



**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды

_____ А.А. Соловьянов

25 июня 2000 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ
КОНЦЕНТРАЦИЙ КАЛИЯ, ЛИТИЯ, НАТРИЯ И СТРОНЦИЯ В
ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД
МЕТОДОМ ААС С ПЛАМЕННОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ**

ПНД Ф 14.1:2:4.138-98

**МЕТОДИКА ДОПУЩЕНА ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ГОСУДАРСТВЕННОГО
ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ**

Москва 1997 г.
(издание 2004 г.)

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает эмиссионный пламенно-фотометрический метод определения массовых концентраций натрия, калия, лития и стронция в питьевых, природных и сточных водах. Диапазоны определяемых концентраций указаны в таблице 1.

Таблица 1

Диапазоны определяемых концентраций

Элемент	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм ³		Диапазон определяемых концентраций, требующий разбавления*, мг/дм ³
	Питьевая и природная вода	Сточная вода	
Натрий	1 - 200	1 - 1000	20 - 1000
Калий	1 - 20	1 - 100	6 - 100
Литий	0,001 - 0,1	0,001 - 1,0	0,1 - 1,0
Стронций	0,01 - 20	0,01 - 20	1 - 20

* При соответствующем разбавлении возможен анализ проб с более высокими содержаниями натрия, калия, лития и стронция.

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Измерение массовой концентрации натрия, калия, лития и стронция выполняют эмиссионным пламенно-фотометрическим методом, основанным на измерении абсолютной интенсивности излучения атомов натрия, калия, лития и стронция на соответствующих резонансных линиях элементов при возбуждении их в пламени ацетилен-воздух или пропан-воздух.

При определении стронция мешающее влияние присутствующих в пробе компонентов устраняют добавлением в пробу раствора хлорида лантана или кальция.

Определению лития в значительной степени мешает стронций, гидроксид которого дает молекулярную полосу в области резонансной линии лития. Мешающее влияние стронция устраняют



добавлением нитрата алюминия или смеси нитрата алюминия и хлорида (или нитрата) цезия, гасящих излучение стронция.

Определению щелочных металлов мешает кальций, если отношение Ca:Na (К) превышает 10. Кроме того, определению калия мешает натрий при отношении Na:K > 5 и наоборот, определению натрия мешает калий, если отношение K:Na > 5.

Для устранения мешающих влияний в анализируемую пробу и градуировочные растворы вводят спектроскопический буферный раствор - хлорид (нитрат) цезия или смесь хлорида (нитрата) цезия и нитрата алюминия.

Блок-схема анализа приведена в Приложении 1.

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Таблица 2

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

Диапазон определяемых содержаний, мг/дм ³	Наименование метрологической характеристики			
	Показатель повторяемости, σ_r (δ), %	Показатель воспроизводимости, σ_R (δ), %	Показатель правильности, σ_c , %	Показатель точности, $\pm \delta$, %
Калий от 1 до 20 вкл. св. 20 до 100 вкл.	4 2	6 3	3 3	12 7
Литий от 0,001 до 0,01 вкл. св. 0,01 до 0,1 вкл. св. 0,1 до 1,0 вкл.	10 6 5	14 9 7	11 9 5	30 20 15
Натрий от 1 до 20 вкл. св. 20 до 200 вкл. св. 200 до 1000 вкл.	6 5 4	8 7 5	7 5 3	17 15 10
Стронций от 0,01 до 1,0 вкл. от 1,0 до 10 вкл. св. 10 до 20 вкл.	6 5 4	9 8 5	9 8 4	20 18 11

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерения, вспомогательное оборудование

3.1.1. Атомно-абсорбционный спектрометр 3300 производства фирмы Perkin-Elmer или любой другой спектрометр с пламенным атомизатором, работающий в эмиссионном режиме и имеющий спектральный диапазон 400 - 800 нм.

3.1.2. Весы лабораторные аналитические по ГОСТ 24104.

3.1.3. Государственные стандартные образцы (ГСО) состава водных растворов натрия, калия, лития и стронция с относительной погрешностью аттестованных значений массовых концентраций не более 1 % при $P = 0,95$.

3.1.4. Бидистиллятор стеклянный БС ТУ 25-11.1592 или дистиллятор, или установка для получения деионизированной воды (степень чистоты 2 по ИСО 3696).

