

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФБУ «Федеральный центр

**анализа и оценки техногенного
воздействия»**



В.И.Цуканов

2012 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ
КОНЦЕНТРАЦИИ ТЕТРАЭТИЛСВИНЦА
В ПРИРОДНЫХ (В ТОМ ЧИСЛЕ МОРСКИХ)
И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ
МЕТОДОМ С СУЛЬФАРСАЗЕНОМ**

ПНД Ф 14.1:2.193-2003

(ФР.1.31.2007.03802)

**Методика допущена для целей государственного
экологического контроля**

МОСКВА 2003 г.

(Издание 2012 г.)

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

Заместитель директора



С.А. Хахалин

Федеральное бюджетное учреждение «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»)
Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я № 86
Телефон/факс: (495) 781-64-95, телефон: (495) 943-29-44
E-mail: info@fcao.ru, www.fcao.ru.

Разработчик:

Филиал ФБУ «ЦИАТИ по ДФО» - ЦИАТИ по Приморскому краю
Адрес: 690091, г. Владивосток, Океанский пр., д. 13-А
Телефон: (4232) 40-12-45; факс: (4232) 22-95-78

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации тетраэтилсвинца (ТЭС) в природных (в том числе морских) и сточных водах фотометрическим методом с сульфарсазеном.

Диапазон измеряемых концентраций от 0,004 до 0,04 мг/дм³.

Если массовая концентрация тетраэтилсвинца в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация соответствовала регламентированному диапазону. Процедура разбавления не должна оказывать влияния на метрологические характеристики методики.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель точности ¹ (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta$, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %
От 0,004 до 0,01 вкл.	50	18	25
Св. 0,01 до 0,04 вкл.	40	14	20

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

¹ Соответствует расширенной стандартной неопределенности при коэффициенте охвата $k = 2$

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ И СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы и стандартные образцы.

3.1 Средства измерений

- Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны 510 нм
- Кюветы с толщиной поглощающего слоя 20 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
- Гири. Общие технические условия по ГОСТ 7328-2001
- Колбы мерные вместимостью 100, 250, 500 см³ по ГОСТ 1770-74
- Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 0,5, 1, 2, 5, 10 см³ по ГОСТ 29227-91
- Цилиндры (мензурки) вместимостью 25, 100, 500, 1000 см³ по ГОСТ 1770-74
- Бюретка вместимостью 5 см³ по ГОСТ 29252-91
- Пробирки мерные вместимостью 10 см³ по ГОСТ 1770-74

3.2 Вспомогательное оборудование

- Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83
- Печь муфельная с температурой нагрева до 600 °С
- Колбы конические Кн -1-200 (500) по ГОСТ 25336-82
- Стаканы химические по ГОСТ 25336-82
- Бюксы по ГОСТ 25336-82
- Воронки делительные по ГОСТ 25336-82

- Воронки конусообразные диаметром 35, 56 мм по ГОСТ 25336-82
- Чашки выпарительные фарфоровые вместимостью 250 см³ по ГОСТ 29225-91
- Эксикатор по ГОСТ 25336-82
- Бутыли или склянки для хранения растворов и отбора проб
- Бидистиллятор или аппарат для перегонки воды

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

- Сульфарсазен по ТУ 6-09-4681-83
- Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236-77
- Кислота соляная по ГОСТ 3118-77
- Кислота соляная, стандарт-титр по ТУ 6-09-2540-72
- Кислота азотная по ГОСТ 4461-77
- Кислота серная по ГОСТ 4204-77
- Кислота уксусная по ГОСТ 61-75
- Кислота аскорбиновая по ТУ 42-26-68-89
- Натрий хлористый по ГОСТ 4233-77
- Натрий тетраборнокислый, 10-водный по ГОСТ 4199-76
- Натрий сернокислый по ГОСТ 4166-76
- Аммиак водный конц. по ГОСТ 3760-79
- Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117-78
- Йод по ГОСТ 4159-79
- Петролейный эфир (температура кипения 40-70 °С, плотность 1,59 г/см³)

- Хлороформ по ГОСТ 20015-88
- Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74
- Метилловый красный, индикатор ТУ 6-09-4070-75
- Дитизон ТУ 6-09-07-1684-89
- Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300-87
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72
- Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181-89
- Фильтры «белая» и «синяя» лента по ТУ 6-09-1678-95
- ГСО с аттестованным содержанием ионов свинца и с погрешностью не более 1% при $P=0,95$.

