

**МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ
РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

"УТВЕРЖДАЮ"



Заместитель Министра
В. Ф. Костин

Костин 1996 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
ОБЩЕГО ЖЕЛЕЗА В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ.**

ПНД Ф 14.1:2.50—96

Методика допущена для целей государственного экологического контроля.

Москва 1996 г.
(издание 2004 г.)

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику

Методика рассмотрена и одобрена Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и Главным метрологом Минприроды РФ.

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 + ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.01.03.025/2004 в МВИ внесены изменения (Протокол № 1 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ» МПР России от 03.03.2004).

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает фотометрическую методику количественного химического анализа проб природных и сточных вод для определения в них железа общего при массовой концентрации от 0,10 до 10,0 мг/дм³.

Если массовая концентрация общего железа в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация общего железа соответствовала регламентированному в таблице 1 диапазону.

Если массовая концентрация общего железа в анализируемой пробе ниже минимально определяемой, то допускается концентрирование.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе органических веществ, нитритов, полифосфатов и др. устраняется специальной подготовкой пробы (см. п.9).

При наличии в анализируемой пробе ионов хрома и цинка в количествах, превышающих в 10 раз концентрацию железа; меди и кобальта в концентрациях, превышающих 2,0 мг/дм³ - следует использовать другой метод.

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Фотометрический метод определения массовой концентрации общего железа основан на образовании сульфосалициловой кислоты или ее натриевой солью с солями железа окрашенных комплексных соединений, причем в слабокислой среде сульфосалициловая кислота реагирует только с солями железа ⁽³⁺⁾ (красное окрашивание), а в слабощелочной среде - с солями железа ⁽²⁺⁾ и ⁽³⁺⁾ (желтое окрашивание).

Оптическую плотность окрашенного комплекса для железа общего измеряют при длине волны $\lambda=425$ нм, для железа ⁽³⁺⁾, при длине волны $\lambda=500$ нм

2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Таблица 1

Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

| Диапазон измерений, мг/дм ³ | Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta$, % | Показатель повторяемости (относительное средноквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , % | Показатель воспроизводимости (относительное средноквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , % |
|--|--|--|--|
| от 0,1 до 1,0 вкл. | 30 | 8 | 12 |
| св 1,0 до 5,0 вкл. | 15 | 4 | 6 |
| св 5,0 до 10,0 вкл | 10 | 3 | 4 |

Значения показателя точности методики используют при:

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

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерения, вспомогательное оборудование

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 425$ и $\lambda = 500$ нм.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 и 50 мм.

Весы лабораторные, 2-го класса точности, ГОСТ 24104.

Плитка электрическая, ГОСТ 14919.

Сушильный шкаф электрический, ОСТ 16 0 801 397
ГСО с аттестованным содержанием железа.

3.2. Посуда

Колбы мерные 2-(2)-25 (50,100,1000)-2, ГОСТ 1770.

Колбы Кв-1-250 ТС, ГОСТ 25336.

Пипетки мерные 4(5)-2-1(2),

6(7)-2-5(10), ГОСТ 29227^Ф.

Бутылки из стекла или полиэтилена с притертými или винтовыми пробками вместимостью 250-500 см³ для отбора и хранения проб.

3.3. Реактивы

Аммоний хлористый, ГОСТ 3773.

Кислота соляная, ГОСТ 3118.

Кислота азотная, ГОСТ 4461.

Кислота серная, ГОСТ 4204.

Кислота сульфосалициловая, ГОСТ 4478^Ф.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709

Квасцы железоаммонийные по ТУ 6-09-5359 или ГОСТ 4205.

Аммиак водный, ГОСТ 3760.

Натрий хлористый, ГОСТ 4233.

Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09-1181.

Все реактивы должны быть квалификации ч д а или х ч

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. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по 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.

