

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

**УТВЕРЖДАЮ**

**И.о. директора ФГУ «Федеральный  
центр анализа и оценки техногенного  
воздействия»**

  
\_\_\_\_\_ **И.А. Калинин**

**“23” *марта* 2011 г.**

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД**

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ  
КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ МЕДИ В ПИТЬЕВЫХ,  
ПОВЕРХНОСТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ  
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С  
ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ СВИНЦА**

**ИНД Ф 14.1:2:4.48-96**


**Методика допущена для целей государственного  
экологического контроля**

**МОСКВА 1996 г.  
(издание 2011 г.)**

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

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

Главный инженер ФБУ «ФЦАО», к.х.н.

 В.С. Талисманов

**Разработчик:**

«Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»)

Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я № 86

Телефон: (495) 943-29-44

Телефон/факс: (495) 781-64-95; факс: (495) 781-64-96

E-mail: [info@fcao.ru](mailto:info@fcao.ru), [www.fcao.ru](http://www.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 меди в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца.

Диапазон измерений от 0,001 до 1,0 мг/дм<sup>3</sup>.

Если массовая концентрация ионов меди в анализируемой пробе превышает 0,06 мг/дм<sup>3</sup>, необходимо разбавлять пробу таким образом, чтобы массовая концентрация ионов меди соответствовала регламентированному диапазону.

Если массовая концентрация ионов меди в анализируемой пробе ниже 0,002 мг/дм<sup>3</sup>, пробу необходимо концентрировать путем упаривания.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием комплексных цианидов, органических веществ и висмута в концентрации, превышающей 0,03 мг/дм<sup>3</sup>, 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,	Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u$ , %	Расширенная относительная неопределенность <sup>2</sup> , $U$ при коэффициенте охвата $k = 2$ , %
От 0,001 до 0,005 включ.	24	48
Св. 0,005 до 0,01 включ.	15	30
Св. 0,01 до 1 включ.	10	20

<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 измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке качества проведения испытаний в лаборатории;
- оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

### **3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ**

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

Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны  $\lambda = 430$  нм.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 5 мм.

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

Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83.

Изделия с пористыми пластинами для фильтрования растворов и очистки газов:

пластинки пористые фильтрующие ПОР;

тигли фильтрующие ТФ.

Или фильтры Шотта по ГОСТ 25336-82.

Сушильный шкаф электрический.

Баня песчаная по ТУ 46-775-77.

Государственные стандартные образцы (ГСО) состава раствора ионов меди с массовой концентрацией 1 мг/дм<sup>3</sup>. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации не более 1% при  $P=0,95$ .

#### **3.2 Посуда**

Колбы мерные 2-100 (500, 1000)-2 по ГОСТ 1770-74.

Колбы конические Кн-1-250-14/23 ТС по ГОСТ 25336-82.

Пипетки с делениями 0,1 см 4(5)-2-1(2); 6(7)-1-5(10) по ГОСТ 29227-91.

Пипетки без делений с 1 отметкой 100, 50 см<sup>3</sup> по ГОСТ 29169-91.

Стаканы Н-1-150 ТСХ, ГОСТ 25336-82.

Воронки делительные вместимостью 200, 500 см<sup>3</sup>, ГОСТ 25336-82.

Цилиндры вместимостью 10, 20, 30, 1000 см<sup>3</sup>, ГОСТ 1770-74.

Бутыли из стекла или полиэтилена с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500 см<sup>3</sup> для отбора и хранения проб.

#### **П р и м е ч а н и я.**

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**

Вода бидистиллированная по ТУ 6-09-2502-77.

Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.

Натрия N, N - диэтилдитиокарбамат 3-х водный по ГОСТ 8864-71.

Медь сернокислая 5-ти водная по ГОСТ 4165-78.

Кислота серная по ГОСТ 4204-77.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461-77.

Углерод четыреххлористый (тетрахлорид углерода) по ГОСТ 20288-74.

Свинец уксуснокислый 3-х водный по ГОСТ 1027-67.

Гипохлорит кальция по ГОСТ 25263-82

или гипохлорит натрия по ГОСТ 11086.

