

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

УТВЕРЖДАЮ

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



А.Н. Кичемасов

А.Н. Кичемасов 2012 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРИД-ИОНОВ
В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ, ПОДЗЕМНЫХ
ПРЕСНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ
МЕТОДОМ С ЛАНТАН (ЦЕРИЙ)
АЛИЗАРИНКОМПЛЕКСОМ**

ПНД Ф 14.1:2:3:4.179-2002

(ФР.1.31.2007.03800)

**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 фторид-ионов в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с лантан (церий) ализаринкомплексом.

Диапазон измерений от 0,1 до 5 мг/дм³.

Если массовая концентрация фторид-ионов в анализируемой пробе превышает 1 мг/дм³, то пробу необходимо разбавлять.

Если массовая концентрация фторид-ионов меньше нижней границы диапазона, то пробу концентрируют путем упаривания.

Наибольшее мешающее влияние оказывает алюминий, который связывает фторид-ионы с образованием комплексов AlF_2^{2+} и AlF_2^+ . Если концентрация алюминия в анализируемой пробе не превышает 1/3 концентрации фторид-ионов, его присутствием можно пренебречь. При равных концентрациях алюминия и фторид-ионов результат определения фторид-ионов получается на 20-30% заниженным. Избавление от мешающих влияний приведено в п. 9.1.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм ³	Суммарная стандартная относительная неопределенность, и, %	Расширенная относительная неопределенность ¹ , U при коэффициенте охвата k = 2, %
Питьевая вода		
От 0,1 до 0,75 включ.	9	18
Св. 0,75 до 5 включ.	7	14
Поверхностные, подземные пресные и сточные воды		
От 0,1 до 0,75 включ.	16	32
Св. 0,75 до 5 включ.	12	24

Значения показателя точности измерений² – расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэф-

¹ Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.

² В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

фициенте охвата 2 приведены в таблице 1. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А.

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, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, посуду, реактивы и материалы.

3.1 Средства измерений

- Спектрофотометр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 610-620$ нм.
- Или фотоэлектроколориметр со светофильтром 590 нм.
- Кюветы с толщиной оптического 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. Общие технические условия по ГОСТ 7328-2001.
- Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74.
- Цилиндры или мензурки 1(3)-50, 1(3)-100 по ГОСТ 1770-74.
- Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 1, 5, 10 см³ по ГОСТ 29227-91.

3.2 Посуда

- Стаканы химические В-1-100 ТХС по ГОСТ 25336-82.
- Стаканы для взвешивания СВ по ГОСТ 25336-82.
- Бутылки из полимерного материала (за исключением полифторэтиленового) для отбора проб и хранения растворов.
- Слянки из темного стекла для хранения растворов.

Примечания.

1 Допускается применение иных средств измерений утвержденных типов, вспомогательных устройств и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.3 Реактивы, материалы и стандартные образцы

- Ализаринкомплексон по ТУ 6-09-4547-77.
- Натрия гидроксид по ГОСТ 4328-77.
- Натрий уксуснокислый (ацетат натрия) по ГОСТ 199-78.
- Лантан азотнокислый 6-водный по ТУ 6-09-78.
- Церий азотнокислый 6-водный по ТУ 6-09-4081-75.
- Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.
- Кислота уксусная (ледяная) по ГОСТ 61-75.
- Натрий фтористый по ГОСТ 4463-76.
- Ацетилацетон по ГОСТ 10259-78.
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
- ГСО с аттестованным содержанием фторид-ионов с погрешностью аттестованного значения не более 1% при $P=0,95$.
- Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181-76.

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

Фотометрический метод определения массовой концентрации фторид-ионов основан на их взаимодействии с лантан (или церием) ализаринкомплексом. При этом образуется тройной комплекс – сиренево-синее соединение, интенсивность окраски которого измеряют на спектрофотометре при длине волны 610- 620 нм или на фотозлектроколориметре со светофильтром 590 нм.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При работе в лаборатории необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

5.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками соблюдается по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

5.3 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5.4 Организация обучения работающих безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.004-90.

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 ОПЕРАТОРА

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического анализа, изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотозлектроколориметра 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 $(22\pm 5)^{\circ}\text{C}$.
- Атмосферное давление $(84-106)$ кПа.
- Относительная влажность не более 80 % при $t=25^{\circ}\text{C}$.
- Частота переменного тока (50 ± 1) Гц.
- Напряжение в сети (220 ± 22) В.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

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

8.1 Подготовка прибора

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Приготовление 0,0005 М раствора ализаринкомплексона

В мерную колбу вместимостью 1 дм³ помещают 0,1927 г ализаринкомплексона и 50-100 см³ дистиллированной воды. К полученной суспензии добавляют 0,1 н раствор гидроксида натрия до растворения осадка. Когда весь реактив растворится, раствор разбавляют приблизительно до 500 см³ дистиллированной водой, прибавляют 0,25 г ацетата натрия и приливают по каплям 0,1 н раствор соляной кислоты до тех пор, пока окраска раствора не перейдет из красной в желтую - это соответствует $\text{pH}\approx 5,0$ (рН определяют по

индикаторной бумажке). Затем раствор доводят до метки дистиллированной водой. Хранят раствор в склянке из темного стекла.

