

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Председателя  
Государственного комитета РФ  
по охране окружающей среды



А. А. Соловьев  
11 " марта 1997 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ  
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МАРГАНЦА  
В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД  
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ФОРМАЛЬДОКСИМОМ

ПНД Ф 14.1:2.103-97

Методика допущена для целей государственного экологического  
контроля

МОСКВА 1997 г.  
(издание 2004 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб природных и очищенных сточных вод для определения в них массовой концентрации растворенных форм марганца в диапазоне от 0,05 до 1,50 мг/дм<sup>3</sup> фотометрическим методом с формальдоксимом без разбавления и концентрирования пробы.

Если массовая концентрация марганца в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы так, чтобы концентрация марганца соответствовала регламентированному диапазону.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраниют предварительным фильтрованием пробы.

## 2. ПРИНЦИП МЕТОДА

Фотометрический метод определения массовой концентрации марганца основан на взаимодействии его в любой возможной степени окисления с формальдоксимом в щелочной среде (рН 10-13) с образованием комплекса, который быстро приобретает красно-коричневый цвет вследствие окисления кислородом воздуха. Окраска развивается в течение нескольких минут и устойчива длительное время (более 1 часа). Оптическую плотность образующегося комплекса измеряют на спектрофотометре в видимой области спектра ( $\lambda = 455$  нм) или фотометре со светофильтром, имеющим максимум светопропускания  $\lambda = 440$  нм.

## 3. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

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.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости, правильности

| Диапазон измерений массовой концентрации марганца, $\text{мг}/\text{дм}^3$ | Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0.95$ ), $\pm\delta, \%$ | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$ | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R, \%$ | Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности $P=0.95$ ), $\pm\delta_c, \%$ |
|--|--|--|--|--|
| от 0.05 до 0.10 вкл.   | 40   | 13   | 18   | 18   |
| св. 0.10 до 1.50 вкл.  | 22   | 7  | 10   | 10   |

#### 4. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

##### 4.1. Средства измерений

Спектрофотометр или фотометр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны  $\lambda = 440 - 455 \text{ нм}$

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 0,1 мг любого типа ГОСТ 24104-2001

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 10 мг любого типа ГОСТ 24104-2001

СО с аттестованным содержанием марганца с погрешностью не более 1 % при  $P = 0.95$  (или перманганат калия, п. 4.3)

pH-метр или иономер с погрешностью измерения pH не более 0,05 единиц pH

Термометр с диапазоном 0 – 100°C

ГОСТ 29224

Колбы мерные, наливные

ГОСТ 1770

2-50-2

2-100-2

2-500-2

|                        |            |
|------------------------|------------|
| Пипетки градуированные | ГОСТ 29227 |
| 1(3)-1-2-1             |            |
| 1(3)-1-2-2             |            |
| 1(3)-2-2-5             |            |
| 1(3)-2-2-10            |            |
| Пипетка с одной меткой | ГОСТ 29169 |
| 2-2-5                  |            |
| 2-2-20                 |            |
| Цилиндры мерные        | ГОСТ 1770  |
| 1(3)-10                |            |
| 1(3)-50                |            |
| 1(3)-100               |            |
| 1(3)-250               |            |
| 1(3)-500               |            |

#### 4.2. Вспомогательные устройства

|   |                         |
|---|-------------------------|
| Шкаф сушильный общелабораторного назначения                               | ГОСТ 13474              |
| Плитки электрические с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева | ГОСТ 14919              |
| Стаканчики для взвешивания (бюксы)  | ГОСТ 25336              |
| СВ-14/18  |                         |
| СВ-34/12  |                         |
| Стаканы химические..  | ГОСТ 25336              |
| В-1-100 ТХС   |                         |
| В-1-500 ТХС   |                         |
| В-1-1000 ТХС  |                         |
| Воронки лабораторные  | ГОСТ 25336              |
| В-56-80 ХС  |                         |
| Прибор вакуумного фильтрования ПВФ-35 или ПВФ-47                          | ТУ-3616-001-32953279-97 |
| Капельница 2-50 ХС  | ГОСТ 25336              |
| Колбы конические  | ГОСТ 25336              |
| Кн-2-100-40 ТХС   |                         |
| Кн-2-2000-50 ТС   |                         |
| Стеклянные палочки длиной 25 – 30 см и Ø 3 – 4 мм                         |                         |

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

Допускается использование других, в том числе импортных, средств измерения и вспомогательных устройств с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п.п. 4.1 и 4.2.