#### **П р и м е ч а н и я.**

1 Все реактивы, используемые для измерений, 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 ионов меди основан на взаимодействии раствора диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода с ионами меди в кислой среде ( $\text{pH}=1,0-1,5$ ) с образованием диэтилдитиокарбамата меди, окрашенного в желто-коричневый цвет. Оптическую плотность раствора измеряют при  $\lambda=430$  нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 5 мм.

#### **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 фотоколориметра и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

## 7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

- температура окружающего воздуха  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ ;
- атмосферное давление  $(84,0-106,7)$  кПа  $(630-800)$  мм рт.ст.);
- относительная влажность не более 80% при  $t=25^\circ\text{C}$ ;
- 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 воды

**8.1.1** Отбор проб питьевых вод производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51593-2000 "Вода питьевая. Отбор проб".

Отбор проб поверхностных и сточных вод производится 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** Всю посуду, применяемую в процессе измерений и для отбора проб, необходимо мыть разбавленной 1:1 азотной кислотой.

**8.1.3** Пробы воды отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее  $500\text{ см}^3$ .

**8.1.4** Пробы анализируют в день отбора или консервируют следующим образом: к пробе добавляют  $5\text{ см}^3$  концентрированной азотной кислоты на  $1\text{ дм}^3$  пробы или  $5\text{ см}^3$  соляной кислоты (1:1) на  $1\text{ дм}^3$ . Пробы, содержащие цианиды, не следует консервировать.

**8.1.5** При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в которой указывается:

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

## **8.2 Подготовка прибора к работе**

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

## **8.3 Приготовление растворов**

### **8.3.1 Приготовление раствора серной кислоты (1:1).**

Смешивают равные объемы концентрированной серной кислоты и бидистиллированной воды, осторожно приливая кислоту к воде.

Срок хранения 6 месяцев.

### **8.3.2 Приготовление раствора серной кислоты (1:3).**

1 объём концентрированной серной кислоты добавляют при перемешивании к 3 объемам бидистиллированной воды.

Срок хранения 6 месяцев.

### **8.3.3 Приготовление раствора гипохлорита натрия.**

30 г хлорной извести или гипохлорита натрия растворяют в 1 дм<sup>3</sup> бидистиллированной воды, 1 см<sup>3</sup> раствора должен содержать около 2,5 мг "активного хлора". Срок хранения 10 суток.

### **8.3.4 Приготовление раствора соляной кислоты.**

В мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> наливают 300 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды, приливают 495 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты, перемешивают и доводят бидистиллированной водой до метки, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

### **8.3.5 Приготовление раствора соляной кислоты (1:1).**

Смешивают равные объемы концентрированной соляной кислоты и бидистиллированной воды, осторожно приливая кислоту к воде.

Срок хранения 6 месяцев.



**8.3.6 Приготовление раствора азотной кислоты (1:1).**

Смешивают равные объемы концентрированной азотной кислоты и бидистиллированной воды, осторожно приливая кислоту к воде..

Срок хранения 6 месяцев.

**8.3.7 Приготовление раствора диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода.**

В делительную воронку вместимостью 500 см<sup>3</sup> помещают 50-100 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды, прибавляют 0,1 г ацетата свинца, перемешивают до его растворения и вводят раствор 0,1 г диэтилдитиокарбамата натрия, растворенного в небольшом количестве бидистиллята. Образуется белый осадок диэтилдитиокарбамата свинца.

Приливают 250 см<sup>3</sup> тетрахлорида углерода и взбалтывают, осадок растворяется в тетрахлориде углерода. Водный слой отбрасывают, органический слой фильтруют через сухой бумажный фильтр, собирая его в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>. Разбавив полученный раствор тетрахлоридом углерода до метки, переносят в склянку из темного стекла.

Срок хранения 3 месяца.

**8.3.8 Приготовление основного градуировочного раствора ионов меди из ГСО<sup>3</sup> с массовой концентрацией 0,1 мг/см<sup>3</sup>.**

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. 1 см<sup>3</sup> раствора должен содержать 0,1 мг меди.