Примечания

- 1 Все реактивы должны иметь квалификацию х.ч. или ч.д.а.
- 2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Метод определения массовой концентрации тетраэтилсвинца основан на том, что при нагревании в присутствии йода происходит его разрушение с образованием свободных ионов свинца, которые образуют с сульфарсазеном при $pH=7,0-9,0$ окрашенное в желто-оранжевый цвет соединение. Максимум поглощения при длине волны $\lambda = 510$ 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

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и уложившегося в нормативы контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

7 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха (20 ± 5) °С;

атмосферное давление (84-106) кПа;

влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С;

напряжение в сети (220 ± 22) В.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовка прибора, приготовление 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 вспомогательных растворов

8.2.1 Вода бидистиллированная

Дважды перегоняют воду в приборе из стекла, не содержащего свинца, проверяют на чистоту и дополнительно очищают дитизоном следующим образом.

В делительную воронку вместимостью 500 см³ наливают 300 см³ перегнанной воды, 10-20 см³ 0,001% раствора дитизона в четыреххлористом углероде (по п.8.3.2) и встряхивают в течение 2-х минут. Экстракцию повторяют до тех пор, пока зеленый цвет дитизинового раствора не перестанет изменяться. Затем в очищенную воду добавляют 10 см³ четыреххлористого углерода и встряхивают для очистки воды от следов дитизона.

Для приготовления всех реактивов и проведения анализа используют эту воду. Очищенную бидистиллированную воду не хранят, используют свежеприготовленной.

8.2.2 Очистка дитизона

1,0 г сухого препарата, взвешенного в бюксе или стаканчике, растворяют в 100 см³ хлороформа и помещают в делительную воронку вместимостью 500 см³. Добавляют 10 см³ 3 % раствора аскорбиновой кислоты и 100 см³ водного раствора аммиака (1:100). Смесь встряхивают в течение 2 минут, затем дают отстояться для разделения слоев. Дитизон переходит в водный слой и окрашивает его в красновато-оранжевый цвет. Нижний хлороформенный слой сливают в другую делительную воронку. При этом необходимо следить за тем, чтобы в оранжевом водном аммиачном растворе не осталось капель хлороформа. Водный аммиачный раствор сливают в отдельную колбу. К хлороформенному слою приливают новую порцию 3 % раствора аскорбиновой кислоты и водного раствора аммиака (1:100) и вновь встряхивают в

течение 2 минут. Операцию извлечения дитизона повторяют до тех пор, пока новые порции водно-аммиачного раствора не окрасятся в желтый цвет (5-6 извлечений).

Собранные аммиачные экстракты, содержащие дитизон, помещают в делительную воронку вместимостью 1 дм³ и осторожно при перемешивании нейтрализуют раствором соляной кислоты (1:1), пока дитизон не выпадет в виде темных хлопьев, а цвет раствора из оранжевого не перейдет в бледно-зеленый.

Полученный дитизон фильтруют через бумажный фильтр «белая лента», осадок на фильтре 2-3 раза промывают 1% раствором аскорбиновой кислоты, собирая осадок струей в нижнюю часть фильтра, затем высушивают на воздухе. Сухой дитизон имеет мелкокристаллическую структуру и легко отделяется от фильтра.

Сухой очищенный дитизон хранят в бюксе с притертой пробкой в темном месте. Срок хранения 1 год. Все работы с дитизоном проводят в вытяжном шкафу.

8.3 Приготовление растворов

8.3.1 Приготовление раствора дитизона с массовой долей 0,01 %

Навеску 0,01 г воздушно-сухого очищенного дитизона помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в небольшом количестве четыреххлористого углерода и доводят до метки четыреххлористым углеродом.

Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Срок хранения 1 месяц при температуре 4 °С.

8.3.2 Приготовление раствора дитизона с массовой долей 0,001 %

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 5 см³ 0,01% раствора дитизона (п.8.3.1) и доводят до метки четыреххлористым углеродом. Раствор готовят в день применения.

