

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ  
Директор ФГБУ  
«Федеральный центр анализа и  
оценки техногенного  
воздействия»  
B.В. Новиков  
1 июня 2016 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

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

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

Разработа\_  
ФГБУ «ФЦАО»  
Адрес: 117105, г.Москва, Варшавское шоссе, 39А  
тел./факс: (495) 229-50-38, 943-2-944  
e-mail: [metod@fcao.ru](mailto: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-Р-солью.

Диапазон измерений от 0,005 до 5 мг/дм<sup>3</sup>.

Если массовая концентрация ионов кобальта в анализируемой пробе превышает 0,25 мг/дм<sup>3</sup>, пробу необходимо разбавлять.

Если массовая концентрация ионов кобальта в анализируемой пробе ниже 0,01 мг/дм<sup>3</sup>, 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 нормы точности измерений показателей состава и свойств вод, установленных ГОСТ 27384-2002.

Значения показателя точности измерений<sup>1</sup> – расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата  $k = 2$  приведены в таблице 1. Бюджет неопределенности измерений приведен в приложении А.

<sup>1</sup> 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 <sup>3</sup>	Суммарная стандартная относительная неопределенность, <i>u</i> , %	Расширенная относительная неопределенность, <i>U<sub>扩</sub></i> при коэффициенте охвата <i>k</i> = 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 см<sup>3</sup> по ГОСТ 29227-91.
- ГСО водного раствора с аттестованным содержанием ионов кобальта и погрешностью аттестованного значения не более 1% при Р=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 см<sup>3</sup> по ГОСТ 9147-80.
- Бумага индикаторная универсальная (с шагом 1 ед. рН) по ТУ 6-09-1181-89.
- Бутыли из полимерного материала с притертными или винтовыми пробками вместимостью до 250 см<sup>3</sup> 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  $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_4\text{ONO}(\text{SO}_3\text{Na})_2]$ , устойчивого в разбавленном кислом растворе. Реакцию проводят в уксусно-ациетатной среде при pH близком к (5,5±0,1) ед.рН. 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 реагентами по ГОСТ 12.1.007-76 и сопроводительной документации на реагенты.

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  $(20\pm5)$  °C;
- атмосферное давление  $(84,0\text{-}106,7)$  кПа (630-800 мм рт.ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °C;
- напряжение в сети  $(220\pm22)$  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-Р-соли с массовой долей 0,1 %

Навеску 0,1 г нитрозо-Р-соли помещают в колбу и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, далее переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в сосуде из тёмного 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<sub>3</sub>COONa помещают в колбу и растворяют в 50 см<sup>3</sup> подогретой дистиллированной воды. pH раствора доводят до pH (5,5±0,1) ед. pH уксусной кислотой. Раствор хранят в сосуде из полисти-лена. 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/см<sup>3</sup>

Раствор готовят из ГСО в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. В 1 см<sup>3</sup> 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/см<sup>3</sup>

Раствор готовят путем разбавления основного градуировочного раствора. 1 см<sup>3</sup> 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/дм<sup>3</sup>. Для этого в коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают необходимый объем градуировочного раствора и разбавляют дистиллированной водой приблизительно до 25 см<sup>3</sup>. Затем приливают 5 см<sup>3</sup> раствора нитрозо-R-соли, 5 см<sup>3</sup> раствора ацетата натрия, кипятят 1-2 мин, затем прибавляют 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты и снова кипятят в течение 1 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 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 см<sup>3</sup>. Отмечаем, что холостая проба окрашена в жёлтый 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 <sup>3</sup>	Аликовтная часть градуировочного раствора, помещаемого в мерную колбу вместимостью 50 см <sup>3</sup>	
		Основной градуировочный раствор с концентрацией 0,005 мг/см <sup>3</sup>	Рабочий градуировочный раствор с концентрацией 0,0005 мг/см <sup>3</sup>
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/дм<sup>3</sup>.

#### 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:

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

где  $X$  – результат контрольного измерения массовой концентрации ионов кобальта в образце для градуировки, мг/дм<sup>3</sup>;

$C$  – аттестованное значение массовой концентрации ионов кобальта, мг/дм<sup>3</sup>;

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

Значения  $u_{(TOE)}$  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 бутыли из полимерного материала или боросиликатного стекла, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отобранный пробы должен быть не менее 200 см<sup>3</sup>.

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 отирающего 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 см<sup>3</sup> раствора гипохлорита, в 1 см<sup>3</sup> которого содержится 2,5 мг активного хлора. Дают пробе постоять 5 мин, затем приливают 5 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>, подкисляют концентрированной серной кислотой по метиловому оранжевому, прибавляют 5 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты, 2 см<sup>3</sup> 30 % раствора перекиси водорода (если проба содержала хрома-

ты, они при этом восстановятся) и продолжают выпаривание до объема (15-20)  $\text{см}^3$ , накрыв, если нужно, чашку часовым стеклом, чтобы избежать разбрызгивания жидкости.

Переносят содержимое чашки в коническую колбу вместимостью 100  $\text{см}^3$ , приливают еще 5  $\text{см}^3$  концентрированной азотной кислоты, смывая ею предварительно все, что могло осться на стенках чашки и добавляют 10  $\text{см}^3$  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 плите до появления густых паров серной кислоты.

