

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

**УТВЕРЖДАЮ**

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



**А.Н. Кичемасов**

**2012 г.**

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД**

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ  
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КАДМИЯ  
В ПОВЕРХНОСТНЫХ, ПОДЗЕМНЫХ ПРЕСНЫХ  
И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ  
МЕТОДОМ С БРОМБЕНЗТИАЗО**

**ПНД Ф 14.1:2:3.180-2002**

**(ФР.1.31.2007.03801)**

**Методика допущена для целей государственного  
экологического контроля**

**МОСКВА 2007 г.  
(издание 2012 г.)**

Право тиражирования и реализации принадлежит ФБУ «ФЦАО».

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»).

---

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 кадмия в поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с бромбензтриазом.

Диапазон измерений от 0,005 до 1 мг/дм<sup>3</sup>

Если массовая концентрация кадмия в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация соответствовала регламентированному диапазону.

Если массовая концентрация кадмия в пробе меньше 0,05 мг/дм<sup>3</sup>, пробу необходимо концентрировать путем упаривания.

Данным методом можно определить ионы кадмия при содержании в пробе меди, железа, никеля, хрома, цинка, свинца, олова, в сумме менее 10 мг/дм<sup>3</sup>. В противном случае необходимо применять другую методику.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе меди, никеля, серебра, кобальта, цианидов, ртути, красителей, органических веществ, дающих стойкую эмульсию воды в четырёххлористом углероде, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п.9.1).

## 2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Суммарная стандартная относительная неопределенность, и, %	Расширенная относительная неопределенность <sup>2</sup> , U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,005 до 0,05 включ.	17	34
Св. 0,05 до 1 включ.	14	28

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

<sup>2</sup> Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;
- оценке качества проведения испытаний в лаборатории;
- оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

### **3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСУДА И РЕАКТИВЫ**

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы.

#### **3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование**

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны  $\lambda = 590$  нм.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г по ГОСТ Р 53228-2008.

Гири по ГОСТ 7328-2001.

Колбы мерные 2-25 (50; 100) - 2, 2-1000 по ГОСТ 1770-74 .

Пипетки мерные 6 (7) -2-5 (10), 4 (5) - 2-2, 2-2-25 по ГОСТ 29227-91.

Цилиндры мерные 1-100, 3-100 по ГОСТ 1770-74 .

Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83.

#### **3.2 Посуда**

Колбы конические Кн - 1-200 (500) по ГОСТ 25336-82 .

Воронки делительные ВД-1-100 (250) ХС, ВД -3-1000 по ГОСТ 25336-82 .

Фильтры стеклянные по ГОСТ 25336-82

Бутыли из боросиликатного стекла или полимерного материала для отбора и хранения проб.

#### **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 и стандартные образцы**

Бромбензтиазо по ТУ 6-09-1134-77.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461-77.

Кислота серная по ГОСТ 4204-77.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328-77.

Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.

Калий-натрий виннокислый 4-водный (соль Сегнетова)  
по ГОСТ 5845-79.

Хлороформ по ГОСТ 20015-88.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74.

Диметилглиоксим по ГОСТ 5828-77.

Диэтилдитиокарбамат свинца (II) по ТУ 6-09-3901-75.

Спирт этиловый ректификованный технический  
по ГОСТ 18300-87.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Вода бидистиллированная по ГОСТ Р 52501-2005.

Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181-76.

Анионит ЭДЭ-10п.

ГСО с аттестованным содержанием ионов кадмия с погрешностью аттестованного значения не более 1% при  $P=0,95$

#### **Примечания.**

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

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

### **4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ**

Метод определения массовой концентрации кадмия основан на их взаимодействии с реактивом бромбензтиазо (ББТ), образующим с кадмием красно-фиолетовый комплекс, экстрагируемый хлороформом. Состав комплекса -  $Cd : ББТ = 1 : 2$ , максимальная окраска довольно устойчива при  $pH = 13,5$ . Максимум поглощения при  $\lambda = 590$  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.

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 экстракционно-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;
относительная влажность не более 80% при температуре $25^\circ\text{C}$ ;	
напряжение сети	$(220 \pm 22)$ В;
частота переменного тока	$(50 \pm 1)$ Гц.

## **8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ**

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

### **8.1 Отбор и хранение проб**

8.1.1 Отбор проб производят в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ПНД Ф 12.15.1-08 «Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод».

8.1.2 Посуда для отбора проб и проведения анализа должна быть очищена. Для этого в посуду, чисто вымытую содой и хлористо-водородной (соляной) кислотой и промытую дистиллированной водой, вносят чистый хлороформ, встряхивают в течение 1 мин, дают постоять. Если появляется

окраска, раствор выливают. Операцию продолжают до тех пор, пока цвет хлороформа перестанет изменяться. После этого посуду промывают бидистиллированной водой.

