

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

**УТВЕРЖДАЮ**

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



*С.А. Хахалин* С.А. Хахалин  
*наборе* 2011 г.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД**

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ  
КОНЦЕНТРАЦИИ СВИНЦА В ПИТЬЕВЫХ,  
ПОВЕРХНОСТНЫХ, ПОДЗЕМНЫХ ПРЕСНЫХ И  
СТОЧНЫХ ВОДАХ ХРОМАТНЫМ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ  
МЕТОДОМ С ДИФЕНИЛКАРБАЗИДОМ**

**ПНД Ф 14.1:2:3:4.239-2007**

**(ФР.1.31.2007.03814)**

**Методика допущена для целей государственного  
экологического контроля**

**МОСКВА 2007 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»).

## 1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений свинца в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах хроматным фотометрическим методом с дифенилкарбазидом.

Диапазон измерений от 0,04 до 2 мг/дм<sup>3</sup>.

Если массовая концентрация свинца в анализируемой пробе превышает 0,4 мг/дм<sup>3</sup>, то пробу необходимо разбавлять.

Элементы, которые могли бы помешать отделению свинца в виде хромата, предварительно удаляются в ходе проведения анализа (п.9).

## 2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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

**Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений**

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Суммарная стандартная относительная неопределенность, и, %	Расширенная относительная неопределенность <sup>2</sup> , U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,04 до 0,4 включ.	13,5	27
Св. 0,4 до 2 включ.	7	14

Значения показателя точности измерений используют при:

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

<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.

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

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

#### **3.1 Средства измерений, оборудование и материалы**

Спектрофотометр или фотоколориметр, 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.

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

Пипетки градуированные вместимостью 0,5; 1,0; 5,0, 10,0 см<sup>3</sup> по ГОСТ 29227-91.

Пробирки градуированные вместимостью 20 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-74.

Центрифуга

#### **3.2 Посуда**

Воронки В-25-38 ХС по ГОСТ 25336-82.

Колбы конические по ГОСТ 25336-82.

Стаканы вместимостью 25 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336-82.

Баня водяная любого типа.

Бутылы из стекла или полиэтилена с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 100-1000 см<sup>3</sup> для отбора и хранения проб и реактивов.

#### **Примечания.**

1 Допускается использование других средств измерений, вспомогательного оборудования, посуды и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

#### **3.3 Реактивы и материалы**

Дифенилкарбазид по ТУ 6-09-07-1672-89

Серная кислота по ГОСТ 4204-77.

Соляная кислота по ГОСТ 3118-77.

Азотная кислота по ГОСТ 4461-77

Хлорид аммония по ГОСТ 3773-72.  
Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.  
Уксусная кислота ледяная по ГОСТ 61-75.  
Ацетат аммония по ГОСТ 3117-78.  
Хромат калия по ГОСТ 4459-75.  
Хлорид цинка по ГОСТ 4529-78.  
Сульфид натрия по ГОСТ 2053-77.  
Хлорид натрия по ГОСТ 4233-77.  
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.  
Вода бидистиллированная по ГОСТ Р 52501-2005.  
Феноловый красный по ТУ 6-09-07-1451-85.  
Метиловый оранжевый по ТУ 6-09-07-5171-84.  
Бумага универсальная индикаторная по ТУ-6-09-1181-76.  
Фильтр обеззоленный «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-95.

#### **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, с квалификацией не ниже ч.д.а.

### **4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ**

Свинец выделяют в виде сульфида после добавления к исследуемой воде суспензии сульфида цинка. Таким образом свинец отделяют от железа, мешающего дальнейшему определению. Осадок растворяют в соляной кислоте (добавляя в конце растворения 1-2 капли азотной кислоты) и осаждают в виде  $PbCrO_4$  или  $K_2Pb(CrO_4)_2$ . Растворив промывтый осадок в соляной кислоте, определяют содержание хромат-ионов в полученном растворе фотометрическим методом с дифенилкарбазидом.

