

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

УТВЕРЖДАЮ

**И.о. директора ФБУ «Федеральный
центр анализа и оценки техногенного
влияния»**



А.Б. Сучков
26 сентября
А.Б. Сучков
2013 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ
КОНЦЕНТРАЦИИ МАРГАНЦА В ПРИРОДНЫХ
И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ
МЕТОДОМ С ПЕРСУЛЬФАТОМ АММОНИЯ**

ПНД Ф 14.1:2.61-96

**Методика допущена для целей государственного
экологического контроля**

МОСКВА
Издание 2013 г.

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

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

Настоящее издание методики действует до выхода нового издания.

И.о. директора
ФБУ «ФЦАО»



А.Б. Сучков

Разработчик:

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

Адрес: 117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 39А

Телефон/факс: (495) 781-64-95, телефон: (495) 943-29-44

E-mail: info@fcao.ru

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 марганца в природных и сточных водах фотометрическим методом с персульфатом аммония.

Диапазон измерений от 0,005 до 10 мг/дм³.

Если массовая концентрация марганца в анализируемой пробе превышает 5 мг/дм³, пробу необходимо разбавлять.

Если массовая концентрация марганца в анализируемой пробе ниже 0,05 мг/дм³, то пробу концентрируют путем упаривания.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе органических веществ, хлорид-ионов и железа, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п.9.1).

2 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений¹ – расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата 2 приведены в таблице 1. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А.

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

| Диапазон измерений, мг/дм ³ | Суммарная стандартная относительная неопределенность, u , % | Расширенная относительная неопределенность ² , U при коэффициенте охвата $k = 2$, % |
|--|---|---|
| От 0,005 до 0,05 вкл. | 18 | 36 |
| Св. 0,05 до 1 вкл. | 14 | 28 |
| Св. 1 до 10 вкл. | 10 | 20 |

Значения показателя точности методики используют при:

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

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 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

3.1 Средства измерений и стандартные образцы

- Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 540$ нм.
- Кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм.
- Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г по ГОСТ Р 53228-2008.
- Гири по ГОСТ 7328-2001.
- Колбы мерные 2-(100,200,1000)-2 по ГОСТ 1770-74.
- Цилиндры 3-25 (50,100) по ГОСТ 1770-74.
- Пипетки мерные градуированные с делениями 0,1 см³, 4(5)-2-1(2), 6(7)-1-5(10), 3-1-50 по ГОСТ 29227-91.
- ГСО раствора с аттестованным содержанием ионов марганца и погрешностью аттестованного значения не более 1% при $P=0,95$.

3.2 Вспомогательные устройства и материалы

- Шкаф сушильный СНОЛ.
- Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83.
- Колбы конические Кн-1-250-14/23 ТС по ГОСТ 25336-82.
- Стаканы Н-1-150 ТСХ по ГОСТ 25336-82.
- Фарфоровые чашки для выпаривания по ГОСТ 9147-80.
- Фильтры обеззоленные «Синяя лента» по ТУ 6-09-1678-95.
- Бутыли из полимерного материала с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500-1000 см³ для отбора и хранения проб.

Примечания.

1 Допускается использование других средств измерений утвержденных типов, обеспечивающих измерения с установленной точностью.

2 Допускается использование другого оборудования с метрологическими и техническими характеристиками, аналогичными указанным.

3 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.3 Реактивы

- Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.
- Азотная кислота по ГОСТ 4461-77.
- Ортофосфорная кислота по ГОСТ 6552-80.
- Ртуть (II) азотнокислая 1-водная по ГОСТ 4520-78.
- Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277-75.
- Аммоний надсерникоксильный (персульфат) по ГОСТ 20478-75.
- Серная кислота по ГОСТ 4204-77.

Примечания.

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

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

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на окислении ионов марганца (II) до перманганат-ионов в азотнокислой среде под действием персульфата аммония в присутствии катализатора - ионов серебра с последующим измерением оптической плотности окрашенного раствора при длине волны 540 нм.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

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

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

5.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

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

5.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой экстракционно-фотометрического анализа, изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоэлектродетектора и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха $(20 \pm 5) ^\circ \text{C}$;
- атмосферное давление $(84,0-106,7) \text{ кПа}$;
- относительная влажность не более 80 % при температуре $25 ^\circ \text{C}$;
- напряжение сети $(220 \pm 22) \text{ В}$.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

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

8.1 Подготовка прибора

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

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Приготовление раствора нитрата ртути (II)

Растворяют 17,131 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде, смочив сначала навеску 1 см³ концентрированной азотной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 дм³.

1 см³ полученного раствора эквивалентен 3,54 мг хлорид-ионов.

8.2.2 Приготовление раствора персульфата аммония

Растворяют 20 г персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в 80 см³ дистиллированной воды.

8.2.3 Приготовление раствора нитрата серебра

Растворяют 16,9874 г AgNO_3 в дистиллированной воде и разбавляют до 1 дм³.

8.2.4 Приготовление основного градуировочного раствора ионов марганца с массовой концентрацией 0,01 мг/см³ из ГСО

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. 1 см³ раствора должен содержать 0,01 мг марганца.