**8.1.3** Пробы воды отбирают в бутылки из полимерного материала или боросиликатного стекла, подготовленные по п.8.1.2 и предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее  $300\text{ см}^3$ . Пробы анализируют в день отбора или консервируют, прибавляя  $5\text{ см}^3$  концентрированной азотной кислоты на  $1\text{ дм}^3$  пробы.

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

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

## **8.2 Подготовка прибора**

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

## **8.3 Подготовка посуды**

Вся посуда должна быть подготовлена по п. 8.1.2.

## **8.4 Приготовление растворов**

### ***8.4.1 Приготовление раствора гидроксида натрия с массовой долей 10%***

Навеску гидроксида натрия  $10\text{ г}$  помещают в коническую колбу и растворяют в  $90\text{ см}^3$  бидистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Срок хранения 3 месяца.

### ***8.4.2 Приготовление раствора соляной кислоты (1:1)***

Смешивают равные объемы бидистиллированной воды и концентрированной соляной кислоты.

Срок хранения не ограничен.

### ***8.4.3 Приготовление раствора бромбензтиазо в хлороформе с молярной концентрацией $0,001\text{ моль/дм}^3$***

На аналитических весах взвешивают  $0,0384\text{ г}$  бромбензтиазо ( $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{OS}$ ) и растворяют в  $100\text{ см}^3$  хлороформа.

Срок хранения 1 месяц.

#### **8.4.4 Приготовление основного градуировочного раствора кадмия с массовой концентрацией 0,1 мг/дм<sup>3</sup>**

Раствор готовят из ГСО с аттестованным содержанием ионов кадмия и бидистиллированной воды в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией.

Срок хранения 1 месяц.

#### **8.4.5 Приготовление рабочего градуировочного раствора кадмия с массовой концентрацией 0,001 мг/дм<sup>3</sup>**

Смешивают 10 см<sup>3</sup> основного градуировочного раствора с 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:1) и доводят объем до метки бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup>.

Срок хранения 3 дня.

### **8.5 Построение градуировочного графика**

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов кадмия 0,05-1,0 мг/дм<sup>3</sup>. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п. 7 и 9.2.

Состав и количество образцов для градуировки 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 кадмия в градуировочных растворах, мг/дм <sup>3</sup>	Аликвотная часть (см <sup>3</sup> ) рабочего градуировочного раствора с концентрацией 0,001 мг/см <sup>3</sup> , помещаемая в мерную пробирку вместимостью 10 см <sup>3</sup>
1	0,00	0,00
2	0,05	0,5
3	0,1	1,0
4	0,2	2,0
5	0,4	4,0
6	0,6	6,0
7	0,8	8,0
8	1,0	10,0

Растворы доводят до метки в мерных пробирках вместимостью 10 см<sup>3</sup> бидистиллированной водой, далее растворы переносят в делительные воронки вместимостью 50 см<sup>3</sup> и проводят через весь ход анализа по п.9.2.

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/дм<sup>3</sup>.

### 8.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также 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 кадмия в образце для градуировки;

$C$  – аттестованное значение массовой концентрации ионов кадмия;

$u_{I(ТОЕ)}$  – 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.

## 9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

### 9.1 Устранение мешающих влияний

9.1.1 Если анализируемая вода содержит значительное количество органических веществ, необходимо провести минерализацию пробы. Для этого к пробе добавляют 0,5-5,0 см<sup>3</sup> (в зависимости от содержания органических веществ) разбавленной 1:1 серной кислоты и 5,0 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты. Пробу выпаривают, к остатку после выпаривания добавляют 1 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты и вновь выпаривают досу-

ха. Полученный остаток растворяют в дистиллированной воде, подогревая смесь, если понадобится. Затем фильтруют через стеклянный фильтр и анализируют фильтрат. Сильнокислые пробы нейтрализуют разбавленным раствором гидроксида натрия.

**9.1.2** Большое количество серебра осаждают в виде хлорида.

**9.1.3** Для устранения влияния меди её отделяют от кадмия экстракцией в кислой среде диэтилдитиокарбоматом свинца в четырёххлористом углеводе.

**9.1.4** При содержании железа в пробе более  $10 \text{ мг/дм}^3$  его необходимо осадить избытком аммиака. При этом кадмий будет находится в растворе в виде аммиаката кадмия  $\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}$ , в то время, как при добавлении недостаточного количества аммиака, кадмий, как и железо находится в осадке -  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .

