию ионов хрома X (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C \cdot 100}{V}, \quad (2)$$

где C - массовая концентрация хрома, найденная по градуировочному графику, мг/дм³;

100 - объем, до которого была разбавлена проба, см³;

V - объем, взятый для анализа, см³.

При необходимости за результат измерений X_{cp} принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

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

для которых выполняется следующее условие:

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

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

Таблица 3 - Значения предела повторяемости при вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результата- ми параллельных определений), r , %
От 0,01 до 0,1 включ.	25
Св. 0,1 до 1 включ.	17

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

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm 0,01 \cdot U \cdot X$, мг/дм³,

где X – результат измерений массовой концентрации, установленный по п.10, мг/дм³;

U – значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2).

Значение U приведено в таблице 1.

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm 0,01 \cdot U_{\text{л}} \cdot X$, мг/дм³, $P=0,95$, при условии $U_{\text{л}} < U$, где $U_{\text{л}}$ – значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата 2), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

П р и м е ч а н и е.

При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата измерений;
- способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

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

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов анализа возлагают на лицо, ответственное за систему качества в лаборатории.

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

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

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

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = | X'_{cp} - X_{cp} - C_d |, \quad (5)$$

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

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

C_d – величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 2\sqrt{\sigma_{I(ТОЕ)_{x_{cp}}}^2 + \sigma_{I(ТОЕ)_{x_{исх}}}^2}, \quad (6)$$

где $\sigma_{I(ТОЕ)_{x_{cp}}}^2, \sigma_{I(ТОЕ)_{x_{исх}}}^2$ - стандартные отклонения промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации ионов хрома в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно, мг/дм³.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (7)$$

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

12.3 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = |C_{cp} - C|, \quad (8)$$

где C_{cp} – результат анализа массовой концентрации ионов хрома 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

$$K = 2\sigma_{I(ТОЕ)}, \quad (9)$$

где $\sigma_{I(ТОЕ)}$ - стандартное отклонение промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации ионов хрома в образце для контроля, мг/дм³.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_x \leq K \quad (10)$$

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ДВУХ ЛАБОРАТОРИЯХ

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 - 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, %
От 0,01 до 0,1 вкл.	38
Св. 0,1 до 1 вкл.	22

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А (информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оцен- ка типа	Стандартная относитель- ная неопределенность ⁴ , %	
		(от 0,01 - 0,1) мг/дм ³	(св. 0,1 – 1) мг/дм ³
Приготовление градуировочных рас- творов, u_1 , %	В	2,8	2,8
Степень чистоты реактивов и дистил- лированной воды, u_2 , %	В	2,3	1,5
Подготовка проб к анализу, u_3 , %	В	2,2	2,2
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости ⁵ , u_r (σ_r), %	А	9	6
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, $u_{I(ТОЕ)}$ ($\sigma_{I(ТОЕ)}$), %	А	12	7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	А	13,5	8
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c , %		18	10
Расширенная относительная неопределен- ность, ($U_{отн.}$) при $k = 2$, %		36	20
П р и м е ч а н и я. 1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда на- блюдений. 2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистиче- ского анализа ряда наблюдений.			

⁴ Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной веро-
ятности $P = 0,95$.

⁵ Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения ре-
зультатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Приготовление градуировочных растворов из бихромата калия

Б.1 Приготовление основного градуировочного раствора

Растворяют 2,828 г бихромата калия, высушенного при 105°C, и доводят до метки бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 дм³.

1 см³ раствора содержит 1,0 мг хрома.

Срок хранения раствора 1 месяц.

Б.2 Приготовление рабочих градуировочных растворов

Рабочий градуировочный раствор (I) с массовой концентрацией ионов хрома 0,010 мг/дм³ и рабочий градуировочный раствор (II) с массовой концентрацией ионов хрома 0,001 мг/дм³ готовят соответствующим разведением основного градуировочного раствора в мерных колбах бидистиллированной водой.

Растворы готовят в день проведения анализа.



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
№ 009/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации ионов хрома в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с дифенилкарбазидом,

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

разработанная ФБУ «ФЦАО» 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:4.52-96 «Методика измерений массовой концентрации ионов хрома в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с дифенилкарбазидом», 2011 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.