3.1.5. Плитка электрическая по ГОСТ 14919 или баня песчаная, или микроволновая печь с закрытыми стаканами, например, MDS-2000 (фирма СЕМ) или Ethos Plus (фирма Milestone).

3.1.6 Программируемый разбавитель типа Dilutor-401 (фирма Gilson).

Примечание: Допускается использовать средства измерений и вспомогательное оборудование с метрологическими и техническими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных, в том числе импортные.



3.2. Посуда лабораторная

- 3.2.1 Колбы мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 25, 50, 100, 1000 см³, класс точности 2.
- 3.2.2. Пипетки мерные по ГОСТ 29227 вместимостью 1, 2, 5, 10, 25 см³, класс точности 2.
- 3.2.3. Цилиндры мерные наливные по ГОСТ 1770 вместимостью 100, 1000 см³, класс точности 2.
- 3.2.4. Стаканы химические термостойкие из стекла по ГОСТ 25336 вместимостью 50, 100, 250 см³.
- 3.2.5. Полиэтиленовые емкости для хранения проб вместимостью 500 см³.

3.3. Материалы

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

3.3.2. Сжатый воздух по ТУ 6-21.

3.3.3. Ацетилен растворенный газообразный по ГОСТ 5457.

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

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

3.4. Реактивы

3.4.1. Лантан хлористый семиводный (хлорид лантана), LaCl₃×7H₂O, х.ч., ТУ 6-09-4773.

3.4.2. Алюминий азотнокислый, девятиводный, (нитрат алюминия) Al(NO₃)₃×9H₂O, ч.д.а., ГОСТ 3757.

3.4.3. Цезий хлористый (хлорид цезия) CsCl, х.ч., ТУ 6-09-4066-79 или цезий азотнокислый (нитрат цезия) CsNO₃, х.ч., ТУ 6-09-437.

3.4.4. Кислота соляная, конц. (d = 1,18 г/см³), HCl, о.с.ч., ГОСТ 3118, или фиксаналы соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм³ (0,1 н).

3.4.5. Кислота азотная, конц. (d = 1,42 г/см³), HNO₃, о.с.ч., ГОСТ 4461.

3.4.6. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или деионизированная по ИСО 3696 (2-ой степени чистоты).

Примечание: Допускается использование лабораторной посуды, материалов и реактивов с квалификацией не ниже, чем у вышеуказанных, в том числе импортных.

4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

4.2. При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

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

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

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

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

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха (20 ± 5) °С

относительная влажность воздуха не более 80 % при 25 °С частота переменного тока (50 ± 1) Гц

напряжение в сети (220 ± 22) В.

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

7.1. Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб» и ГОСТ Р 51953-2000 «Отбор проб. Питьевая вода».



7.2. Пробы отбирают в емкости из полиэтилена. Требуемый объем пробы не менее 0,2 дм³.

7.3. При необходимости пробы воды подкисляют концентрированной азотной кислотой до pH ≤ 2 (обычно 2 - 3 см³ кислоты на 1 дм³ пробы). Срок хранения законсервированных проб 1 месяц при температуре окружающей среды.

7.4. Срок хранения проб без консервации 14 суток при температуре 2 - 10 °С.

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

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

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка аппаратуры

Подготовку спектрометра к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Рекомендуемые условия определения для модели AAS 3300 приведены в таблице 3.

Расход газов и скорость распыления растворов оптимизируется для каждого прибора индивидуально.

8.2. Приготовление растворов

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

В мерной колбе вместимостью 1 дм³ к небольшому количеству дистиллированной воды прибавляют 10 см³ концентрированной азотной кислоты, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 3 месяца.

Таблица 3

Условия определения натрия, калия, лития и стронция на спектрометре AAS 3300 (PerkinElmer)

Элемент	Длина волны, нм	Ширина щели	Расход, дм ³ /мин	
			ацетилен	воздух
Натрий	589,0	0,2 Н	0,3 - 1,0	5,0 - 12
Калий	766,5	0,7 L	0,9 - 1,2	7,0 - 12
Литий	670,8	0,2 Н	0,3 - 1,0	5,0 - 12
Стронций	460,7	0,2 Н	0,9 - 1,2	6,7 - 12

8.2.2. Приготовление 5 % (v/v) раствора азотной кислоты.

