

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

**УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГБУ**

**«Федеральный центр анализа и
оценки техногенного
воздействия»**



В.В. Новиков

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ КОБАЛЬТА
В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
С НИТРОЗО-R-СОЛЮ**

ПНДФ 14.1:2.44-96

**Методика допущена для целей государственного
экологического контроля**


**МОСКВА
(Издание 2016 г)**

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика измерений аттестована Центром метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» Уральского отделения РАН (Аттестат аккредитации № RA.RU.310657 от 12.05.2015), рассмотрена и одобрена федеральным государственным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики введено в действие взамен предыдущего издания ПНД Ф 14.1:2.44-96 (издание 2013 г) и действует до выхода нового издания.

Сведения об аттестованной методике измерений переданы в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Заместитель директора ФГБУ «ФЦАО»

 А.Б. Сучков

Разработч.
ФГБУ «ФЦАО»

Адрес: 117105, г.Москва, Варшавское шоссе, 39А
тел./факс: (495) 229-50-38, 943-2-944
e-mail: metod@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 кобальта в природных и сточных водах фотометрическим методом с нитрозо-R-солью.

Диапазон измерений от 0,005 до 5 мг/дм³.

Если массовая концентрация ионов кобальта в анализируемой пробе превышает 0,25 мг/дм³, пробу необходимо разбавлять.

Если массовая концентрация ионов кобальта в анализируемой пробе ниже 0,01 мг/дм³, то пробу концентрируют путем упаривания.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе меди, никеля, железа, комплексных цианидов, роданидов, персульфатов и органических веществ, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п.9.1).

Методика предназначена для измерения показателей состава природных и сточных вод для работы в лаборатории:

2 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика измерений должна обеспечивать выполнение измерений с погрешностью (неопределенностью), не превышающей норм точности измерений показателей состава и свойств вод, установленных ГОСТ 27384-2002.

Значения показателя точности измерений¹ — расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата $k = 2$ приведены в таблице 1. Бюджет неопределенности измерений приведен в приложении А.

¹ В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений.

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

| Диапазон измерений, мг/дм ³ | Суммарная стандартная относительная неопределенность, u , % | Расширенная относительная неопределенность, $U_{\text{отн}}$ при коэффициенте охвата $k = 2$, % |
|--|---|--|
| От 0,005 до 0,05 включ. | 16 | 32 |
| Св. 0,05 до 0,5 включ. | 12 | 24 |
| Св. 0,5 до 5 включ. | 10 | 20 |

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 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, РЕАКТИВАМ И МАТЕРИАЛАМ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

3.1 Средства измерений и стандартные образцы

- Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны 520 нм.
- Весы лабораторные неавтоматического действия, обеспечивающие в диапазоне от 1 г до 210 г измерения с относительной погрешностью не более $\pm 0,1\%$. Весы должны быть поверены.
- Гири по ГОСТ OIML R 111-1-2009.
- Колбы мерные 2-25(50, 100)-2 по ГОСТ 1770-74.
- Цилиндры 3-25(50, 100) по ГОСТ 1770-74.
- Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³ по ГОСТ 29227-91.
- ГСО водного раствора с аттестованным содержанием ионов кобальта и погрешностью аттестованного значения не более 1% при $P=0,95$.

3.2 Вспомогательные устройства и материалы

- Плитка электрическая с регулятором температуры по ГОСТ 14919-83.
- Кюветы с толщиной поглощающего слоя 30 мм.
- Колбы конические Кн-1-250(100) по ГОСТ 25336-82.

- Стаканы для взвешивания Н-1-150 ТСХ по ГОСТ 25336-82.
- Выпарительные чашки 3(4) вместимостью 100 и 150 см³ по ГОСТ 9147-80.
- Бумага индикаторная универсальная (с шагом 1 ед. рН) по ТУ 6-09-1181-89.
- Бутыли из полимерного материала с притертыми или винтовыми пробками вместимостью до 250 см³ для отбора и хранения проб
- Фильтры Шотта по ГОСТ 25336-82 или фильтры мембранные с диаметром пор 0,40-0,45 мкм, например, производства фирмы Millipore или фирмы Владипор.
- Холодильник бытовой любой марки, обеспечивающий хранение проб при температуре (2 – 8)°С.