Срок хранения 1 месяц.

8.3 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов марганца от 0,05 до 5 мг/дм³. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п. 7 и 9.

Состав и количество образцов для градуировки для построения градуировочного графика приведены в таблице 2. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5%.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

| Номер раствора | Массовая концентрация ионов марганца в градуировочных растворах, мг/дм ³ | Аликвотная часть градуировочного раствора (см ³) с концентрацией 0,01 мг/см ³ помещаемого в мерную колбу вместимостью 100 см ³ |
|----------------|---|--|
| 1 | 0,00 | 0,0 |
| 2 | 0,05 | 0,5 |
| 3 | 0,10 | 1,0 |
| 4 | 0,20 | 2,0 |
| 5 | 0,50 | 5,0 |
| 6 | 1,00 | 10,0 |
| 7 | 5,00 | 50,0 |

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 массовой концентрации ионов марганца в мг/дм³.

8.4 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 ионов марганца в образце для градуировки, мг/дм³;

C – аттестованное значение массовой концентрации ионов марганца, мг/дм³;

$u_{I(ТОЕ)}$ - 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 производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб».

Пробы воды отбирают в бутылки из полимерного материала, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 200 см³.

8.5.2 Если пробы нельзя проанализировать в день отбора, их консервируют, подкисляя до pH менее 2 концентрированной азотной кислотой.

Законсервированные пробы хранят не более 1 месяца.

Если требуется определить марганец в растворенной форме, пробу фильтруют через обеззоленный фильтр «синяя лента» до консервации.

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

цель анализа, предполагаемые загрязнители:

место, время отбора:

номер пробы;

объем пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Устранение мешающих влияний

9.1.1 Для устранения мешающего влияния хлорид-ионов, если концентрация их не превышает 300 мг/дм³, предлагается вводить раствор соли ртути (II), образующей с хлорид-ионами малодиссоциированное соединение. При более высоком содержании хлорид-ионов проводят предварительную обработку азотной и серной кислотами.

9.1.2 Мешают определению органические вещества при большой их концентрации (ХПК превышает 16 мг/дм³). При высоком содержании органических веществ следует прибавить в пробу по 5 см³ концентрированной азотной и концентрированной серной кислоты, выпарить в фарфоровой чашке до появления паров серной кислоты и после охлаждения растворить остаток в 5 см³, добавляя дистиллированную воду до 100 см³. При меньшем содержании органических веществ можно ограничиться кипячением пробы 5-10 мин с добавлением 10 см³ концентрированной азотной кислоты на 100 см³.

9.1.3 Мешающее влияние железа устраняют добавлением 1 см³ концентрированной ортофосфорной кислоты в пробу, до окисления персульфатом.

9.2 Ход анализа

К 100 см³ пробы, если необходимо, предварительно разбавленной или упаренной, приливают 3 см³ концентрированной азотной кислоты и такой объем раствора нитрата ртути, чтобы он был эквивалентен содержанию хлорид-ионов во взятой пробе, и сверх того еще 2 см³. Добавляют, если надо, ортофосфорную кислоту ($\rho = 1,7 \text{ г/см}^3$), нагревают до кипения, прибавляют 5 см³ раствора персульфата аммония, 2 капли раствора нитрата серебра и кипятят 5 мин.

После охлаждения раствора, его переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность полученного раствора измеряют при $\lambda = 540 \text{ нм}$ по отношению к холостому опыту в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм. Содержание марганца находят по градуировочному графику.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Массовую концентрацию ионов марганца X (мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot K, \text{ где} \quad (2)$$

C – массовая концентрация ионов марганца, найденная по градуировочному графику, мг/дм³;

K – коэффициент разбавления или концентрирования.

10.2 За результат измерений принимают единичное значение или $X_{ср}$ – среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

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

для которых выполняется следующее условие:

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

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

Таблица 3 - Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности Р=0,95

| Диапазон измерений, мг/дм ³ | Предел повторяемости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, % | Предел воспроизводимости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, % |
|--|---|---|
| От 0,005 до 0,05 вкл. | 31 | 39 |
| Св. 0,05 до 1 вкл. | 25 | 32 |
| Св. 1 до 10 вкл. | 17 | 22 |

При невыполнении условия (3) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

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

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

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 марганца, 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 $U_{\text{отн.}}$ 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 п.5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

12.1.2 При проведении контроля стабильности градуировочной характеристики в лаборатории используют либо приведенные в бюджете неопределенности стандартные отклонения промежуточной прецизионности, либо установленные в лаборатории, при выполнении следующего условия:

$\sigma_{R_n} \leq \sigma_{I(ТОЕ)} \leq \sigma_R$, 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_x с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_x рассчитывают по формуле

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

где X'_{cp} – результат измерений массовой концентрации марганца в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4), мг/дм³.

X_{cp} – результат измерений массовой концентрации марганца в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4), мг/дм³.

C_d – величина добавки, мг/дм³.