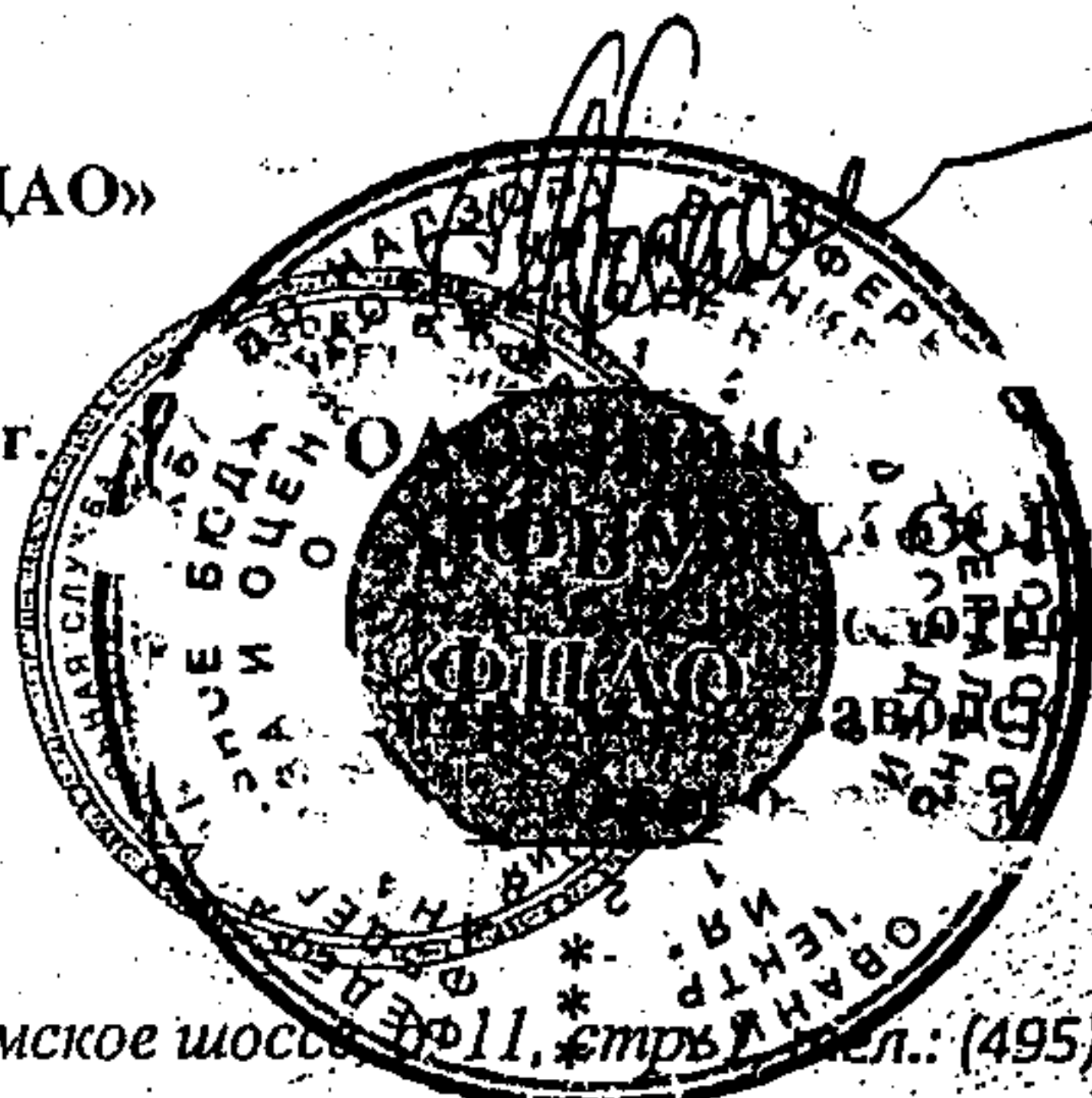
В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 листах.

И.о. директора ФБУ «ФЦАО»

С.А. Хахалин

Дата выдачи: 15.03.2011 г.



125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1. тел.: (495) 943-29-44; www.fcso.ru

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 009/01.00301-2010/2011 об аттестации
методики измерений массовой концентрации ионов хрома в питьевых,
поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с дифенилкарбазидом
на 2 листах

1 Показатели точности измерений¹ 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 0,01 до 0,1 включ.	18	36
св. 0,1 до 1 включ.	10	20

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации ионов хрома

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации ионов хрома

Источник неопределенности	Оцен-ка типа	Стандартная относительная неопределенность, %	
		(от 0,01 - 0,1) мг/дм ³	(св. 0,1 - 1) мг/дм ³
Приготовление градуировочных растворов, u_1 , %	В	2,8	2,8
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2 , %	В	2,3	1,5
Подготовка проб к анализу, u_3 , %	В	2,2	2,2
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости ³ , u_r (σ_r), %	А	9	6
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности ³ , $u_{I(ПОВ)}$ ($\sigma_{I(ПОВ)}$), %	А	12	7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	А	13,5	8
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c , %		18	10
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при $k = 2$, %		36	20
П р и м е ч а н и я. 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 промежуточной прецизионности.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 009/01.00301-2010/2011 об аттестации
методики измерений массовой концентрации ионов хрома в питьевых,
поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с дифенилкарбазидом
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 0,01 - 0,1) мг/дм ³	(св. 0,1 - 1) мг/дм ³
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r	
		25	17
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R^4	
		38	22

Эксперт в области аттестации
методик (методов измерений)
Сертификат № RUM 02.33.00389
Дата выдачи: 24.11.2009 г.



Т.Н. Попова

⁴ Результаты измерений на идентичных образцах исследуемого объекта, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости (R) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений. Это проверено по экспериментальным данным, полученным в десяти лабораториях, при разработке данной методики.