Срок хранения 2 месяца.

8.2.2 Приготовление 0,1 н раствора гидроксида натрия

4,0 г гидроксида натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, затем доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в полиэтиленовой бутылке. Срок хранения 2 месяца.

8.2.3 Приготовление 0,1 н раствора соляной кислоты

В мерную колбу вместимостью 1 дм³ помещают 500 см³ дистиллированной воды и приливают при перемешивании 8,3 см³ концентрированной соляной кислоты. Раствор доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения не ограничен.

8.2.4 Приготовление 0,0005 М раствора лантана азотнокислого (или церия азотнокислого)

0,2165 г лантана азотнокислого (или 0,2171 г церия азотнокислого) помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения 6 месяцев.

8.2.5. Приготовление ацетатного буферного раствора, pH=4,6

105 г уксуснокислого натрия растворяют в 500 см³ дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, приливают 100 см³ ледяной уксусной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 2 месяца.

8.2.6 Приготовление основного градуировочного раствора фторид-ионов с массовой концентрацией 1 мг/см³

Раствор готовят из ГСО с аттестованным содержанием фторид-ионов в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 1 месяц.

8.2.7 Приготовление рабочего градуировочного раствора фторид-ионов с массовой концентрацией 0,01 мг/см³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 1 см³ основного градуировочного раствора фторид-ионов и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 1 неделя.

П р и м е ч а н и е.

При отсутствии ГСО допускается приготовление рабочего градуировочного раствора фторид-ионов из соли (фторида натрия).

0,2210 г фторида натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят до метки дистиллированной водой.

Отбирают 10 см³ полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 1 неделя.

8.3 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией фторид-ионов 0,1-1,0 мг/дм³. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п. 7 и 9.2 методики.

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 фторид-иона в градуировочных растворах, мг/дм ³	Аликвотная часть (см ³) рабочего градуировочного раствора фторид-ионов с концентрацией 0,01 мг/см ³ , помещаемая в мерную колбу вместимостью 50 см ³
1	0	0
2	0,1	0,5
3	0,2	1,0
4	0,4	2,0
5	0,6	3,0
6	0,8	4,0
7	1,0	5,0

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочных графиков каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. При построении градуировочных графиков по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс - величину концентрации вещества в мг/дм³.

8.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже 1 раза в квартал, а также при смене партий реактивов, после проверки или ремонта прибора. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведённых 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 фторид-ионов в образце для градуировки;

C – аттестованное значение массовой концентрации фторид-ионов;

$u_{I(ТОЕ)}$ – 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 производят в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51593-2000 «Вода питьевая. Отбор проб», 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».

8.5.2 Пробы воды отбирают в чистые бутылки из полимерного материала (за исключением полифторэтиленового), предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отобранной пробы должен быть не менее 200 см³.

8.5.3 Пробы не консервируют. Анализ проб должен быть произведен в течение 24 часов.

8.5.4 При отборе проб составляется акт отбора проб по утвержденной форме, в котором указывается:

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

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Устранение мешающих влияний

Мешающее влияние алюминия устраняют добавлением ацетилацетона, образующего с алюминием устойчивый бесцветный комплекс. В присутствии этого реагента допустимо 10-кратное по отношению к фторид-ионам количество алюминия. Ацетилацетон добавляют в количестве 2 см³ на 25 см³ анализируемой пробы, содержащей от 5 до 50 мкг фторид-ионов.

9.2 Ход анализа

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают такой объем пробы, чтобы в ней содержалось от 5 до 50 мкг фторид-ионов, но не больше 35 см³.

Приливают 5 см³ 0,0005 М раствора ализаринкомплексона, 1 см³ ацетатного буферного раствора, 5 см³ азотнокислого лантана или церия (порядок прибавления реактивов следует строго соблюдать), доливают до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и оставляют на 1 час в темном месте. Затем переносят окрашенный раствор в кювету с толщиной поглощающего слоя 10 мм и измеряют оптическую плотность при длине волны 610-620 нм. В качестве раствора сравнения используется холостая проба.

Массовую концентрацию фторид-ионов (мг/дм³) находят по градуировочному графику.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию фторид-ионов X (мг/дм³) рассчитывают по формуле:

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

где C - массовая концентрация фторид-ионов, найденная по градуировочному графику, мг/дм³;

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

V - объем пробы, взятый для анализа, см³.

Если проба была предварительно разбавлена или сконцентрирована, то при расчете учитывают соответствующий коэффициент.

При необходимости за результат измерений X_{cp} принимают 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:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot X_{\text{ср}} \quad (4)$$

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

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.