8.3.3 Приготовление очищенного водного раствора аммиака (1:1)

Аммиак очищают изопиестической дистилляцией: очищенную дистиллированную воду насыщают концентрированным аммиаком в плотно закрытом эксикаторе. Для этого наливают 500 см³ концентрированного аммиака на дно эксикатора, на вкладыш эксикатора ставят выпарительную чашку с 250 см³ очищенной воды. Эксикатор закрывают на 2 суток, полученный в чашке очищенный аммиак будет разбавлен приблизительно 1:1 (или приблизительно 17 %). Аммиак проверяют на чистоту дитизоном. Для этого берут 100 см³ очищенной воды, в нее добавляют 1 см³ очищенного аммиака, 0,5 см³ 0,001 % раствора дитизона в четыреххлористом углероде и экстрагируют. Дитизон должен иметь бледно-зеленый или желтый, но не розовый цвет.

8.3.4 Приготовление водного раствора аммиака (1:100)

В 100 см³ бидистиллированной воды вносят 1 см³ очищенного аммиака (1:1) и хорошо перемешивают.

Используют свежеприготовленный раствор.

8.3.5 Приготовление раствора аскорбиновой кислоты с массовой долей 3 %

Навеску 3 г аскорбиновой кислоты растворяют в 97 см³ бидистиллированной воды. Используют свежеприготовленный раствор.

8.3.6 Приготовление раствора аскорбиновой кислоты с массовой долей 1 %

Получают разбавлением 3% раствора аскорбиновой кислоты в три раза. Используют свежеприготовленный раствор.

8.3.7 Приготовление раствора уксусной кислоты с массовой долей 2 %

В мерную колбу вместимостью 100 см³ наливают 50 см³ бидистиллированной воды, добавляют 1,9 см³ ледяной уксусной кислоты и доводят до метки бидистиллированной водой.

Срок хранения один месяц.

8.3.8 Приготовление спиртового раствора метилового красного

Навеску 0,2 г метилового красного помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки 60 % этиловым спиртом.

Раствор хранят до внешних изменений в склянке из темного стекла.

8.3.9 Приготовление раствора аммония уксуснокислого с массовой долей 3 %

Навеску 3 г аммония уксуснокислого помещают в коническую колбу и растворяют в 97 см³ бидистиллированной воды. Раствор должен иметь нейтральную или слабокислую среду (по метиловому красному), в противном случае его нейтрализуют добавлением по каплям 2 % раствора уксусной кислоты. Срок хранения раствора 3 месяца.

8.3.10 Приготовление раствора йода с массовой долей 5 %

Навеску 5 г кристаллического йода помещают в коническую колбу и растворяют в 95 см³ петролейного эфира.

Срок хранения 2 месяца.

8.3.11 Приготовление 0,1 н раствора натрия тетраборнокислого

Навеску 19,07 г натрия тетраборнокислого помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в небольшом количестве свежeproкипяченной и охлажденной бидистиллированной воды и доводят до метки такой же водой.

8.3.12 Приготовление раствора сульфарсазена

Навеску 0,05 г сульфарсазена помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки 0,1 н раствором натрия тетраборнокислого.

Раствор устойчив в течение двух недель.

8.3.13 Приготовление раствора соляной кислоты (1:1)

Раствор получают путем разбавления концентрированной соляной кислоты (плотность $1,19 \text{ г/см}^3$) бидистиллированной водой в соотношении 1:1. Кислоту осторожно приливают к воде. Затем кислоту перегоняют в стеклянном перегонном аппарате.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 6 месяцев.

8.3.14 Приготовление 0,1 н раствора соляной кислоты

$16,3 \text{ см}^3$ перегнанной соляной кислоты (1:1) по п.8.3.13 вносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 , доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Раствор можно приготовить из стандарт-титра.

8.3.15 Приготовление раствора соляной кислоты (1:20)

Раствор готовят путем добавления к 20 частям бидистиллированной воды 1 части концентрированной соляной кислоты. Раствор тщательно перемешивают.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 6 месяцев.

8.3.16 Приготовление основного градуировочного раствора

В качестве основного градуировочного раствора с массовой концентрацией $1,00 \text{ мг/см}^3$ используют ГСО состава свинца или готовят градуировочный раствор из соли.