Срок хранения 1 месяц.

**8.3.9 Приготовление рабочего градуировочного раствора ионов меди с массовой концентрацией 0,001 мг/см<sup>3</sup>.**

10 см<sup>3</sup> основного раствора, приготовленного из ГСО, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и разбавляют до метки дистиллированной водой. 1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,001 мг меди.

Раствор готовят в день проведения измерений, хранению не подлежит.

---

<sup>3</sup> Приготовление градуировочных растворов из меди сернистой приведено в Приложении Б.

#### 8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки определяемого компонента в концентрации 0,002-0,06 мг/дм<sup>3</sup>. Условия измерений, процедура выполнения измерений должны соответствовать п.п. 7, 9.

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

Неопределенность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5%.

**Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки**

Номер образца	Массовая концентрация ионов меди в градуировочных растворах, мг/дм <sup>3</sup>	Аликвотная часть рабочего раствора, с концентрацией 0,001 мг/см <sup>3</sup> , помещаемого в мерную колбу на 100 см <sup>3</sup> , (см <sup>3</sup> )
1	0,000	0,0
2	0,002	0,2
3	0,005	0,5
4	0,010	1,0
5	0,020	2,0
6	0,030	3,0
7	0,040	4,0
8	0,050	5,0
9	0,060	6,0

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>.

### 8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного 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 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 меди в образце для градуировки;

$C$  – аттестованное значение массовой концентрации меди;

$u_{I(ТОЕ)}$  – 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** Комплексные цианиды разрушают выпариванием пробы в вытяжном шкафу после добавления к ней 0,5 см<sup>3</sup> разбавленной (1:1) серной кислоты и 5 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты. К остатку после выпаривания добавляют 1 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Полученный остаток растворяют в бидистиллированной воде, при необходимости, подогревая смесь и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель. Такая пробоподготовка служит также для исключения мешающего влияния небольших количеств органических веществ.

**9.1.2** Пробы с высоким содержанием органических веществ, мешающих реакции, необходимо минерализовать выпариванием с азотной и серной кислотами. К отмеренному объему пробы приливают 1-2 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, 3-5 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты, выпаривают в вытяжном шкафу до появления белого дыма серной кислоты. Если полученный раствор будет непрозрачным и окрашенным, прибавляют еще 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты и вновь выпаривают до появления паров серной кислоты. Операцию повторяют до тех пор, пока раствор не станет прозрачным и бесцветным. Раствор выпаривают досуха. Затем поступают так, как указано в п.9.1.

**9.1.3** Комплексные цианиды можно также разрушить гипохлоритом. К пробе объемом 200 см<sup>3</sup> прибавляют 20 см<sup>3</sup> раствора гипохлорита (п. 8.3.3), дают постоять 5 минут, затем прибавляют 5 см<sup>3</sup> разбавленной (1:3) серной кислоты, раствор кипятят 20 минут и охлаждают.

**9.1.4** При содержании висмута выше 0,03 мг/дм<sup>3</sup> полученный раствор диэтилдитиокарбамата в четыреххлористом углероде взбалтывают в течение 0,5 минут с 25 см<sup>3</sup> 5-6 н раствора соляной кислоты. Соединение висмута разрушается, висмут переходит в водный раствор, а соединение меди остается в органическом растворителе.

## 9.2 Ход анализа

В делительную воронку вместимостью 200 см<sup>3</sup> помещают такой объем предварительно подготовленной пробы (см. п.п.9.1-9.1.4), чтобы в нем содержалось от 0,2 до 6 мкг меди<sup>4</sup>.

Пробу разбавляют до 100 см<sup>3</sup>, приливают 5 капель разбавленной 1:1 соляной кислоты и вводят из бюретки точно 4 см<sup>3</sup> раствора диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода. Смесь энергично встряхивают 2 минуты. После разделения слоев сливают органический слой в кювету, снабженную крышкой, и как можно быстрее определяют оптическую плотность при  $\lambda = 430$  нм по отношению к тетрахлориду углерода.