В мерной колбе вместимостью 1 дм³ к небольшому количеству дистиллированной воды прибавляют 50 см³ концентрированной азотной кислоты, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 3 месяца.

8.2.3. Приготовление ≈ 0,1 н раствора соляной кислоты.

В мерной колбе вместимостью 1 дм³ к небольшому количеству дистиллированной воды прибавляют 8 см³ концентрированной соляной кислоты, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

При использовании фиксаналов соляной кислоты содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора 3 месяца.

8.2.4. Приготовление спектроскопического буферного раствора хлорида лантана.

В стакане вместимостью 1 дм³ растворяют 250 г хлорида лантана семиводного в 500 - 600 см³ 0,1 н раствора HCl, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят объем до метки 0,1 н раствором HCl.



В закрытом стеклянном сосуде раствор устойчив в течение 3 месяцев при температуре окружающей среды.

8.2.5. Приготовление спектроскопического буферного раствора хлорида (нитрата) цезия.

50 г хлорида цезия или 58 г нитрата цезия растворяют в стакане в 200 - 250 см³ дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

В закрытом стеклянном сосуде раствор устойчив в течение 3 месяцев при температуре окружающей среды.

8.2.6. Приготовление спектроскопического буферного раствора CsCl + Al(NO₃)₃ или CsNO₃ + Al(NO₃)₃.

50 г хлорида цезия или 58 г нитрата цезия и 250 г нитрата алюминия растворяют в мерном стакане в 600 - 700 см³ дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

В закрытом стеклянном сосуде раствор устойчив в течение 3 месяцев при температуре окружающей среды.

8.2.7. Приготовление градуировочных растворов.

5 см³ стандартного раствора **натрия** (ГСО, С = 1 мг/см³) с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Доводят объем до метки 1 % (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 100 мг/дм³ натрия. Срок хранения градуировочного раствора 2 месяца при температуре 2 - 10 °С.

5 см³ стандартного раствора **калия** (ГСО, С = 1 мг/см³) с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Доводят объем до метки 1 % (v/v) р-ром азотной кислоты и перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 100 мг/дм³ калия. 10 см³ основного градуировочного раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки 1 % (v/v) раствором азотной кислоты. Концентрация калия в полученном промежуточном градуировочном растворе 10 мг/дм³. Срок хранения основного и промежуточного градуировочных растворов калия 2 месяца при температуре 2 - 10 °С.

Градуировочные растворы натрия и калия, используемые для построения градуировочных характеристик, можно готовить в одной колбе в соответствии с табл. 4. Срок хранения растворов 1 месяц при температуре 2 - 10 °С или 14 суток при температуре окружающей среды.

При определении натрия и калия в качестве спектроскопического буфера используют соли цезия (5 см³ раствора хлорида или нитрата цезия на 50 см³ анализируемого раствора).

5 см³ стандартного раствора **лития** (ГСО, С = 1 мг/см³) с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Доводят до метки 5 % (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 100 мг/дм³ лития. Срок хранения раствора 2 месяца при температуре 2 - 10 °С. 1 см³ основного градуировочного раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки 5 % (v/v) раствором азотной кислоты (промежуточный раствор А). Концентрация лития в полученном градуировочном растворе А составляет 1 мг/дм³. 10 см³ раствора А с помощью пипетки помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют до метки 5 % (v/v) р-ром азотной кислоты и перемешивают (промежуточный раствор Б). Концентрация лития в полученном градуировочном растворе Б составляет 0,1 мг/дм³.

Градуировочные растворы А и Б устойчивы в течение 1 месяца при температуре 2 - 10 °С.

Рабочие градуировочные растворы лития готовят в соответствии с табл. 5. Растворы устойчивы в течение 14 суток при температуре окружающей среды. При определении лития в качестве спектроскопического буфера используют смесь хлорида или нитрата цезия с нитратом алюминия (0,5 см³ раствора смеси на 50 см³ анализируемого раствора).