**9.1.5** Экстрагирующиеся красители удаляют предварительной экстракцией пробы четырёххлористым углеродом. Экстракцию проводят порциями по  $5,0 \text{ см}^3$  до тех пор, пока последний экстракт не останется бесцветным.

**9.1.6** Для устранения влияния никеля и кобальта применяют экстракцию диметилглиоксиматов этих металлов хлороформом. К  $50 \text{ см}^3$  пробы или раствора после минерализации прибавляют  $10 \text{ см}^3$  раствора сегнетовой соли, приливают раствор аммиака до  $\text{pH} = 8,5-9,0$ , затем  $5 \text{ см}^3$  1% раствора диметилглиоксима в 96% этиловом спирте и смесь тщательно взбалтывают 30 сек. Далее экстрагируют порциями по  $10 \text{ см}^3$  хлороформа до тех пор, пока не будет извлечён весь избыток диметилглиоксима, и окончательно промывают пробу встряхиванием с  $5 \text{ см}^3$  четырёххлористого углерода.

**9.1.7** Если проба содержит цианиды, то их разрушают кипячением в течение 10 мин в вытяжном шкафу при добавлении  $0,5 \text{ см}^3$  концентрированной серной кислоты на  $100 \text{ см}^3$  пробы.

**9.1.8** Отделение кадмия от мешающих определению металлов возможно с и помощью ионообменной хроматографии на анионите ЭДЭ-10п.

## **9.2 Ход анализа**

В делительную воронку вместимостью  $50 \text{ см}^3$  помещают  $10 \text{ см}^3$  пробы, предварительно (в случае необходимости) разбавленной бидистиллированной водой или упаренной, содержащей  $0,05-1,0 \text{ мг}$  кадмия в  $1 \text{ дм}^3$ . Добавляют  $1,5 \text{ г}$  сегнетовой соли и перемешивают до растворения. Приливают  $4 \text{ см}^3$  хлороформа,  $2 \text{ см}^3$   $0,001 \text{ моль/дм}^3$  раствора бромбензтиазо в хлороформе,  $10 \text{ см}^3$  раствора гидроксида натрия с массовой долей 10% ( $\text{pH}$  раствора – в пределах  $12,7-13,5$ ) и экстрагируют в течение 2 мин. Нижний хлороформенный слой фильтруют через фильтр белая лента в пробирку ( $\text{pH}$  раствора –  $6,5-7,0$ ) и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при  $\lambda = 590 \text{ нм}$  в кювете с толщиной поглощающего слоя  $10 \text{ мм}$ .

pH раствора контролируют по универсальной индикаторной бумаге.

Из оптической плотности пробы вычитают оптическую плотность экстракта, полученного в “холостом опыте”, проведённого с бидистиллированной водой через весь ход анализа.

Массовую концентрацию кадмия ( $\text{мг/дм}^3$ ) находят по градуировочному графику.

## 10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию кадмия  $X$  ( $\text{мг/дм}^3$ ) находят по градуировочному графику.

Если проба была разбавлена или сконцентрирована, то учитывается соответствующий коэффициент.

При необходимости за результат анализа  $X_{cp}$  принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$

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

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot g \cdot X_{cp} \quad (3)$$

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

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

Диапазон измерений, $\text{мг/дм}^3$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $g$ , %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), $R$ , %
От 0,005 до 0,05 включ.	36	47
Св. 0,05 до 1 включ.	30	40

При невыполнении условия (3) 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. Значение 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.

Численное значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение погрешности.

## 11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:  $X \pm U$ , мг/дм<sup>3</sup>,

где  $X$  – результат измерений массовой концентрации кадмия, установленный по п.10, мг/дм<sup>3</sup>;

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

$$U = 0,01 \cdot U_{\text{отн.}} \cdot X \quad (4)$$

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

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:  $X \pm U_{\lambda}$ , мг/дм<sup>3</sup>,  $P=0,95$ , при условии  $U_{\lambda} < U$ , где  $U_{\lambda}$  – значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата  $k=2$ ), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

## 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 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:

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

$\sigma_{I(ТОЕ)}$  - стандартное отклонение (СКО) промежуточной прецизионности, приведенное в бюджете неопределенности;

$\sigma_{R_n}$  - 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  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_K$  рассчитывают по формуле

$$K_K = | X'_{cp} - X_{cp} - C_d |, \quad (5)$$

где  $X'_{cp}$  - результат анализа массовой концентрации кадмия в пробе с известной добавкой - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3).

$X_{cp}$  - результат анализа массовой концентрации кадмия в исходной пробе - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3).