Раствор фотометрируют при длине волны  $\lambda = 540$  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 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.

## **5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ**

Выполнение измерений может производить химик аналитик, владеющий техникой 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;  
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 и хранение проб, подготовка прибора к работе, приготовление растворов, построение градуировочного графика, установление и контроль стабильности градуировочной характеристики.

### **8.1 Отбор и хранение проб**

**8.1.1** Отбор проб производят в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51593-2000 «Вода питьевая. Отбор проб», ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ПНД Ф 12.15.1-08 «Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод».

**8.1.2** Для отбора и хранения проб применяют полимерный материал или боросиликатное стекло. Бутыли предварительно ополаскивают отбираемой водой. Объем отобранной пробы должен быть не менее  $1 \text{ дм}^3$ .

**8.1.3** Пробы анализируют не позднее, чем через 2 часа после отбора или консервируют, добавляя концентрированную азотную или соляную кислоту до pH меньше 2. Значение pH контролируют по универсальной индикаторной бумаге. Срок хранения законсервированной пробы – 1 месяц.

Если требуется определить свинец в растворенной форме, пробу фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента» до консервирования.

**8.1.4** 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 составляют сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывают:

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

### **8.2 Подготовка прибора к работе**

Подготовку спектрофотометра или фотоколориметра к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора.

### **8.3 Приготовление вспомогательных растворов**

#### **8.3.1 Суспензия сульфида цинка**

Растворяют 25 г хлорида цинка в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и осаждают цинк раствором сульфида натрия, прибавляя последний в таком количестве, чтобы небольшая часть взятого хлорида цинка осталась в растворе (например, на 25 г хлорида цинка вводят 42 г Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O). Осадок сульфида цинка промывают 3–4 раза дистиллированной водой путем декантации, переносят на фильтр и промывают еще 4–5 раз на фильтре. Затем смывают дистиллированной водой в склянку, снабженную притертой пробкой, и разбавляют водой до 200 см<sup>3</sup>. Срок хранения 3 месяца.

#### **8.3.2 Феноловый красный, 0,1% раствор**

Взвешивают 0,05 г фенолового красного, помещают в коническую колбу и растворяют в 25 см<sup>3</sup> этилового спирта при слабом нагревании. Добавляют 25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, перемешивают. Раствор хранится в защищенном от света месте до внешних изменений.

#### **8.3.3 Дифенилкарбазид, 0,02%-ный спиртовой раствор**

Растворяют 0,01 г дифенилкарбазида в 50 см<sup>3</sup> этилового спирта. Раствор хранят в темной склянке. Раствор хранится до внешних изменений.

#### **8.3.4 Серная кислота, раствор (1:99)**

Смешивают 1 часть серной кислоты с 99 частями дистиллированной воды, осторожно приливая кислоту в воду, перемешивают. Срок хранения 6 месяцев.

### **8.3.5 Соляная кислота, раствор (1:3)**

Смешивают 1 часть соляной кислоты с 3 частями дистиллированной воды, осторожно приливая кислоту в воду, перемешивают. Срок хранения 6 месяцев.

### **8.3.6 Уксусная кислота ледяная, раствор (1:1)**

Смешивают 1 часть ледяной уксусной кислоты с 1 частью дистиллированной воды, осторожно приливая кислоту к воде. Срок хранения 3 месяца.

### **8.3.7 Ацетат аммония, 40%-ный и 0,4%-ный растворы**

40%-ный раствор готовят, растворяя 40 г ацетата аммония в 60 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Срок хранения 3 месяца.

0,4%-ный раствор готовят из 40%-ного раствора путем разбавления в мерной колбе в 100 раз дистиллированной водой. Применяют свежеприготовленный раствор.

### **8.3.8 Хромат калия, 30% раствор**

Растворяют 30 г хромата калия в 70 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Срок хранения 3 месяца.