Примечания

- 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

- Гипохлорит натрия по ГОСТ 11086-76
- Нитрозо-R-соль (1-Нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты динатриевая соль).
- Натрий уксуснокислый 3-водный (Ацетат натрия) по ГОСТ 199-78.
- Кислота уксусная по ГОСТ 61-75.
- Кислота серная по ГОСТ 4204-77.
- Кислота азотная по ГОСТ 4461-77.
- Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77.
- Перекись водорода по ГОСТ 10929-76.
- Метиловый оранжевый, индикатор по ТУ 6-09-5171.
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72 или вода для лабораторного анализа 2-ой степени чистоты по ГОСТ Р 52501-2005.

Примечания

- 1 Все реактивы, используемые для анализа, 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

Метод измерений массовой концентрации ионов кобальта основан на их взаимодействии с нитрозо-R-солью (1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфонатом натрия) с образованием окрашенного в розовый цвет соединения состава $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_4\text{ONO}(\text{SO}_3\text{Na})_2]_3$, устойчивого в разбавленном кислом растворе. Реакцию проводят в уксусно-ацетатной среде при pH близком к $(5,5 \pm 0,1)$ ед. pH. Оптическая плотность окрашенного раствора измеряется при $\lambda = 520$ нм.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

5.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76 и сопроводительной документации на реактивы.

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 инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоэлектроколориметра и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление $(84,0-106,7)$ кПа (630-800 мм рт.ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при температуре 25°C ;
- напряжение в сети (220 ± 22) В.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка прибора к работе, приготовление растворов, построение градуировочного графика, контроль стабильности градуировочной характеристики, отбор и хранение проб.

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 раствора нитрозо-R-соли с массовой долей 0,1 %

Навеску 0,1 г нитрозо-R-соли помещают в колбу и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, далее переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в сосуде из темного стекла с плотно закрытой пробкой в течение 6 месяцев.

8.2.2 Приготовление раствора ацетата натрия с массовой долей 50 % (буферный раствор)

Навеску 50 г ацетата натрия CH_3COONa помещают в колбу и растворяют в 50 см³ подогретой дистиллированной воды. pH раствора доводят до pH (5,5±0,1) ед. pH уксусной кислотой. Раствор хранят в сосуде из полиэтилена. Срок хранения раствора не более 3-х месяцев.

Приготовление раствора серной кислоты, разбавленный раствор (1:3)

Смешивают объёмы серной кислоты и дистиллированной воды в соотношении 1:3, осторожно приливая кислоту в воду.

Срок хранения — 6 месяцев.

8.2.3 Приготовление основного градуировочного раствора ионов кобальта с массовой концентрацией 5 мкг/см³

Раствор готовят из ГСО в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. В 1 см³ раствора должно содержаться 5 мкг кобальта.

Раствор готовят в день проведения анализа.

8.2.4 Приготовление рабочего градуировочного раствора ионов кобальта с массовой концентрацией 0,5 мкг/см³

Раствор готовят путем разбавления основного градуировочного раствора. 1 см³ раствора должен содержать 0,5 мкг кобальта.

Раствор готовят в день проведения анализа.

8.3 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы с массовой концентрацией ионов кобальта $0,005-0,25$ мг/дм³. Для этого в коническую колбу вместимостью 100 см³ помещают необходимый объем градуировочного раствора и разбавляют дистиллированной водой приблизительно до 25 см³. Затем приливают 5 см³ раствора нитрозо-*R*-соли, 5 см³ раствора ацетата натрия, кипятят $1-2$ мин, затем прибавляют 5 см³ азотной кислоты и снова кипятят в течение 1 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученный раствор переносят в кювету и фотометрируют при $\lambda = 520$ нм по отношению к нулевому раствору.

Нулевым раствором служит холостая проба (№ образца 1 в таблице 2). Холостая проба также кипятится с раствором нитрозо-*R*-соли и буферным раствором, азотной кислотой, охлаждается и переносится в колбу вместимостью 50 см³. Отмечаем, что холостая проба окрашена в желтый цвет, который дает нитрозо-*R*-соль.