Норматив контроля  $K_d$  рассчитывают по формуле:

$$K_d = \sqrt{U_{x,x}^2 + U_{x,x'}^2}, \quad (6)$$

где  $U_{x,x}$  и  $U_{x,x'}$  - показатели точности результатов измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации кадмия в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, мг/дм<sup>3</sup>.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_K \leq K \quad (7)$$

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7) 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  $K_*$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_*$  рассчитывают по формуле

$$K_* = | C_{cp} - C |, \quad (8)$$

где  $C_{cp}$  – результат анализа массовой концентрации кадмия в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3);

$C$  – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = 0,01 \cdot U_\alpha \cdot C, \quad (9)$$

где  $U_\alpha$  – значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата  $k=2$ ), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_* \leq K \quad (10)$$

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10) 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:

$$U_\alpha = 0,84 \cdot U(X) \quad (11)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

# **ПРИЛОЖЕНИЕ А** **(информационное)**

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оцен-ка типа	Стандартная относительная неопределенность <sup>3</sup> , %	
		От 0,005 – 0,05 мг/дм <sup>3</sup>	Св. 0,05 – 1 мг/дм <sup>3</sup>
Приготовление градуировочных растворов, $u_1$ , %	В	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, $u_2$ , %	В	2,4	2,1
Подготовка проб к анализу, $u_3$ , %	В	2,7	2,2
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>4</sup> , $u_r (\sigma_r)$ , %	А	13	11
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности <sup>4</sup> , $u_{I(ТОЕ)} (\sigma_{I(ТОЕ)})$ , %	А	15	12
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_R (\sigma_R)$ , %	А	17	14
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		17	14
Расширенная относительная неопределенность, ( $U_{отн.}$ ) при $k = 2$ , %		34	28
<p><b>П р и м е ч а н и я.</b></p> <p>1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.</p> <p>2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.</p>			

<sup>3</sup> Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

<sup>4</sup> Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ  
(РОСПРИРОДНАДЗОР)  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ  
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»  
(ФБУ «ФЦАО»)

## СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 005/01.00301-2010/2012

Методика измерений массовой концентрации кадмия в поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с бромбензтиазо,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава поверхностных, подземных пресных и сточных вод,

разработанная ФБУ «ЦЛАТИ по ПФО», 603001 г. Нижний Новгород, ул. Рождественская, д. 38

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:3.180-2002 «Методика измерений массовой концентрации кадмия в поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с бромбензтиазо», 2012 г., на 16 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 листах.

Директор ФБУ «ФЦАО»

А.Н. Кичемасов

Дата выдачи: 15.03.2012 г.



125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 125, тел.: (495) 943-29-44, www.fcso.ru



## ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 005/01.00301-2010/2012 об аттестации  
методики измерений массовой концентрации кадмия в поверхностных, подземных  
пресных и сточных водах фотометрическим методом с бромбензтиазол

на 2 листах

1 Показатели точности измерений<sup>1</sup> приведены в таблице 1

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %	Расширенная относительная неопределенность <sup>2</sup> , $U$ при коэффициенте охвата $k = 2$ , %
От 0,005 до 0,05 включ.	17	34
От 0,05 до 1 включ.	14	28

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации кадмия

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации кадмия

Источник неопределенности	Оцен-ка типа	Стандартная относительная неопределенность, %	
		От 0,005 – 0,05 мг/дм <sup>3</sup>	Св. 0,05 – 1 мг/дм <sup>3</sup>
Приготовление градуировочных растворов, $u_1$ , %	В	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, $u_2$ , %	В	2,4	2,1
Подготовка проб к анализу, $u_3$ , %	В	2,7	2,2
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>1</sup> , $u_r$ , %	А	13	11
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности <sup>1</sup> , $u_{(пов.)}$ , %	А	15	12
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_R$ , $(\sigma_R)$ , %	А	17	14
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		17	14
Расширенная относительная неопределенность, $(U_{отн.})$ при $k = 2$ , %		34	28
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.			

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

<sup>2</sup> Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

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

## ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 005/01.00301-2010/2012 об аттестации  
методики измерений массовой концентрации кадмия в поверхностных, подземных  
пресных и сточных водах фотометрическим методом с бромбензтиазо  
на 2 листах

## 3 Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Таблица 3 – Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности $P = 0,95, \%$	
		От 0,005 – 0,05 мг/дм <sup>3</sup>	Св. 0,05 – 1 мг/дм <sup>3</sup>
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	$r$	
		36	30
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	$R^4$	
		47	40

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»  
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM  
02.33.00389, дата выдачи: 24.11.2009 г.)



Т.Н. Попова

<sup>4</sup> Результаты измерений на идентичных образцах исследуемого объекта, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости ( $R$ ) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений. Это проверено по экспериментальным данным, полученным в десяти лабораториях, при разработке данной методики.