## **8.4 Приготовление градуировочных растворов**

### **8.4.1 Приготовление основного градуировочного раствора свинца массовой концентрации 0,1 мг/см<sup>3</sup>**

Раствор готовят из ГСО с аттестованным содержанием свинца в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией.

Раствор устойчив в течение 3-х месяцев и хранится в склянке с притертой пробкой при комнатной температуре.

### **8.4.2 Приготовление рабочего градуировочного раствора свинца массовой концентрации 0,01 мг/см<sup>3</sup>**

Рабочий раствор готовят разбавлением основного раствора в 10 раз бидистиллированной водой.

Раствор устойчив в течение 1 месяца и хранится в склянке с притертой пробкой при комнатной температуре.

## **8.5 Построение градуировочного графика**

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией свинца от 0,04 до 0,4 мг/дм<sup>3</sup>. 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 2,8 % .



Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

N p-ра	Аликвотная часть градуировочного раствора свинца, помещаемая в мерную колбу вместимостью 250 см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>		Массовая концентрация ионов свинца в градуировочных растворах, мг/дм <sup>3</sup>
	с концентрацией 0,01 мг/см <sup>3</sup>	с концентрацией 0,1 мг/см <sup>3</sup>	
1	0,0	0,0	0,0
2	1,0		0,04
3	2,0		0,08
4	3,0	0,3	0,12
5		0,5	0,20
6		0,8	0,32
7		1,0	0,40

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.

Для приготовления нулевого раствора смешивают 3 см<sup>3</sup> разбавленной соляной кислоты, 10 см<sup>3</sup> раствора дифенилкарбазида и разбавляют дистиллированной водой до того же объема, до которого была разбавлена анализируемая вода.

Для построения градуировочного графика можно применять растворы чистого хромата калия, к которым добавляют указанные выше количества соляной кислоты и дифенилкарбазида. При приготовлении этих растворов учитывают, что 0,01 мг свинца соответствует 0,0094 мг хромата калия, если свинец осаждали в виде PbCrO<sub>4</sub> и 0,0187 мг хромата калия, если свинец осаждали в виде K<sub>2</sub>Pb(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

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 поверки или ремонта прибора. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$|X - C| \leq 0,01 \cdot 1,96 \cdot C \cdot u_{I(ТОЕ)}, \quad (1)$$

где  $X$  – результат контрольного измерения массовой концентрации свинца в образце для градуировки, мг/дм<sup>3</sup>;

$C$  – аттестованное значение массовой концентрации свинца, мг/дм<sup>3</sup>;

$\mu_{(ГОЕ)}$  – стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, %.

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

Отбирают такое количество анализируемой воды, чтобы в ней содержалось от 0,01 до 0,1 мг ионов свинца, и нейтрализуют по метиловому оранжевому (0,1% раствор); к пробе прибавляют 1 см<sup>3</sup> серной кислоты и 0,5 см<sup>3</sup> взболтанной суспензии сульфида цинка и дают постоять 1 час, изредка перемешивая смесь стеклянной палочкой. Затем осадок отфильтровывают, расправляют фильтр с осадком на стенке стакана вместимостью 25 см<sup>3</sup>, смывают осадок с фильтра водой, растворяют его в 3 см<sup>3</sup> соляной кислоты и кипятят раствор до удаления сероводорода. После этого прибавляют 2-3 капли азотной кислоты, упаривают до объема 1,5-2 см<sup>3</sup> и переносят в центрифужную пробирку. Стакан ополаскивают горячей водой, присоединяя промывные воды к раствору в центрифужной пробирке (объем раствора перед осаждением свинца должен быть не более 4 см<sup>3</sup>, в противном случае его следует упарить). Добавляют 100-150 мг хлорида аммония, нейтрализуют раствором аммиака в присутствии фенолового красного до появления малинового окрашивания и приливают к раствору ледяную уксусную кислоту до перехода окраски фенолового красного в оранжевую (рН 6,8-7,0). После этого приливают избыток той же уксусной кислоты 0,5 см<sup>3</sup> (тогда свинец при добавлении хромата выпадает в осадок в виде PbCrO<sub>4</sub>), или приливают 1 см<sup>3</sup> 40% раствора ацетата аммония (тогда свинец при добавлении хромата выпадает в осадок в виде K<sub>2</sub>Pb(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>). Прибавив 1 см<sup>3</sup> раствора хромата калия, перемешивают содержимое пробирки и оставляют на несколько часов, лучше на ночь. После этого центрифугируют и выделенный осадок PbCrO<sub>4</sub> или K<sub>2</sub>Pb(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> промывают три раза 0,4% раствором ацетата аммония, порциями по 4 см<sup>3</sup>, каждый раз центрифугируя и сливая промывной раствор сифоном.