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

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

| Номер образца | Массовая концентрация ионов кобальта в градуировочных растворах, мг/дм ³ | Аликвотная часть градуировочного раствора, помещаемого в мерную колбу вместимостью 50 см ³ | |
|---------------|---|---|--|
| | | Основной градуировочный раствор с концентрацией $0,005$ мг/см ³ | Рабочий градуировочный раствор с концентрацией $0,0005$ мг/см ³ |
| 1 | 0,00 | - | 0,0 |
| 2 | 0,005 | - | 0,5 |
| 3 | 0,01 | - | 1,0 |
| 4 | 0,02 | - | 2,0 |
| 5 | 0,03 | - | 3,0 |
| 6 | 0,05 | 0,5 | - |
| 7 | 0,10 | 1,0 | - |
| 8 | 0,15 | 1,5 | - |
| 9 | 0,25 | 2,5 | - |

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 массовой концентрации вещества в колориметрируемой пробе в мг/дм³.

8.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, при смене партий реактивов, после поверки или ремонта прибора. 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:

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

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации ионов кобальта в образце для градуировки, мг/дм³;

C – аттестованное значение массовой концентрации ионов кобальта, мг/дм³;

$u_{I(ТОЕ)}$ – 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.

8.5 Отбор и хранение проб

8.5.1 Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ 31861-2012 «Вода. Общие требования к отбору проб».

Посуду для отбора проб при необходимости тщательно моют концентрированной серной или азотной кислотой и промывают дистиллированной водой.

Пробы воды отбирают в бутылки из полимерного материала или боросиликатного стекла, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отобранной пробы должен быть не менее 200 см³.

Если требуется отдельно определить кобальт в растворимой и нерастворимой формах, часть пробы фильтруют (до консервации), и в ней опре-

деляют растворенную форму. В этом случае пробу необходимо отбирать только в ёмкости из полимерного материала.

8.5.2 Если пробы нельзя проанализировать в день отбора, их консервируют в лаборатории или на месте отбора пробы, подкисляя до pH менее 2 ед.рН концентрированной азотной кислотой. Законсервированные пробы хранят не более 1 месяца.

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

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

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Устранение мешающих влияний

9.1.1 Проба содержит медь, никель и железо

Медь, никель и железо образуют с нитрозо-R-солью окрашенные соединения, которые разрушаются при кипячении раствора с азотной кислотой, соединение кобальта при этом не изменяется.

9.1.2 Проба в присутствии комплексных цианидов, роданидов или тиосульфатов

Для устранения мешающего влияния комплексных цианидов, роданидов и тиосульфатов тяжелых металлов отбирают такой объем пробы, чтобы в нем содержалось не более 10 мг цианид-, роданид- и тиосульфат-ионов (а также других окисляемых активным хлором веществ) и приливают 20 см³ раствора гипохлорита, в 1 см³ которого содержится 2,5 мг активного хлора. Дают пробе постоять 5 мин, затем приливают 5 см³ разбавленной (1:3) серной кислоты и кипятят 20 мин.

Устранение мешающего влияния комплексных цианидов, роданидов и тиосульфатов не проводится при проведении процедуры предварительной обработки пробы от органических веществ по 9.1.3.

9.1.3 Проба в присутствии органических веществ

Для устранения мешающего влияния органических веществ, которые могут образовывать с тяжелыми металлами комплексные соединения, отобранную пробу сразу или по частям переносят в чашку, выпаривают до объема 50 см³, подкисляют концентрированной серной кислотой по метиловому оранжевому, прибавляют 5 см³ концентрированной азотной кислоты, 2 см³ 30 % раствора перекиси водорода (если проба содержала хрома-

ты, они при этом восстановятся) и продолжают выпаривание до объема (15-20) см³, накрыв, если нужно, чашку часовым стеклом, чтобы избежать разбрызгивания жидкости.

Переносят содержимое чашки в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают еще 5 см³ концентрированной азотной кислоты, смывая ею предварительно все, что могло остаться на стенках чашки и добавляют 10 см³ концентрированной серной кислоты. Затем вносят несколько стеклянных шариков или капилляров, чтобы воспрепятствовать выбрасыванию жидкости толчками во время выпаривания, переносят колбу под тягу и выпаривают на плитке до появления густых паров серной кислоты.

Если жидкость не станет бесцветной, приливают еще 10 см³ концентрированной азотной кислоты и повторяют выпаривание до появления паров серной кислоты.