ПНД Ф 14.1:2.50-96 ^ФВнесены дополнения и изменения согласно протокола № 12 заседания НТК ГУАК Госкомэкологии России от 07.10.98 г. и протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотозлектроколориметра.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ 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 $(80 \pm 5)\%$,

напряжение сети (220 ± 10) В;

частота переменного тока (50 ± 1) Гц

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями ^аГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб".^а

7.1. Подготовка посуды для отбора проб

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

7.2. Пробы воды отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 250 см^3 .

7.3. Если анализ выполняется в течение суток, пробу отбирают не консервируя. При невозможности выполнения анализа в указанные сроки пробу обрабатывают одним из следующих способов

- если необходимо определять сумму растворенной и нерастворенной форм железа, к пробе добавляют 2 см^3 концентр. соляной кислоты или $2,5 \text{ см}^3$ концентр азотной кислоты на каждые 100 см^3 пробы;

- если необходимо определять железо растворенное, то отобранную пробу сразу фильтруют через мембранный фильтр $(0,35-0,45 \text{ мкм})$, помещают в приемную колбу 1 см^3 концентрированной соляной кислоты на каждые 100 см^3 пробы

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

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

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка прибора

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

8.2. Приготовление растворов

8.2.1. Приготовление 20%-ного раствора сульфосалициловой кислоты.

Навеску сульфосалициловой кислоты (20,0 г) помещают в колбу, растворяют в 80 см³ дистиллированной воды.

8.2.2. Приготовление раствора аммиака (1:1).

Смешивают равные части аммиака концентрированного и дистиллированной воды

8.2.3. Приготовление раствора хлорида аммония.

Навеску хлорида аммония (107 г) помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения - 1 неделя

8.2.4. Приготовление основного раствора железа из ГСО с аттестованным содержанием.

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией.

1 дм³ раствора должен содержать 100 мг железа.

Срок хранения - один месяц

8.2.5. Приготовление рабочего раствора железа.

Рабочий раствор готовят в день проведения анализа разбавлением основного раствора в 10 раз дистиллированной водой

В 1 дм³ раствора содержится 10 мг железа.

8.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией железа от 0,1 до 10,0 мг/дм³. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п. 6 и 10

Состав и количество образцов для построения градуировочных графиков приведены в таблице 2. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5 %.

Таблица 2

Состав и количество образцов для градуировки при анализе железа

| Номер образца | Массовая концентрация ионов железа в градуировочных растворах в мг/дм ³ | Аликвотная часть раствора (см ³), помещаемая в мерную колбу на 100 см ³ | |
|---------------|--|--|---|
| | | Рабочий раствор с концентрацией 10 мг/дм ³ (градуиров. график 1) | Основной раствор с концентрацией 100 мг/дм ³ (градуиров. график 2) |
| 1 | 0,00 | 0,00 | |
| 2 | 0,10 | 1,00 | |
| 3 | 0,25 | 2,50 | |
| 4 | 0,50 | 5,00 | |
| 5 | 0,75 | 7,50 | |
| 6 | 1,00 | 10,00 | 1,00 |
| 7 | 2,50 | | 2,50 |
| 8 | 5,00 | | 5,00 |
| 9 | 7,50 | | 7,50 |
| 10 | 10,00 | | 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 месяц или при смене партий реактивов Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2)

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

$$| X - C | \leq 1,96 \sigma_{R_n} ,$$

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

C – аттестованное значение массовой концентрации железа в образце для градуировки;

σ_{R_n} – 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: $\sigma_{R_n} = 0,84 \sigma_R$, 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.

9. УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

9.1. Измерению концентрации железа с применением раствора сульфосалициловой кислоты мешает собственная окраска пробы. Если окраска пробы сохраняется после проведения пробоподготовки (п.9.2), то окрашенную пробу обрабатывают по п 10 1, но без добавления сульфосалициловой кислоты. Измеряют оптическую плотность и найденную величину вычитают из полученного результата