#### 4.3. Реактивы и материалы

|  |                      |
|--|----------------------|
| Перманганат калия  | ГОСТ 20490           |
| Серная кислота   | ГОСТ 4204            |
| Азотная кислота концентрированная  | ГОСТ 4461            |
| Сульфит натрия безводный или<br>сульфит натрия, гентагидрат                              | ГОСТ 195<br>ГОСТ 429 |
| Гидроксиламина гидрохлорид   | ГОСТ 5456            |
| Формальдегид, 40 % раствор (формалин)  | ГОСТ 1625            |
| Аммиак водный, концентрированный   | ГОСТ 3760            |
| Динатриевая соль этилендиамин-N, N, N, N-тетра-<br>уксусной кислоты, дигидрат (трилон Б) | ГОСТ 10652           |
| Бумага индикаторная универсальная (рН 1-10)  | ТУ 6-09-1181         |
| Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента»  | ТУ 6-09-1678         |
| Вата хлопковая<br>или вата стеклянная  | ГОСТ 5556            |
| Вода дистиллированная  | ГОСТ 6709            |

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже ч.д.а.

### 5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

5.2. Электробезопасность при работе с электроустановками обеспечивается по ГОСТ 12.1.019.

5.3. Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004.

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

## 6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

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

## 7. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха  $(22\pm6)^\circ\text{C}$ ;
- атмосферное давление  $(84\text{--}106)$  кПа;
- относительная влажность не более 80% при температуре  $25^\circ\text{C}$ ;
- частота переменного тока  $(50\pm1)$  Гц;
- напряжение в сети  $(220\pm22)$  В.

## 8. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

8.1. Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб».

8.2. Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают раствором азотной кислоты 1:1, а затем дистиллированной водой.

8.3. Пробы воды отбирают в полиэтиленовые бутыли с плотно за-винчивающимися пробками вместимостью 1 дм<sup>3</sup>.

Объем отбираемой пробы должен быть не менее 100 см<sup>3</sup>.

8.4. Пробы анализируют не позднее, чем через 4 часа после отбора или консервируют, добавляя к пробе 0,2 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты на каждые 100 см<sup>3</sup> пробы. Если при этом величина pH пробы будет более 2, добавляют еще несколько капель кислоты.

8.5. 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.

## 9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

### 9.1. Приготовление растворов и реагентов

#### 9.1.1. Раствор формальдоксина.

20 г гидрохлорида гидроксиламина растворяют в 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, добавляют 10 см<sup>3</sup> формалина, перемешивают, добавляют еще 280 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 1 мес.

**9.1.2. Раствор гидроксиламина гидрохлорида, 10 %.**

50 г гидроксиламина солянокислого растворяют в 450 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой склянке не более 1 мес.

**9.1.3. Раствор аммиака, 3:1.**

375 см<sup>3</sup> аммиака водного смешивают с 125 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой склянке в течение 3 мес.

**9.1.4. Раствор сульфита натрия, 10 %.**

10 г безводного сульфита натрия или 20 г гептагидрата растворяют соответственно в 90 см<sup>3</sup> или 80 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 1 мес.

**9.1.5. Раствор трилона Б, 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.**

9,3 г трилона Б растворяют в 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Хранят не более 1 мес.

**9.1.6. Раствор азотной кислоты, 1 % (для очистки мембранных фильтров).**

7,6 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты приливают к 0,5 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды и перемешивают. Хранят в склянке с притертой пробкой в течение 1 года.

**9.2. Приготовление градуировочного раствора**

Градуировочный раствор, аттестованный по процедуре приготовления, готовят из стандартного образца (СО) марганца или из перманганата калия.

При использовании СО производят разбавление исходного раствора в соответствии с инструкцией по его применению. Массовая концентрация марганца в градуировочном растворе должна составлять 5,00 мг/дм<sup>3</sup>.

Приготовление градуировочного раствора из перманганата калия выполняют в соответствии с Приложением А.

**9.3. Построение градуировочного графика**

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовыми концентрациями ионов марганца 0 -1,5 мг/дм<sup>3</sup>. Условия проведения анализа должны соответствовать п. 7.

Состав и количество образцов для градуировки для построения градуировочного графика приведены в табл. 2.

Для всех градуировочных растворов погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 3 % относительно приписанного значения массовой концентрации марганца.