Таблица 4

Приготовление градуировочных растворов натрия и калия

№ градуировочного раствора	1	2	3	4	5
Вместимость мерной колбы, см ³	50	50	50	50	50
Концентрация градуировочного раствора натрия, мг/дм ³	1,0	2,0	4,0	6,0	10,0
Объем основного раствора натрия (100 мг/дм ³), см ³	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
Концентрация градуировочного раствора калия, мг/дм ³	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Объем промежуточного раствора калия, (10 мг/дм ³), см ³	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0

Таблица 5

Приготовление градуировочных растворов лития

№ градуировочного раствора	1	2	3	4	5	6
Объем колбы, см ³	50	50	50	50	50	50
Концентрация градуировочного раствора лития, мг/дм ³	0,002	0,004	0,008	0,010	0,020	0,040
Объем промежуточного раствора Б, (0,1 мг/дм ³), см ³	1	2	4	5		
Объем промежуточного раствора А, (1 мг/дм ³), см ³					1	2

1 см³ стандартного раствора *стронция* (ГСО, С = 1 мг/см³) с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Доводят до метки 1 % (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 10 мг/дм³ стронция. 10 см³ основного градуировочного раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки 1 % (v/v) раствором азотной кислоты (промежуточный раствор). Концентрация стронция в полученном градуировочном растворе составляет 1 мг/дм³. Срок хранения основного и промежуточного растворов составляет 1 месяц при температуре 2 - 10 °С.

Серию градуировочных растворов стронция, используемых для построения градуировочных характеристик готовят в соответствии с табл. 6. Растворы устойчивы в течение 14 суток при температуре окружающей среды.

При определении стронция в качестве спектроскопического буфера используют хлористый лантан (0,5 см³ раствора LaCl₃ на 50 см³ анализируемого раствора).

Таблица 6

Приготовление градуировочные растворов стронция

№ градуировочного раствора	1	2	3	4	5
Объем колбы, см ³	50	50	50	50	50
Концентрация градуировочного раствора стронция, мг/дм ³	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
Объем промежуточного раствора, (1 мг/дм ³), см ³	0,5	2,5	5,0		
Объем основного раствора, (10 мг/дм ³), см ³				2,5	5,0

8.3. Установление градуировочной характеристики

Перед началом анализа во избежание загиба градуировочного графика в области высоких концентраций и с целью повышения точности определения поворачивают щелевую горелку вокруг вертикальной оси на определенный угол (величина угла подбирается экспериментально) или работают с круглой горелкой (см. инструкцию по эксплуатации прибора).



Распыляют градуировочный раствор определяемого элемента максимальной концентрации в пламени горелки и оптимизируют параметры прибора до достижения максимальной интенсивности излучения.

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

Градуировочные растворы измеряют в порядке возрастания массовой концентрации определяемого элемента.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость показаний прибора от количества определяемого элемента (мг/дм^3), устанавливают по среднеарифметическим результатам трех измерений для каждой точки за вычетом среднеарифметического трех измерений холостой пробы. Холостой пробой является раствор азотной кислоты, используемый для приготовления градуировочных растворов, и содержащий все реактивы в таких же концентрациях, которые добавляют к анализируемой пробе.

Через каждые десять-пятнадцать проб повторяют измерение одного из градуировочных растворов (Reslope). Если измеренная концентрация определяемого элемента в этом градуировочном растворе отличается от истинной более, чем на 10 %, калибровку повторяют полностью.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений пробы сточной воды ($\text{pH} \leq 2$) фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 5 или 0,45 мкм (в зависимости от дисперсности частиц осадка), или бумажный фильтр «белая лента». С целью унифицирования пробоподготовки для анализа общего содержания щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов пробы сточной воды предварительно подвергают кислотному разложению на песчаной бане или в микроволновой печи (МПВ), затем фильтруют. При минерализации в микроволновой печи к 50 см^3 гомогенизированной пробы сточной воды в стакане, предназначенном для МВП, приливают 2,5 см^3 конц. азотной кислоты. Подготовленные стаканы ставят в турель микроволновой печи.

Примечание: Процесс разложения в печи MDS 2000 осуществляется при автоматическом постадийном контроле давления, в печи Ethos Plus - при постадийном автоматическом контроле температуры.