9.2. Для устранения мешающего влияния органических веществ пробу озоляют. При озолении пробы, в стакан из термостойкого стекла вместимостью 100 см³ помещают объем пробы сточной воды в зависимости от содержания в ней железа (0,1-10,0 мг/дм³). Последовательно прибавляют 2,0 и 5,0 см³ концентрированной серной и азотной кислоты соответственно, накрывают часовым стеклом и кипятят смесь до появления густого белого дыма, после чего нагревание прекращают. Раствор охлаждают до комнатной температуры, разбавляют дистиллированной водой и нагревают до кипения для растворения труднорастворимых солей, фильтруют (в случае необходимости), переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и проводят анализ по п 10

10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1. Определение железа общего (Fe²⁺ и Fe³⁺)

Если в обработке пробы по п.9 2 нет необходимости, то к отобранному объему (100 см³ и менее) добавляют 0,5 см³ азотной кислоты концентрированной и упаривают раствор до 1/3 объема.

Полученный раствор с концентрацией железа от 0,1 до 10,0 мг/дм³ фильтруют через фильтр «белая лентя» в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 2,0 см³ аммония хлористого (п.8.2.3), 2,0 см³ сульфосалициловой кислоты (п.8.2.1), 2,0 см³ аммиака (п.8.2.2), рН раствора должен составлять 7-8 (по индикаторной бумаге). Доводят до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают и оставляют на 5 мин до развития окраски[®]. Оптическую плотность полученного раствора измеряют при длине волны $\lambda = 425$ нм в кювете с длиной поглощающего слоя 50 или 10 мм по отношению к холостому раствору, проведенному с дистиллированной водой через весь ход анализа. По градуировочному графику находят содержание железа общего.

10.2. Определение железа (Fe^{3+})

Определение можно проводить только в тех случаях, когда пробу не обрабатывали с целью разрушения органических компонентов, и не кипятили, т.к. при этом железо (Fe^{2+}) окисляется до железа (Fe^{3+})

Пробу объемом 80,0 см³ и менее, в зависимости от концентрации, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, нейтрализуют раствором аммиака или соляной кислоты до pH 3-5 по индикаторной бумаге, прибавляют 2 см³ сульфосалициловой кислоты (п 8.2.1.), доводят до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают и оставляют на 5 мин до полного развития окраски.

Оптическую плотность полученного раствора измеряют при длине волны $\lambda = 500$ нм в кювете с длиной поглощающего слоя 10 или 50 мм по отношению к холостому раствору, проведенного таким же способом с дистиллированной водой. По градуировочному графику находят содержание железа общего

11. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание железа рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C \cdot 100}{V},$$

где X – содержание железа, мг/дм³;

C – концентрация железа, найденная по градуировочному графику, мг/дм³;

100 – объем, до которого была разбавлена проба, см³,

V – объем, взятый для анализа, см³.

За результат анализа X_{cp} принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq r \cdot (X_1 + X_2)/200 \quad (1)$$

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 результатами параллельных определений), г, % |
|---|--|
| от 0,1 до 1,0 вкл. | 22 |
| св. 1,0 до 5,0 вкл. | 11 |
| св. 5,0 до 10,0 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

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 0,1 до 1,0 вкл. | 34 |
| св. 1,0 до 5,0 вкл. | 17 |
| св. 5,0 до 10,0 вкл. | 11 |

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

ПНД Ф 14.1:2.50-96 ^вВнесены дополнения и изменения согласно протокола № 12 заседания НТК ГУАК Госкомэкологии России от 07.10.98 г. и протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

12.1. Результат анализа X_{cp} в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде $X_{cp} \pm \Delta$, $P=0,95$,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0,01 \delta X_{cp}$

Значение δ приведено в таблице 1

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде $X_{cp} \pm \Delta_n$, $P=0,95$, при условии $\Delta_n < \Delta$, где X_{cp} - результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_n$ - 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)

12.2. В том случае, если массовая концентрация железа в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы массовая концентрация железа соответствовала регламентированному диапазону

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

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

12.3. Если массовая концентрация железа в анализируемой пробе ниже минимально определяемой по методике концентрации, то допускается концентрирование. В этом случае одновременно с анализируемой пробой ведут контрольный анализ аттестованного раствора с содержанием железа, соответствующим его содержанию в исходной рабочей пробе. Результат анализа исходной рабочей пробы признают удовлетворительным, если выполняется следующее условие

$$|X - C| < K,$$

где X - результат контрольного измерения массовой концентрации железа в образце для контроля (стандартном растворе);

C - аттестованное значение массовой концентрации железа в образце для контроля (стандартном растворе);

K - норматив оперативного контроля процедуры анализа.