При построении градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> приливают с помощью градуированных пипеток аликвотные части рабочего градуировочного раствора марганца, доводят бидистиллированной водой до метки и перемешивают.

Таблица 2

Состав и количество образцов для градуировки  
при определении марганца

| Н<br>п/п | Концентрация марганца,<br>мг/дм <sup>3</sup> | Объем рабочего градуировочного<br>раствора, см <sup>3</sup> |
|----------|--|---|
| 1        | 0,0  | 0,0   |
| 2        | 0,05   | 0,5   |
| 3        | 0,10   | 1,0   |
| 4        | 0,20   | 2,0   |
| 5        | 0,50   | 5,0   |
| 6        | 1,00   | 10,0  |
| 7        | 1,50   | 15,0  |

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации согласно п. 10.

Измеряют оптическую плотность проб с добавками рабочего градуировочного раствора марганца по отношению к холостой (не содержащей добавки) пробе при  $\lambda = 460 - 490$  нм, фотометрируя 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

Градуировочный график строят в координатах: массовая концентрация марганца, мг/дм<sup>3</sup> - усредненная оптическая плотность.

#### 9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене реагентов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в табл. 2).

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

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

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

$C$  – аттестованное значение массовой концентрации ионов марганца в образце для градуировки;

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

**Примечание.** Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории ус-

танавливать на основе выражения:  $\sigma_{R_a} = 0.84 \sigma_R$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа

Значения  $\sigma_R$  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 нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

## 10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Отбирают  $50 \text{ см}^3$  отфильтрованной анализируемой воды в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , приливают  $5 \text{ см}^3$  раствора формальдоксина, перемешивают, сразу же добавляют  $5 \text{ см}^3$  раствора аммиака, вновь энергично перемешивают и оставляют на 5 мин. Затем приливают к ней  $5 \text{ см}^3$  раствора трилона Б,  $5 \text{ см}^3$  раствора гидрохлорида гидроксиламина и хорошо перемешивают.

Одновременно с серией анализируемых проб выполняют обработку холостой пробы, используя  $50 \text{ см}^3$  дистиллированной воды.

В случае, если анализируемая пробы воды заметно окрашена, холостую пробу готовят из этой же воды, но вместо раствора формальдоксина добавляют  $5 \text{ см}^3$  дистиллированной воды.

Если пробы в ходе анализа помутнела, после развития окраски ее фильтруют через бумажный фильтр.

Через 30 мин измеряют оптическую плотность анализируемой пробы по отношению к холостой пробе на фотоколориметре ( $\lambda = 440 \text{ нм}$ ) или спектрофотометре ( $\lambda = 455 \text{ нм}$ ) в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочного графика, повторяют определение, взяв меньшую аликвоту анализируемой воды и доведя ее объем до  $50 \text{ см}^3$  дистиллированной водой.

## 11. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию ионов марганца в анализируемой пробе воды  $X$  находят по градуировочному графику.

Если перед определением проводилось разбавление пробы, резуль-

тат, найденный по градуировочному графику, умножают на коэффициент  $K = 50/V$ , где  $V$  – аликвота пробы воды, взятая для анализа, см<sup>3</sup>.

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 3.

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

Таблица 3

Значения предела воспроизводимости при вероятности  $P=0.95$

|   |  |
|---|--|
| Диапазон измерений массовой концентрации марганца, мг/дм <sup>3</sup> | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, % |
| от 0.05 до 0.10 вкл.  | 50   |
| св. 0.10 до 1.50 вкл.   | 28   |

## 12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат анализа  $X$  в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, P=0.95,$$

где  $\Delta$  – показатель точности методики.

Значение  $\Delta$  рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0.01 \cdot \delta \cdot X$$

Значение  $\delta$  приведено в таблице 1.

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

$$X \pm \Delta_n, \text{ мг/дм}^3, P=0.95,$$

при условии  $\Delta_n < \Delta$ ,

где  $X$  – 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.