Навеску $1,0240 \text{ г}$ свинца азотнокислого переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 , растворяют в 3 % растворе аммония уксуснокислого и доводят до метки этим же раствором. Концентрация в 1 см^3 полученного раствора соответствует 1 мг тетраэтилсвинца.

Срок хранения 1 год.

8.3.17 Приготовление рабочего градуировочного раствора

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 помещают 10 см^3 основного градуировочного раствора азотнокислого свинца и доводят бидистиллированной водой до метки. Концентрация в 1 см^3 полученного раствора содержится $0,01 \text{ мг}$ тетраэтилсвинца. Применяют свежеприготовленный раствор.

8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика готовят образцы для градуировки с массовой концентрацией тетраэтилсвинца 0,004 - 0,04 мг/дм³. Условия анализа должны соответствовать п.7.

Градуировочные растворы готовят в мерных пробирках вместимостью 10 см³. 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 образ-ца	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,01 мг/см ³ , помещаемая в мерную пробирку вместимостью 10 см ³ , (см ³)	Масса ТЭС в 10 см ³ градуировочного раствора, что соответствует содержанию ТЭС в 500 см ³ пробы, мг	Массовая концентрация ТЭС в градуировочных растворах, мг/дм ³
1	0,0	0,0	0,0
2	0,2	0,002	0,004
3	0,4	0,004	0,008
4	0,6	0,006	0,012
5	0,8	0,008	0,016
6	1,0	0,010	0,02
7	1,5	0,015	0,03
8	2,0	0,020	0,04

В пробирки добавляют 0,2 см³ 0,1 н раствора соляной кислоты, разбавляют до 9,5 см³ 0,1 н раствором натрия тетраборнокислого, приливают 0,5 см³ раствора сульфарсазена (по п.8.3.12). Через 10 мин измеряют оптическую плотность при длине волны 510 нм.

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.

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже 1 раза в квартал или при смене партии реактивов, после ремонта и поверки прибора. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении следующего условия:

$$|X - C| < 0,01 \cdot C \cdot 1,96 \sigma_{R_x} \quad (1)$$

где X - результат контрольного измерения содержания ТЭС в образце для градуировки, мг/дм³;

C - аттестованное значение массовой концентрации ТЭС в образце для градуировки, мг/дм³;

σ_{R_x} - среднее квадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание - Допустимо среднее квадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_x} = 0,84 \sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в Таблице 1.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины ее нестабильности с использованием других образцов, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый график.

8.6 Отбор и хранение проб

8.6.1 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».

8.6.2 Бутыли для отбора и хранения проб обезжиривают раствором СМС, промывают водопроводной водой, обрабатывают хромовой смесью, тщательно промывают водопроводной водой, затем 3-4 раза дистиллированной водой.

8.6.3 Пробы воды отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутылки, подготовленные по п.8.6.2 и предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 1000 см³. Пробы анализируют не позднее, чем через 2 часа после отбора или консервируют, прибавляя 3 см³ концентрированной азотной кислоты или 3 см³ ледяной уксусной кислоты на 1 дм³ пробы. Консервированная проба может храниться в течение месяца при температуре 4 °С.

8.6.4 Проба воды не должна подвергаться воздействию прямого солнечного света. Для доставки в лабораторию сосуды с пробами упаковывают в тару, обеспечивающую сохранность и предохраняющую от резких перепадов температуры.

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

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

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

В делительную воронку помещают 500 см³ (или меньший объем, доведенный до 500 см³) анализируемой пробы, прибавляют около 30 г хлористого натрия, 30 см³ петролейного эфира, сильно встряхивают в течение 5 минут и дают жидкости расслоиться. Через 20 минут отделяют слой петролейного эфира, а водный слой вторично взбалтывают с такой же порцией петролейного эфира. Эфирные вытяжки соединяют, фильтруют через очищенный соляной кислотой (1:20) и промытый дистиллированной водой бумажный фильтр «синяя лента» и промывают последний эфиром. Если образуется стойкая эмульсия, объединенный экстракт высушивают добавлением безводного натрия сернокислого для того, чтобы избавиться от воды, попавшей с эмульсией.