Пробы питьевой и природной воды ($\text{pH} \leq 2$) фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, или бумажный фильтр «белая лента», либо сначала нагревают на песчаной бане, не доводя до кипения в течение 20 - 30 минут, предварительно добавив конц. азотной кислоты из расчета 2,5 см^3 кислоты на 50 см^3 анализируемой пробы, затем фильтруют.

Для определения **натрия и калия** 5 см^3 отфильтрованной пробы воды помещают в мерную колбу вместимостью 25 см^3 , добавляют 2,5 см^3 раствора соли цезия (спектроскопический буфер) и доводят объем до метки дистиллированной водой. Если величина измеряемой интенсивности излучения не попадает в диапазон построенного для каждого элемента градуировочного графика, раствор разбавляют в другом соотношении.

Примечание: Для разбавления можно использовать программируемый разбавитель, например, типа Dilutor-401 (Gilson).

При определении **лития** к 50 см^3 анализируемой пробы добавляют 0,5 см^3 смеси хлорида или нитрата цезия и нитрата алюминия (спектроскопический буфер).

При определении **стронция** к 50 см^3 анализируемой пробы добавляют 0,5 см^3 раствора хлорида лантана (спектроскопический буфер).

Перед проведением серии анализов контролируются **чистота посуды** и качество используемых реактивов путем предварительного анализа холостой пробы. Холостой пробой является дистиллированная вода, пропущенная через весь ход анализа.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

При обработке результатов измерений содержания натрия, калия, лития и стронция в анализируемой воде следует учитывать разбавление пробы.

Содержание металла в пробе рассчитывают по формуле:

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



где А - содержание металла в анализируемой пробе воды, найденное по градуировочному графику или рассчитанное с использованием градуировочных коэффициентов, мг/дм³;

V₁ - объем колбы, в которой проводили разбавление, см³;

V - объем пробы анализируемой воды, см³.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты количественного анализа в протоколах анализа представляют в виде:

$X \pm \Delta$, мг/дм³, P = 0,95

$\Delta = \delta \cdot 0,01 \cdot X$,

где δ - значения характеристики погрешности (показателя точности) приведены в табл. 2.

12. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости), осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости (r). Значения r приведены в таблице 7.

12.2. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят с учетом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями, не должно превышать предела воспроизводимости (R). Значения R приведены в таблице 7.

Таблица 7

Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений при P = 0,95

Диапазон анализируемых содержаний, мг/дм ³	Предел повторяемости (для двух результатов измерений), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, %
Калий		
от 1 до 20 вкл.	11	17
св. 20 до 100 вкл.	6	8
Литий		
от 0,001 до 0,01 вкл.	28	39
св. 0,01 до 0,1 вкл.	17	25
св. 0,1 до 1,0 вкл.	14	20
Натрий		
от 1 до 20 вкл.	17	22
св. 20 до 200 вкл.	14	20
св. 200 до 1000 вкл.	11	14
Стронций		
от 0,01 до 1,0 вкл.	17	25
от 1,0 до 10 вкл.	14	22
св. 10 до 20 вкл.	11	14

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

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

13.1. Контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок.

Образцами для контроля являются реальные пробы воды, отобранные в традиционных точках контроля состава вод. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному



объему, необходимому для проведения анализа по методике. Отобранный объем делят на две равные части, первую из которых анализируют в соответствии с методикой и получают результат анализа исходной рабочей пробы X_1 , а во вторую часть делают добавку анализируемого компонента (С) и анализируют в соответствии с методикой, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой X_2 . Результаты анализа исходной рабочей пробы X_1 и рабочей пробы с добавкой X_2 получают по возможности в одинаковых условиях, т.е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одних и тех же реактивов и т.д.

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = |X_2 - X_1 - C|,$$

где X_1 - результат анализа рабочей пробы;

X_2 - результат анализа рабочей пробы с добавкой анализируемого компонента;

С - величина добавки анализируемого компонента;

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$K_k \leq K,$$

где К - норматив контроля погрешности, рассчитанное по формуле.

$$K = \sqrt{(\Delta_{ЛХ_1})^2 - (\Delta_{ЛХ_2})^2},$$

где $\Delta_{ЛХ_1}$ - значение характеристики погрешности измерения концентрации в рабочей пробе (мг/дм^3);

$\Delta_{ЛХ_2}$ - значение характеристики погрешности измерения концентрации в рабочей пробе с добавкой (мг/дм^3).