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

### 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  $K_k$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

$$K_k = |X' - X - C_d|,$$

где  $X'$  - результат анализа массовой концентрации ионов марганца в пробе с известной добавкой;

$X$  - результат анализа массовой концентрации ионов марганца в исходной пробе;

$C_d$  - величина добавки.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{n,X'}^2 + \Delta_{n,X}^2},$$

где  $\Delta_{n,X'}$ ,  $\Delta_{n,X}$  - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации ионов марганца 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:  $\Delta_n = 0.84 \cdot \Delta$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_n \leq K \quad (1)$$

При невыполнении условия (1) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (1) 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  $K_n$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_n$  рассчитывают по формуле:

$$K_n = |X_n - C|$$

где  $X_n$  - результат анализа массовой концентрации ионов марганца в образце для контроля;

$C$  - 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:  $\Delta_n = 0.84 \cdot \Delta$  с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

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

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводя-

щие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению

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

**Приложение А**  
(обязательное)**Приготовление градуировочных растворов из  
перманганата калия****A.1. Основной раствор сульфата марганца(II) с массовой  
концентрацией ионов марганца 100 мг/дм<sup>3</sup>**

Навеску 0,1438 г перманганата калия помещают в стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup> и растворяют в 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Затем добавляют 2 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, перемешивают и по каплям приливают раствор сульфита натрия до исчезновения розовой окраски. При этом Mn(VII) восстанавливается в Mn(II). Раствор нагревают до кипения, охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой. Хранят в плотно закрытой посуде не более 6 месяцев.

**A.2. Рабочий раствор сульфата марганца(II) с массовой  
концентрацией ионов марганца 5,00 мг/дм<sup>3</sup>**

Пипеткой вместимостью 5 см<sup>3</sup> отбирают 5,0 см<sup>3</sup> основного раствора сульфата марганца, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

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, лаб. 224

Факс: (3432) 502-117  
Телефон: (3432) 502-295  
E-mail: paneva@uniim.ru

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

Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str.,  
620219, GSP-824, Ekaterinburg,  
Russia

Fax: (3432) 502-117  
Phone: (3432) 502-295  
E-mail: paneva@uniim.ru

С В И Д Е Т Е Л С Т В О № 224.01.03.121 / 2004  
С E R T I F I C A T E

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений массовой концентрации марганца в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с формальдегидом, разработанная ООО НПП «Акватест» (г. Ростов-на-Дону),

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, воспроизводимости

| Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup> | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ <sub>r</sub> , % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ <sub>R</sub> , % | Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности Р=0.95), ±δ <sub>c</sub> , % | Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности Р=0.95), ±δ, % |
|--|--|--|---|---|
| от 0.05 до 0.10 вкл.                   | 13   | 18   | 18  | 40  |
| св. 0.10 до 1.50 вкл.                  | 7  | 10   | 10  | 22  |

2. Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при вероятности Р=0.95

| Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup> | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, % |
|--|--|
| от 0.05 до 0.10 вкл.                   | 50   |
| св. 0.10 до 1.50 вкл.                  | 28   |

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

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

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

4. Дата выдачи свидетельства 01.06.2004 г.

Срок действия до 01.06.2009 г.

Зам. директора по научной работе



И.Е.Добровинский



2215

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

## СВИДЕТЕЛЬСТВО

### об аттестации методики выполнения измерений

**№ 223.1.01.03.99/2008**

Методика выполнения измерений массовой концентрации марганца в пробах

наименование измеряемой величины; объекта

природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с формальдоксимом,  
и метода измерений

разработанная ООО НПП «Акватест» (г. Ростов-на-Дону),

наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов

вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ,

по разработке методики выполнения измерений

теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе

Зав. лабораторией

Дата выдачи: 27.10.2008 г.

Срок действия:

С.В. Медведевских

И. Герентьев



**Приложение к свидетельству № 223.1.01.03.99/2008  
об аттестации методики выполнения измерений  
массовой концентрации марганца  
в пробах природных и очищенных сточных вод  
фотометрическим методом с формальдоксимом**

**1 Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости, правильности и повторяемости**

| Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup> | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , % | Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности Р=0,95), $\pm \delta_c$ , % | Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности Р=0,95), $\pm \delta$ , % |
|--|--|--|--|--|
| от 0,05 до 0,1 включ.                  | 13   | 18   | 18   | 40   |
| св. 0,1 до 1,5 включ.                  | 7  | 10   | 10   | 22   |

**2 Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при вероятности Р=0,95**

|  |  |
|--|--|
| Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup> | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, % |
| от 0,05 до 0,1 включ.                  | 50   |
| св. 0,1 до 1,5 включ.                  | 28   |

**3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:**

- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутриметодической прецизионности, погрешности).

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

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

Старший научный сотрудник  
лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ»

*Погорелова*

О.В. Кочергина