Охладив раствор до комнатной температуры, его очень осторожно разбавляют дистиллированной водой до 50 см³, приливая воду по стенкам небольшими порциями и перемешивая после добавления каждой порции. Нагревают почти до кипения, чтобы растворить все растворимые соли, и фильтруют через стеклянный фильтр, собирая фильтрат в колбу. Первую колбу промывают двумя порциями по 5 см³ дистиллированной воды, пропуская ее через тот же фильтрующий тигель, чтобы растворить и присоединить к фильтрату оставшиеся в фильтре растворимые частицы. Фильтрат количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, обмывая колбу, где он находился, двумя порциями по 5 см³ дистиллированной воды, после чего доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. В полученном растворе, примерно 3 н по серной кислоте, определяют кобальт.

Данная пробоподготовка также позволяет устранить мешающее влияние металлов, способных вступать во взаимодействие с нитрозо-R-солью.

9.2 Ход анализа

В коническую колбу вносят аликвотную часть пробы (или пробы, подготовленной к анализу по п. 9.1), в которой содержится от 0,25 до 12 мкг кобальта (25 см³ или меньший объем, разбавленный до 25 см³).

Приливают 5 см³ раствора нитрозо-R-соли, 5 см³ раствора ацетата натрия, кипятят (1-2) мин, затем прибавляют 5 см³ азотной кислоты и снова кипятят 1 мин.

Раствор охлаждают (можно под краном), переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, разбавляют до метки водой, перемешивают. Полученный раствор переносят в кювету и фотометрируют при $\lambda = 520$ нм по отношению к холостому раствору.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Массовую концентрацию ионов кобальта X (мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 50}{V}, \quad (2)$$

где C – концентрация ионов кобальта, найденная по градуировочному графику, мг/дм³;

50 – объем, до которого была разбавлена проба, см³;

V – объем пробы, взятый для анализа, см³.

10.2 За результат измерений принимают единичное значение или в случае анализа нестандартных проб сточной воды (со сложной матрицей, существенным превышением значения ПДК и т.д.) X_{cp} – 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: $|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot g \cdot X_{cp}$, (4),

где g – предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности $P=0,95$

| Диапазон измерений, мг/дм ³ | Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, % | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, % |
|--|--|--|
| От 0,005 до 0,05 включ. | 25 | 42 |
| Св. 0,05 до 0,5 включ. | 20 | 31 |
| Св. 0,5 до 5 включ. | 17 | 25 |

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

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 3.

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

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $(X \pm U)$ мг/дм³ или $(X_{ср} \pm U)$ мг/дм³, где $X(X_{ср})$ – результат измерений массовой концентрации ионов кобальта, мг/дм³;

U – значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата $k=2$), мг/дм³:

$$\begin{aligned} U(X) &= 0,01 \cdot U_{отн.} \cdot X \\ U(X_{ср}) &= 0,01 \cdot U_{отн.} \cdot X_{ср} \end{aligned} \quad (5)$$

Значение $U_{отн.}$ приведено в таблице 1.

Примечание – Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $(X \pm U_n)$ мг/дм³ или $(X_{ср} \pm U_n)$ мг/дм³, при условии $U_n < U$, где U_n – значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата $k=2$), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Если в ходе анализа используется разбавленная или концентрированная проба, то в качестве значения $U_{отн.}$ используют значение по таблице 1 для разбавленной пробы.

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

12.1.1 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.

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

12.1.2 При проведении контроля стабильности градуировочной характеристики в лаборатории используют либо приведенные в бюджете неопределенности стандартные отклонения промежуточной прецизионности, либо установленные в лаборатории, при выполнении следующего условия:

$\sigma_{R_n} \leq \sigma_{I(ТОБ)} \leq \sigma_R$, где σ_R – стандартное отклонение (СКО) воспроизводимости, приведенное в бюджете неопределенности;

$\sigma_{I(ТОБ)}$ – СКО промежуточной прецизионности, приведенное в бюджете неопределенности;

σ_{R_n} – СКО внутрилабораторной прецизионности, установленное в лаборатории при внедрении методики измерений.

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 .

Образцами для контроля являются рабочие пробы природных и сточных вод. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике.

Отобранную пробу делят на две равные части и в одну из них вносят добавку определяемого компонента. Величина добавки должна составлять от 50 до 150 % от содержания кобальта в исходной пробе. Объем добавки не должен превышать 5 % объема пробы.