Значения $\Delta_{ЛХ_1}$ и $\Delta_{ЛХ_2}$ в мг/дм^3 устанавливаются лабораторией при реализации методики и обеспечиваются контролем стабильности результатов измерений.

Примечание: Допустимо характеристику погрешности для результатов измерений (X_1 и X_2) при внедрении методики в лаборатории рассчитывать по формуле: $\Delta_L = 0,84 \cdot \Delta$,

где $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X_i$;

δ - показатель точности (см. таблицу 2).

По мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений характеристику погрешности уточняют.

При превышении норматива контроля погрешности эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива К выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

13.2. Контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода разбавления.

Контроль качества результатов измерений методом разбавления осуществляют на образцах для контроля, которыми являются реальные пробы воды, проанализированные ранее и эти же пробы, разбавленные в η раз. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Отобранный объем делят на две равные части, первую из которых анализируют в соответствии с методикой и получают результат анализа исходной рабочей пробы X_1 , а вторую часть разбавляют в η раз и анализируют в соответствии с методикой, получая результат анализа разбавленной рабочей пробы X_2 . Результаты анализа исходной рабочей пробы X_1 и разбавленной рабочей пробы X_2 получают по возможности в одинаковых условиях, т.е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одних и тех же реактивов и т.д.

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = |\eta X_2 - X_1|,$$

где X_1 - результат анализа рабочей пробы;

X_2 - результат анализа разбавленной рабочей пробы;

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$K_k \leq K,$$



где K - норматив контроля погрешности, рассчитанное по формуле.

$$K = \sqrt{11^2 (\Delta_{ЛХ1})^2 - (\Delta_{ЛХ2})^2},$$

где $\Delta_{ЛХ1}$ - значение характеристики погрешности измерения концентрации в рабочей пробе (мг/дм^3);

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

Значения $\Delta_{ЛХ1}$ и $\Delta_{ЛХ2}$ в мг/дм^3 устанавливаются лабораторией при реализации методики и обеспечиваются контролем стабильности результатов измерений.

Примечание: Допустимо характеристику погрешности для результатов измерений (X_1 и X_2) при внедрении методики в лаборатории рассчитывать по формуле: $\Delta_L = 0,84 \cdot \Delta$, где

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X_i;$$

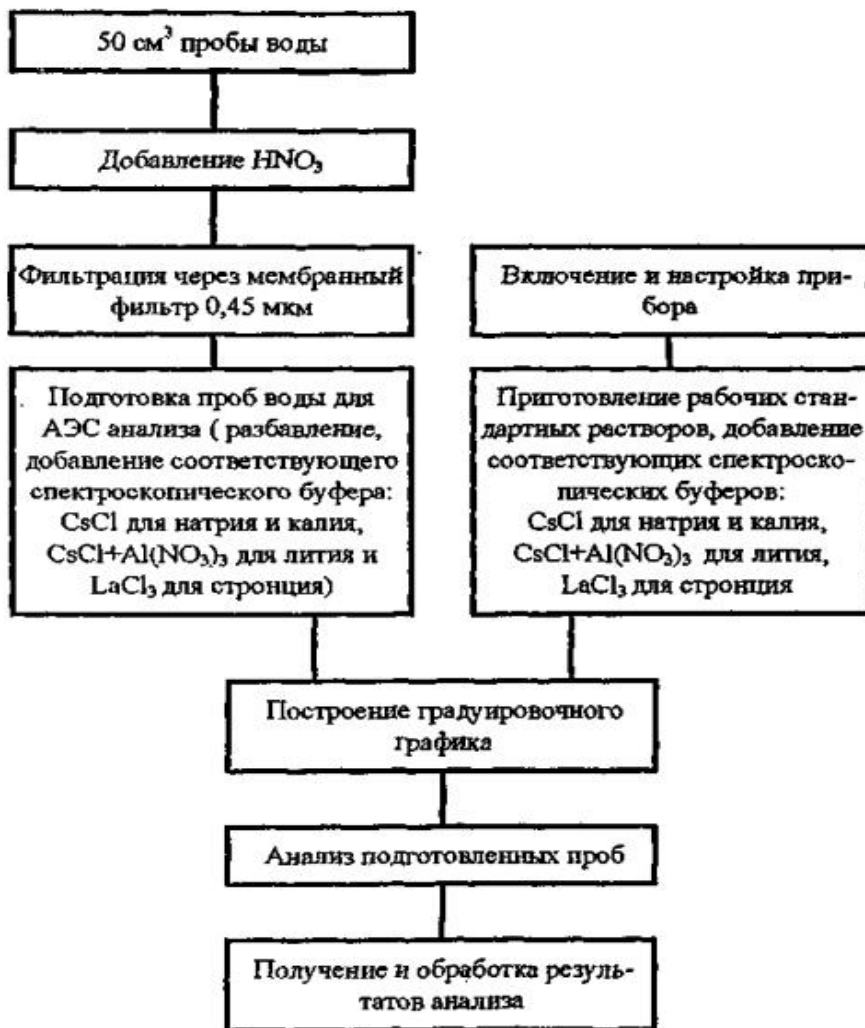
δ - показатель точности (см. таблицу 2).

По мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений характеристику погрешности уточняют.

При превышении норматива контроля погрешности эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива K выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Блок-схема определения натрия, калия, лития и стронция.





**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

Факс (3432) 502-039
Телефон: (3432) 502-618

4, Krasnoarmeyskaya Str.,
620219, GSP-824,
Ekaterinburg,
Russia

Fix: (3432) 502-039
Phone: (3432) 502-618

E-mail: uniim@uniim.ru

E-mail: uniim@uniim.ru

**СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.06.087/2004
CERTIFICATE**

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовых концентраций калия, лития, натрия и стронция в пробах питьевых, природных и сточных вод методом ААС с плазменной атомизацией.*

разработанная *Аналитическим Центром контроля качества воды ЗАО «РОСА» (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, правильности, повторяемости и воспроизводимости

Наименование определяемого компонента и диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности $P = 0,95$), $\pm \delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$), $\pm \delta$, %
Калий от 1 до 20 вкл. св. 20 до 100 вкл.	4 2	6 3	3 3	12 7
Литий от 0,001 до 0,01 вкл. св. 0,01 до 0,1 вкл. св. 0,1 до 1,0 вкл.	10 6 5	14 9 7	11 9 5	30 20 15
Натрий от 1 до 20 вкл. св. 20 до 200 вкл. св. 200 до 1000 вкл.	6 5 4	8 7 5	7 5 3	17 15 10
Стронций от 0,01 до 1,0 вкл. от 1,0 до 10 вкл. св. 10 до 20 вкл.	6 5 4	9 8 5	9 8 4	20 18 11



2 Диапазон измерений, значения предела, воспроизводимости при доверительной вероятности $P = 0,95$

Наименование определяемого компонента и диапазон измерений, мг/дм ³	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Калий от 1 до 20 вкл. св. 20 до 100 вкл.	17 8
Литий от 0,001 до 0,01 вкл. св. 0,01 до 0,1 вкл. св. 0,1 до 1,0 вкл.	39 25 20
Натрий от 1 до 20 вкл. св. 20 до 200 вкл. св. 200 до 1000 вкл.	22 20 14
Стронций от 0,01 до 1,0 вкл. св. 1 до 10 вкл. св. 10 до 20 вкл.	25 22 14

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрिलाбораторной прецизионности, погрешности)

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

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

4 Дата выдачи свидетельства 23.04.2004 г.

Зам. директора по научной работе
М.П.

И.Е. Добровинский

СОДЕРЖАНИЕ

Область применения

1. Принцип метода
 2. Характеристики погрешности измерений
 3. Средства измерений. Вспомогательное оборудование. Реактивы и материалы
 4. Условия безопасного проведения работ
 5. Требования к квалификации операторов
 6. Условия выполнения измерений
 7. Отбор и хранение проб воды
 8. Подготовка к выполнению измерений
 9. Выполнение измерений
 10. Обработка результатов измерений
 11. Оформление результатов измерений
 12. Оценка приемлемости результатов измерений
 13. Контроль качества результатов измерений
- Приложение. Блок-схема определения натрия, калия, лития и стронция