Таблица 3 - Значения предела повторяемости при вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Питьевая вода		
От 0,1 до 0,75 включ.	17	25
Св. 0,75 до 5 включ.	14	20
Поверхностные, подземные пресные и сточные воды		
От 0,1 до 0,75 включ.	31	45
Св. 0,75 до 5 включ.	25	34

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.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm U$, мг/дм³,

где X – результат измерений массовой концентрации фторид-ионов, установленный по п.10, мг/дм³;

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

$$U = 0,01 \cdot U_{\text{отн.}} \cdot X \quad (5)$$

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

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm U_n$, мг/дм³, $P=0,95$, 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.

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 σ_R - стандартное отклонение (СКО) воспроизводимости, приведенное в бюджете неопределенности;

$\sigma_{I(ТОЕ)}$ - стандартное отклонение (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_* с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле

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

где X'_{cp} – результат анализа массовой концентрации фторид-ионов в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4).

X_{cp} – результат анализа массовой концентрации фторид-ионов в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4).

Норматив контроля K_d рассчитывают по формуле:

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

где $U_{\alpha, X}$ и $U_{\alpha, X'}$ – показатели точности результатов измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации фторид-ионов 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 фторид-ионов в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4);

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 0,01 \cdot U_{\text{н}} \cdot C, \quad (10)$$

где $U_{\text{н}}$ - 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:

$$K_{\text{н}} \leq K \quad (11)$$

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:

$$U_{\text{н}} = 0,84 \cdot U(X) \quad (12)$$

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 ³ , %	
		От 0,1 до 0,75 мг/дм ³	Св. 0,75 до 5 мг/дм ³
Приготовление градуировочных растворов, u_1 , %	В	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2 , %	В	2,1	2,1
Подготовка проб к анализу, u_3 , %	В	2,7	2,3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости ⁴ , $u_r(\sigma_r)$, %	А	11(6)*	9(5)*
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности ⁴ , $u_{I(POE)}(\sigma_{I(POE)})$, %	А	13(7,5)*	10(6)*
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_R(\sigma_R)$, %	А	16(9)*	12(7)*
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c , %		16(9)*	12(7)*
Расширенная относительная неопределенность, $(U_{отн.})$ при $k = 2$, %		32(18)*	24(14)*
П р и м е ч а н и я. 1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений. 2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.			

*Значения в скобках представлены для питьевой воды.

³ Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$.

⁴ 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
ТЕХНОГЕНННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений —

№ 004/01.00301-2010/2012

Методика измерений массовой концентрации фторид-ионов в питьевых, поверхностных, подземных, пресных и сточных водах фотометрическим методом с лантан (перий) ализаринкомплексом.

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

разработанная ФБУ «ФЦАО» 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1 и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:3:4.179-2002 «Методика измерений массовой концентрации фторид-ионов в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с лантан (перий) ализаринкомплексом», 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.

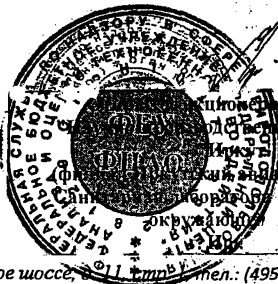
В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

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. 11, стр. 1. тел.: (495) 943-29-44, www.fcab.ru

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 004/01.00301-2010/2012 об аттестации
методики измерений массовой концентрации фторид-ионов в питьевых, поверхностных,
подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с лантан (церий)
ализаринкомплексом
на 2 листах

1 Показатели точности измерений¹ приведены в таблице 1

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм ³	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c , %	Расширенная относительная неопределенность ² , U при коэффициенте охвата $k = 2$, %
Питьевая вода		
От 0,1 до 0,75 включ.	9	18
Св. 0,75 до 5 включ.	7	14
Поверхностные, подземные пресные и сточные воды		
От 0,1 до 0,75 включ.	16	32
Св. 0,75 до 5 включ.	12	24

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации фторид-ионов

Т а б л и ц а 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации фторид-ионов

Источник неопределенности	Оцен-ка типа	Стандартная относительная неопределенность, %	
		0,1 до 0,75 мг/дм ³	Св. 0,75 до 5 мг/дм ³
Приготовление градуировочных растворов, u_1 , %	B	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2 , %	B	2,1	2,1
Подготовка проб к анализу, u_3 , %	B	2,7	2,3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости ³ , u_r , %	A	11(6)*	9(5)*
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, $u_{I(пов)}$, %	A	13(7,5)*	10(6)*
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R , %	A	16(9)*	12(7)*
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c , %		16(9)*	12(7)*
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при $k = 2$, %		32(18)*	24(14)*
Примечания:			
1 Оценка (неопределенности) типа A получена путем статистического анализа ряда наблюдений.			
2 Оценка (неопределенности) типа B получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.			

*Значения в скобках представлены для питьевой воды.

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

² Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$.

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

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 004/01.00301-2010/2012 об аттестации
методики измерений массовой концентрации фторид-ионов в питьевых, поверхностных,
подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с лантан (перий)
ализарянкомплексом
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 $P = 0,95, \%$	
		0,1 до 0,75 мг/дм ³	Св. 0,75 до 5 мг/дм ³
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r	
		31(17)*	25(14)*
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R^4	
		45(25)*	34(20)*

*Значения в скобках представлены для питьевой воды.

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



Т.Н. Попова

⁴ 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.