---

<sup>4</sup> Если анализируемая проба воды не содержит ни цианидов, ни каких-либо еще веществ, образующих с медью комплексные соединения, то предварительную обработку можно не проводить, а взять для измерений пробу непосредственно в объеме, содержащем указанные количества меди.

Таким же образом анализируют холостую пробу. Величину оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности пробы. Содержание меди находят по градуировочному графику.

## 10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию меди  $X$  (мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{A \cdot 100}{V}, \quad (2)$$

где  $A$  - массовая концентрация ионов меди, найденная по градуировочному графику, мг/дм<sup>3</sup>;

100 - объем, до которого была разбавлена (сконцентрирована) проба, см<sup>3</sup>;

$V$  - объем, взятый для измерений, см<sup>3</sup>.

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:

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

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

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

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %
От 0,001 до 0,005 включ.	45
Св. 0,005 до 0,01 включ.	28
Св. 0,01 до 1 включ.	20

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

## 11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:  $X \pm 0,01 \cdot U \cdot X$ , мг/дм<sup>3</sup>,

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

$U$  – значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2).

Значение  $U$  приведено в таблице 1.

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:  $X \pm 0,01 \cdot U_{\text{г}} \cdot X$ , мг/дм<sup>3</sup>,  $P=0,95$ , при условии  $U_{\text{г}} < U$ , где  $U_{\text{г}}$  – значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата 2), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

### Примечание.

При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата измерений;
- способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

## 12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

### 12.1 Общие положения

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 проце-

дуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов измерений возлагают на лицо, ответственное за систему качества в лаборатории.

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

## 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 измерений массовой концентрации меди в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4).

$X_{cp}$  – результат измерений массовой концентрации меди в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4).

$C_d$  – величина добавки.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = 2 \sqrt{\sigma_{I(ТОЕ)_{X_{cp}}}^2 + \sigma_{I(ТОЕ)_{X_{cp}}}^2}, \quad (6)$$

где  $\sigma_{I(ТОЕ)_{X_{cp}}}^2, \sigma_{I(ТОЕ)_{X_{cp}}}^2$  – стандартные отклонения промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации меди в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно, мг/дм<sup>3</sup>.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_{\kappa} \leq K \quad (7)$$

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

## 12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры  $K_{\kappa}$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_{\kappa}$  рассчитывают по формуле

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

где  $C_{cp}$  – результат анализа массовой концентрации меди 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

$$K = 2\sigma_{I(ТОЕ)}, \quad (9)$$

где  $\sigma_{I(ТОЕ)}$  – стандартное отклонение промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации меди в образце для контроля, мг/дм<sup>3</sup>.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_{\kappa} \leq K \quad (10)$$

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.



### 13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В ДВУХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

**Таблица 4 - Значения предела воспроизводимости при вероятности  $P=0,95$**

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных ла- бораториях), R, %
От 0,001 до 0,005 включ.	50
Св. 0,005 до 0,01 включ.	34
Св. 0,01 до 1 включ.	22

При превышении предела воспроизводимости могут быть использо-  
ваны методы оценки приемлемости результатов измерений согласно раз-  
дела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### (информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оцен-ка ти-па	Стандартная относительная неопределенность <sup>5</sup> , %		
		(от 0,001 -0,005) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 0,005 - 0,01) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 0,01 - 1) мг/дм <sup>3</sup>
Приготовление градуировочных растворов, $u_1$ , %	В	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и бидистиллированной воды, $u_2$ , %	В	2,3	1,8	1,8
Подготовка проб к анализу, $u_3$ , %	В	2,2	1,5	1,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>6</sup> , $u_r(\sigma_r)$ , %	А	16	10	7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности <sup>6</sup> , $u_{I(ТОЕ)}(\sigma_{I(ТОЕ)})$ , %	А	17	11	7,5
Стандартное отклонение измерений полученных в условиях воспроизводимости, $u_R(\sigma_R)$ , %	А	18	12	8
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		24	15	10
Расширенная относительная неопределенность, ( $U_{отн.}$ ) при $k = 2$ , %		48	30	20
<b>П р и м е ч а н и я.</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>5</sup> Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

<sup>6</sup> Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Приготовление градуировочных растворов из меди или меди сернокислой

#### *Б.1 Приготовление основного градуировочного раствора*

0,200 г медной фольги или медной проволоки растворяют в 10 см<sup>3</sup> разбавленной (1:1) азотной кислоты. После растворения приливают 1 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. Объем раствора доводят при 20°C до 1 дм<sup>3</sup>.