Затем раствор ТЭС в петролейном эфире переносят в фарфоровую чашку, прибавляют 4 см³ 5 % раствора йода в петролейном эфире и выпаривают растворитель на водяной бане. Охлаждают, приливают к остатку в чашке 1 см³ концентрированной серной кислоты, переносят чашку на электрическую плитку и выпаривают содержимое чашки до суха. (Плитка с закрытой спиралью и температурой не выше 500 °С).

Помещают чашку в муфельную печь и прокаливают при температуре 500–600 °С до сгорания всех углистых частиц. Охлаждают, растворяют остаток в 2 см³ 3 % раствора уксуснокислого аммония, количественно переносят полученный раствор в градуированную пробирку емкостью 10 см³, фильтруют через маленький бумажный фильтр «синяя лента». Промывают чашку и фильтр 0,1 н раствором тетрабората

натрия, присоединяя промывные воды к раствору в пробирке. Приливают $0,2 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ н}$ раствора соляной кислоты, доводят объем жидкости до $9,5 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ н}$ раствором натрия тетраборнокислого и приливают $0,5 \text{ см}^3$ раствора сульфарсена.

Проводят «холостой» опыт с тем же объемом бидистиллированной воды, что и проба через весь ход анализа.

Через 10 минут измеряют оптическую плотность полученного окрашенного раствора в кювете с толщиной оптического слоя 20 мм при длине волны $\lambda=510 \text{ нм}$ на фоне «холостой пробы».

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию ТЭС (X , мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 500}{V}, \text{ мг/дм}^3, \quad (2)$$

где: C – содержание ТЭС, найденное по градуировочному графику, мг/дм^3 ;

V – объем пробы, взятой для анализа, см^3 .

500 – объем, до которого доводится проба, см^3 .

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

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (3)$$

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.

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

Таблица 3 – Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности $P=0,95$

Диапазоны измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,004 до 0,01 вкл.	50	70
Св. 0,01 до 0,04 вкл.	39	56

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

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

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений массовой концентрации ТЭС (X , мг/дм³) в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, $P=0,95$,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X$. Значение δ приведено в таблице 1.

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta$, $P=0,95$, при условии $\Delta_r < \Delta$, где: X – результат измерений массовой концентрации ТЭС, мг/дм³;

$\pm \Delta_x$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

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 правдивости.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений и алгоритмы контрольных процедур, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

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

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок²

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_x с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_x рассчитывают по формуле

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

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

² В качестве добавки используется ГСО свинца. Добавка вносится в раствор после прокаливания.

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

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{\lambda, X'_{cp}}^2 + \Delta_{\lambda, X_{cp}}^2}, \quad (6)$$

где $\Delta_{\lambda, X'_{cp}}$, $\Delta_{\lambda, X_{cp}}$ – значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации тетраэтилсвинца в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_{\lambda} = 0,84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

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.



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

№ 018/01.00301-2010/2012

Методика измерений массовой концентрации тетраэтилсвинца в природных (в том числе морских) и сточных водах фотометрическим методом с сульфарсазеном,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава природных (в том числе морских) и сточных вод,

разработанная Филиалом ФБУ «ЦЛАТИ по ДФО» - ЦЛАТИ по Приморскому краю, 690091, г. Владивосток, Океанский проспект, д. 13 А,

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2.193-2003 «Методика измерений массовой концентрации тетраэтилсвинца в природных (в том числе морских) и сточных водах фотометрическим методом с сульфарсазеном», 2012 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 1 листе.

Директор ФБУ «ФЦАО»

В.И. Цуканов

Дата выдачи: 07.12.2012 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 018/01.00301-2010/2012 об аттестации
методики измерений массовой концентрации тетраэтилсвинца в природных
(в том числе морских) и сточных водах фотометрическим
методом с сульфарсазеном

на 1 листе

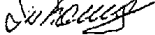
Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель точности ¹ (границы относительной погрешности при вероятности при $P=0,95$), $\pm\delta$, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %
От 0,004 до 0,01 вкл.	50	18	25
Св 0,01 до 0,04 вкл.	40	14	20

Таблица 2 – Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности $P=0,95$

Диапазоны измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r , %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , %
От 0,004 до 0,01 вкл.	50	70
Св 0,01 до 0,04 вкл.	39	56

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»

Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389-2,  Т.Н. Попова
дата выдачи: 12.11.2012 г.)