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле

$$K_k = | X'_{cp} - X_{cp} - C_0 | \quad (6)$$

где X'_{cp} – результат измерений массовой концентрации ионов кобальта в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4), мг/дм³;

X_{cp} – результат анализа массовой концентрации ионов кобальта в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4), мг/дм³;

C_0 – величина добавки, мг/дм³.

Норматив контроля K_0 рассчитывают по формуле:

$$K_0 = \sqrt{U_{n,X}^2 + U_{n,X'}^2}, \quad (7)$$

где $U_{n,X}$ и $U_{n,X'}$ – показатели точности результатов измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленные в ла-

боратории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации ионов кобальта в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, мг/дм³.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (8)$$

При невыполнении условия (8) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (8) 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:

$$K_k = | C_{cp} - C | \quad (9)$$

где C_{cp} – результат анализа массовой концентрации ионов кобальта в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4), мг/дм³;

C – аттестованное значение образца для контроля, мг/дм³.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = 2 \cdot 0,01 \cdot u_{I(TOE)(c)} \cdot C, \quad (10)$$

где $u_{I(TOE)(c)}$ – значение показателя стандартного отклонения промежуточной прецизионности, соответствующее массовой концентрации в образце для контроля, мг/дм³.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (11)$$

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Примечание - Допустимо показатели точности измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:

$U_A = 0,84 \cdot U(C)$, где $U(C) = 0,01 \cdot U_{\text{омн}} \cdot C$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

| Источник неопределенности | Оценка типа | Стандартная относительная неопределенность, % | | |
|--|----------------|---|---|--------------------------------------|
| | | От 0,005 – 0,05 мг/дм ³ | Св. 0,05 – 0,5 мг/дм ³ | Св. 0,5 – 5 мг/дм ³ |
| Приготовление градуировочных растворов, u_1 , % | В | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2 , % | В | 2,2 | 2,1 | 2,1 |
| Подготовка проб к анализу, u_3 , % | В | 2,5 | 2,3 | 2,3 |
| Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости ² , $u_r (\sigma_r)$, % | А | 9 | 7 | 6 |
| Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности ³ , $u_{(ТОБ)} (\sigma_{(ТОБ)})$, % | А | 12 | 9 | 7,5 |
| Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_R (\sigma_R)$, % | А | 15 | 11 | 9 |
| Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c , % | | 16 | 12 | 10 |
| Расширенная относительная неопределенность, $(U_{отн.})$ при $k = 2$, % | | 32 | 24 | 20 |
| Примечания. 1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений. 2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений. | | | | |

² Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

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

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Центр метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ»
(Центр «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН)**

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 38-16207-052-RA.RU.310657-2016

*Методика измерений массовой концентрации ионов кобальта в природных и сточных водах фотометрическим методом с нитрозо-*R*-солью.*

разработанная ФГБУ «ФЦАО» (117195, г. Москва, Варшавское шоссе, д.39 А)

предназначенная для измерения показателей состава природных и сточных вод

и регламентированная в ПНД Ф 14.1:2.44-96 (издание 2016 г.) «Методика измерений массовой концентрации ионов кобальта в природных и сточных водах фотометрическим методом с нитрозо-*R*-солью», утвержденная в 2016 г., на 14 л.

Методика измерений аттестована в соответствии с ФЗ № 102 от 26 июня 2008 г. «Об обеспечении единства измерений».

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

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает показателями точности, приведенными в приложении.

Приложение: показатели точности методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства

22 июня 2016 г.

Начальник АХУ УрО РАН

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН

В. Зинков

А. Игнатенкова

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16207-052-RA.RU.310657-2016
об аттестации методики (метода) измерений
массовой концентрации ионов кобальта
в природных и сточных водах
фотометрическими методами с нитрозо-В-солью
на 1 листе
(обязательное)

Значения показателей точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений массовой концентрации ионов кобальта, значения показателей прецизионности и расширенной неопределенности измерений

| Диапазон измерений, мг/дм ³ | Расширенная неопределенность (при коэффициенте охвата $k=2$), $U_{95\%}$ % | Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r , % | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , % |
|--|---|---|---|
| От 0,005 до 0,05 включ. | 32 | 25 | 42 |
| Св. 0,05 до 0,5 включ. | 24 | 20 | 31 |
| Св. 0,5 до 5 включ. | 20 | 17 | 25 |

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН



Л.А. Игнатенкова