Норматив контроля K_d рассчитывают по формуле:

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

где $U_{\lambda, X}$ и $U_{\lambda, X'}$ – показатели точности результатов измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации марганца в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, мг/дм³.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_x \leq K \quad (8)$$

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_x с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_x рассчитывают по формуле

$$K_x = | C_{cp} - C | \quad (9)$$

где C_{cp} – результат измерений массовой концентрации марганца в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4), мг/дм³;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 0,01 \cdot U_x \cdot C, \quad (10)$$

где U_x – 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:

$$K_x \leq K \quad (11)$$

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Примечание - Допустимо показатели точности измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:

$U_x = 0,84 \cdot U(X)$ 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 0,005 – 0,05 мг/дм ³ | Св. 0,05 – 1 мг/дм ³ | Св. 1 – 10 мг/дм ³ |
| Приготовление градуировочных растворов, u_1 , % | В | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2 , % | В | 2,2 | 2,1 | 2,1 |
| Подготовка проб к анализу, u_3 , % | В | 2,3 | 2,2 | 2,2 |
| Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости ⁴ , u_r (σ_r), % | А | 11 | 8 | 6 |
| Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности ⁴ , $u_{(пов)}$ ($\sigma_{(пов)}$), % | А | 11,5 | 9 | 7,5 |
| Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), % | А | 14 | 11 | 9 |
| Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c , % | | 18 | 14 | 10 |
| Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при $k = 2$, % | | 36 | 28 | 20 |
| Примечания. | | | | |
| 1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений. | | | | |
| 2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений. | | | | |

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
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 013/01.00301-2010/2013

Методика измерений массовой концентрации марганца в природных и сточных водах фотометрическим методом с применением персульфата аммония.

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава природных и сточных вод.

разработанная ФБУ «ФЦАО» 117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 39А,

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2.61-96 «Методика измерений массовой концентрации марганца в природных и сточных водах фотометрическим методом с персульфатом аммония», 2013 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.

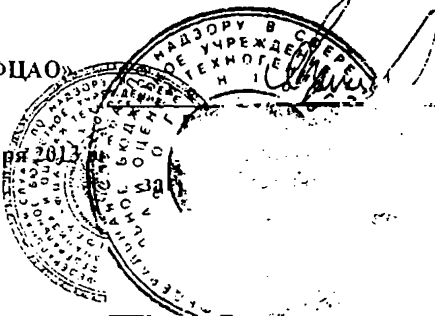
В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 листах.

И.о. директора ФБУ «ФЦАО»

А.Б. Сучков

Дата выдачи: 07 октября 2013 г.



117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 39А, тел./факс: (495) 781-64-95, www.fcao.ru

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 013/01.00301-2010/2013 об аттестации
методики измерений массовой концентрации марганца в природных и сточных
водах фотометрическим методом с применением персульфата аммония

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, и, % | Расширенная относительная неопределенность ² , U при коэффициенте охвата k = 2, % |
|--|--|--|
| От 0,005 до 0,05 вкл. | 18 | 36 |
| Св. 0,05 до 1 вкл. | 14 | 28 |
| Св. 1 до 10 вкл. | 10 | 20 |

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации марганца

Т а б л и ц а 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации марганца

| Источник неопределенности | Оцен-ка типа | Стандартная относительная неопределенность, % | | |
|---|--------------|---|---------------------------------|-------------------------------|
| | | От 0,005 – 0,05 мг/дм ³ | Св. 0,05 – 1 мг/дм ³ | Св. 1 – 10 мг/дм ³ |
| Приготовление градуировочных растворов, u_1 , % | В | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2 , % | В | 2,2 | 2,1 | 2,1 |
| Подготовка проб к анализу, u_3 , % | В | 2,3 | 2,2 | 2,2 |
| Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости ¹ , u_r (σ_r), % | А | 11 | 8 | 6 |
| Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности ³ , $u_{I(ГОВ)}$ ($\sigma_{I(ГОВ)}$), % | А | 11,5 | 9 | 7,5 |
| Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), % | А | 14 | 11 | 9 |
| Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c , % | | 18 | 14 | 10 |
| Расширенная относительная неопределенность, ($U_{омн.}$), при k = 2, % | | 36 | 28 | 20 |
| Примечания: 1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений. 2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений. | | | | |

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 № 013/01.00301-2010/2013 об аттестации
методики измерений массовой концентрации марганца в природных и сточных
водах фотометрическим методом с применением персульфата аммония
на 2 листах

3 Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Таблица 3 – Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

| Наименование операции | Контролируемая (проверяемая) характеристика | Значение норматива при вероятности $P = 0,95, \%$ | | |
|--|--|---|---------------------------------|-------------------------------|
| | | От 0,005 – 0,05 мг/дм ³ | Св. 0,05 – 1 мг/дм ³ | Св. 1 – 10 мг/дм ³ |
| Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений) | Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому | r | | |
| | | 31 | 25 | 17 |
| Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости | Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому | R | | |
| | | 39 | 32 | 22 |

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389-2,
дата выдачи: 12.11.2012 г.)



Т.Н. Попова