Если жидкость не станет бесцветной, приливают еще 10  $\text{см}^3$  концентрированной азотной кислоты и повторяют выпаривание до появления паров серной кислоты.

Охладив раствор до комнатной температуры, его очень осторожно разбавляют дистиллированной водой до 50  $\text{см}^3$ , 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  $\text{см}^3$  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  $\text{см}^3$ , обмывая колбу, где он находился, двумя порциями по 5  $\text{см}^3$  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 устраниить мешающее влияние металлов, способных вступать во взаимодействие с нитрозо-Р-солью.

## 9.2 Ход анализа

В коническую колбу вносят аликовотную часть пробы (или пробы, подготовленной к анализу по п. 9.1), в которой содержится от 0,25 до 12 мкг кобальта (25  $\text{см}^3$  или меньший объем, разбавленный до 25  $\text{см}^3$ ).

Приливают 5  $\text{см}^3$  раствора нитрозо-Р-соли, 5  $\text{см}^3$  раствора ацетата натрия, кипятят (1-2) мин, затем прибавляют 5  $\text{см}^3$  азотной кислоты и снова кипятят 1 мин.

Раствор охлаждают (можно под краном), переносят в мерную колбу вместимостью 50  $\text{см}^3$ , 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/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

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

где  $C$  – концентрация ионов кобальта, найденная по градуировочному графику, мг/дм<sup>3</sup>;

50 – объем, до которого была разбавлена пробы, см<sup>3</sup>;

$V$  – объем пробы, взятый для анализа, см<sup>3</sup>.

**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 Р=0,95**

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	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/дм<sup>3</sup> или  $(X_{cp} \pm U)$  мг/дм<sup>3</sup>, где  $X(X_{cp})$  – результат измерений массовой концентрации ионов кобальта, мг/дм<sup>3</sup>;

$U$  – значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата  $k=2$ ), мг/дм<sup>3</sup>:

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

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

**Примечание** – Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:  $(X \pm U_n)$  мг/дм<sup>3</sup> или  $(X_{cp} \pm U_n)$  мг/дм<sup>3</sup>, 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 регламентируются 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:

$\sigma_{R_s} \leq \sigma_{I(TOE)} \leq \sigma_R$ , где  $\sigma_R$  – стандартное отклонение (СКО) воспроизведимости, приведенное в бюджете неопределенности;

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

$\sigma_{R_s}$  – 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 отобранный пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике.

Отобранный 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

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

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/дм<sup>3</sup>;

$X_{cp}$  – результат анализа массовой концентрации ионов кобальта в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4), мг/дм<sup>3</sup>;

$C_d$  – величина добавки, мг/дм<sup>3</sup>.

Норматив контроля  $K_d$  рассчитывают по формуле:

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

где  $U_{s,X}$  и  $U_{s,X'}$  – 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/дм<sup>3</sup>.

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/дм<sup>3</sup>;

$C$  – аттестованное значение образца для контроля, мг/дм<sup>3</sup>.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

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

где  $u_{I(TOE)(\epsilon)}$  – значение показателя стандартного отклонения промежуточной прецизионности, соответствующее массовой концентрации в образце для контроля, мг/дм<sup>3</sup>.

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:

$U_x = 0,84 \cdot U(C)$ , 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 <sup>3</sup>	Св. 0,05 – 0,5 мг/дм <sup>3</sup>	Св. 0,5 – 5 мг/дм <sup>3</sup>
Приготовление градуировочных растворов, $u_1$ , %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реагентов и дистиллированной воды, $u_2$ , %	B	2,2	2,1	2,1
Подготовка проб к анализу, $u_3$ , %	B	2,5	2,3	2,3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>2</sup> , $u_r$ ( $\sigma_r$ ), %	A	9	7	6
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности <sup>3</sup> , $u_{(TOE)}$ ( $\sigma_{(TOE)}$ ), %	A	12	9	7,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_R$ ( $\sigma_R$ ), %	A	15	11	9
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		16	12	10
Расширенная относительная неопределенность, ( $U_{отн.}$ ) при $k = 2$ , %		32	24	20
<b>Примечания.</b>				
1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.				
2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.				

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

<sup>3</sup> 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**

**№ 86-16207-052-РА.RU.310857-2016**

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

разработанная ФГБУ «ФЦАО» (117105, 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-Р-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

В. Экимьян

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН

Н. А. Игнатюкова

Россия, 614090, г. Екатеринбург, ул. Пермская, 61  
Тел/факс: (343) 362-45-97

Лист 1 из 1

## ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16207-052-RU.310657-2016  
 об аттестации методики (метода) измерений  
 массовой концентрации ионов кобальта  
 в природных и сточных водах  
 фотометрическим методом с нитрозо-Р-солью  
 на I стадии  
 (обязательное)

Значения показателей точности измерений приведены в таблице I.

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

Диапазон измерений, $\text{мкг}/\text{dm}^3$	Расширенная неопределенность (при коэффициенте охвата $k=2$ ), $U_{\text{шир.}}, \%$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений), $r, \%$	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расположения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), $R, \%$
От 0,065 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


 L.A. Ignat'evskaya


 СертиМет