1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,200 мг меди.

Или: 0,393 г сернокислой меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) растворяют в мерной колбе, вместимостью 0,5 дм<sup>3</sup> в небольшом количестве воды, подкисленной 1 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:5), и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. 1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,200 мг меди.

Раствор годен в течение 3 месяцев.

#### *Б.2 Приготовление рабочего градуировочного раствора (1).*

250 см<sup>3</sup> основного раствора разбавляют до объема 1 дм<sup>3</sup>. Применяют всегда свежеприготовленный раствор.

1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,05 мг меди.

#### *Б.3 Приготовление рабочего градуировочного раствора (2).*

20,0 см<sup>3</sup> рабочего раствора (1) разбавляют до 1 дм<sup>3</sup>. Применяют всегда свежеприготовленный раствор.

1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,001 мг меди.



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

№ 007/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации ионов меди в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца,

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

разработанная ФБУ «ФЦАО» 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1  
и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2.4.48-96 «Методика измерений массовой  
концентрации ионов меди в питьевых, поверхностных и сточных водах  
фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца», 2011 г., на 20  
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.

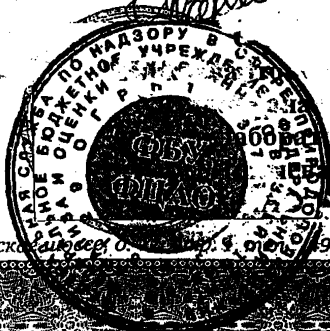
В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 листах.

И.о. директора ФБУ «ФЦАО»

С.А. Хахалин

Дата выдачи: 15.03.2011 г.



125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1. Тел.: 848-8088, 808-7817, ф. 808-7818. E-mail: fcae@rosnadzor.ru

## ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 007/01.00301-2010/2011 об аттестации  
методики измерений массовой концентрации ионов меди в питьевых,  
поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с  
диэтилдитиокарбаматом свинца  
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, $u$ , %	Расширенная относительная неопределенность <sup>2</sup> , $U$ при коэффициенте охвата $k = 2$ , %
От 0,001 до 0,005 включ.	24	48
Св. 0,005 до 0,01 включ.	15	30
Св. 0,01 до 1 включ.	10	20

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации ионов меди

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации ионов меди

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		(от 0,001 - 0,005) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 0,005 - 0,01) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 0,01 - 1) мг/дм <sup>3</sup>
Приготовление градуировочных растворов, $u_1$ , %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и би destилированной воды, $u_2$ , %	B	2,3	1,8	1,8
Подготовка проб к анализу, $u_3$ , %	B	2,2	1,5	1,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>3</sup> , $u_r$ ( $\sigma_r$ ), %	A	16	10	7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности <sup>3</sup> , $u_{(пов)}$ ( $\sigma_{(пов)}$ ), %	A	17	11	7,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_R$ ( $\sigma_R$ ), %	A	18	12	8
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		24	15	10
Расширенная относительная неопределенность, ( $U_{\text{рас}}$ ) при $k = 2$ , %		48	30	20
<b>Примечания.</b>				
1 Оценка (неопределенности) типа A получена путем статистического анализа ряда наблюдений.				
2 Оценка (неопределенности) типа B 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 промежуточной прецизионности.

## ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 007/01.00301-2010/2011 об аттестации  
методики измерений массовой концентрации ионов меди в питьевых,  
поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с  
диэтилдитиокарбаматом свинца  
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 0,001 - 0,005) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 0,005 - 0,01) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 0,01 - 1) мг/дм <sup>3</sup>
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	$r$		
		45	28	20
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	$R^4$		
		50	34	22

Эксперт в области аттестации  
методик (методов измерений)  
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.