$K = \Delta''$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, откорректированное на величину концентрирования пробы

13. 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)

13.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_x с нормативом контроля K

Результат контрольной процедуры K_x рассчитывают по формуле:

$$K_x = \left| X'_{cp} - X_{cp} - C_d \right|$$

где X'_{cp} - результат анализа массовой концентрации железа в пробе с известной добавкой - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11

X_{cp} – результат анализа массовой концентрации железа в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{\lambda, X'_{\text{cp}}}^2 + \Delta_{\lambda, X_{\text{cp}}}^2},$$

где $\Delta_{\lambda, X'_{\text{cp}}}$, $\Delta_{\lambda, X_{\text{cp}}}$ – значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации 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: $\Delta_k = 0,84 \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия

$$K_k \leq K \quad (2)$$

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле.

$$K_k = | C_{\text{cp}} - C |$$

где C_{cp} – результат анализа массовой концентрации железа в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_n,$$

где $\pm \Delta_n$ – 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: $\Delta_n = 0,84 \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_x \leq K \quad (3)$$

При невыполнении условия (3) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (3) 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.

Приложение (рекомендуемое)

Форма записи результатов анализа.

| Проба | Наименование компонента | Результат определения | Расхождение между параллельными определениями | | Результат анализа |
|-------|-------------------------|-----------------------|---|-------------|-------------------|
| | | | Фактическое | Допускаемое | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| | | | | | |

- 1.
 - 2.
- среднее.

ПНД Ф 14.1:2.50-96 ^ФВнесены дополнения и изменения согласно протокола № 12 заседания НТК ГУАК Госкомэкология России от 07.10.98 г. и протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

Приложение 2 (рекомендуемое)

1. Приготовление основного стандартного раствора из соли железа.

Навеску железосаммонийных квасцов (0,8634 г) помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в дистиллированной воде, прибавляют 2 см³ концентрированной соляной кислоты и доводят дистиллированной водой до метки.

В 1 дм³ раствора содержится 100 мг железа.

Срок хранения - один месяц.

1.1. Приготовление рабочего стандартного раствора из основного стандартного раствора.

Рабочий стандартный раствор готовят в день проведения анализа разбавлением основного стандартного раствора в 10 раз дистиллированной водой.

В 1 дм³ раствора содержится 10 мг железа.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

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

620219, Екатеринбург,
ГСП-824,
ул. Красноармейская, 4, каб. 224

Факс: (3432) 302-117
Телефон: (3432) 302-293
E-mail: ruvnet@phobos.ru

THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

Dept. 224, Krasnarmeyevskaya Str.,
620219, GSP-824, Ekaterinburg,
Russia

Fax: (3432) 302-117
Phone: (3432) 302-293
E-mail: ruvnet@phobos.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03.025 / 2004 CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой,

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, мг/дм ³ | Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ±δ, % | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ, % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ _в , % |
|--|---|--|--|
| от 0.1 до 1.0 вкл. | 30 | 8 | 12 |
| св. 1.0 до 5.0 вкл. | 15 | 4 | 6 |
| св. 5.0 до 10.0 вкл. | 10 | 3 | 4 |

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

| Диапазон измерений, мг/дм ³ | Предел повторяемости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, % | Предел воспроизводимости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, % |
|--|---|---|
| от 0.1 до 1.0 вкл. | 22 | 34 |
| св. 1.0 до 5.0 вкл. | 11 | 17 |
| св. 5.0 до 10.0 вкл. | 8 | 11 |

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 воспроизведения эталонных значений);

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

Процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории МПР России.

4. Дата выдачи свидетельства: 02.02.2004 г.

Зам. директора по научной работе

И.В.Добровинский