Осадок растворяют в 3 см<sup>3</sup> соляной кислоты и переносят в градуировочную пробирку. Центрифужную пробирку тщательно промывают; про-

мывные воды переносят в ту же градуированную пробирку, раствор в ней разбавляют до определенного объема 10 см<sup>3</sup> и приливают к нему 10 см<sup>3</sup> раствора дифенилкарбазида. Через 10 минут переносят раствор в кювету фотометра и определяют его оптическую плотность при  $\lambda = 540$  нм.

По градуировочному графику находят содержание ионов свинца, С, мг/дм<sup>3</sup>.

## 10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию ионов свинца X (мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле

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

C - концентрация свинца, найденная по градуировочному графику, мг/дм<sup>3</sup>;  
K – коэффициент разбавления или концентрирования.

При необходимости за результат измерений  $X_{\text{ср}}$  принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$

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

для которых выполняется следующее условие:

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

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

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

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

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	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 0,04 до 0,4 включ.	25	38
Св. 0,4 до 2 включ.	14	20

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

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

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

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

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

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

## 12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

### 12.1 Общие положения

12.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности и правильности.

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

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

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

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

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

$\sigma_{R_x}$  - 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:

$$K_x = | X'_{cp} - X_{cp} - C_0 |, \text{ где } (6)$$

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

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

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = 2 \sqrt{\sigma_{I(ТОЕ)_{x_{cp}}}^2 + \sigma_{I(ТОЕ)_{x_0}}^2}, \quad (7)$$

где  $\sigma_{I(ТОЕ)_{x_{cp}}}$ ,  $\sigma_{I(ТОЕ)_{x_0}}$  - стандартные отклонения промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации ионов свинца в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Процедуру анализа 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:

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

где  $C_{cp}$  – результат анализа массовой концентрации ионов свинца в образце для контроля, мг/дм<sup>3</sup> – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4);

$C$  – аттестованное значение образца для контроля, мг/дм<sup>3</sup>

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = 2 \cdot C \cdot 0,01 \cdot \sigma_{I(ТОВ)}, \quad (10)$$

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

$C$  – аттестованное значение образца для контроля, мг/дм<sup>3</sup>.

Процедуру анализа 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.

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

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оцен-ка типа	Стандартная относительная неопределенность, %	
		(от 0,04 – 0,4) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 0,4 – 2) мг/дм <sup>3</sup>
Приготовление градуировочных растворов, $u_1$ , %	В	2,8	2,8
Степень чистоты реактивов и бидистиллированной воды, $u_2$ , %	В	1,2	1,1
Подготовка проб к анализу, $u_3$ , %	В	1,7	1,7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>3</sup> , $u_r (\sigma_r)$ , %	А	9	5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности <sup>3</sup> , $u_{I(ТОЕ)} (\sigma_{I(ТОЕ)})$ , %	А	12	6
Стандартное отклонение измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_R (\sigma_R)$ , %	А	13,5	7
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		13,5	7
Расширенная относительная неопределенность, ( $U_{отн.}$ ) при $k = 2$ , %		27	14
<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>3</sup> Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости



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

## СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 030/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации свинца в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах хроматным фотометрическим методом с дифенилкарбазидом,

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

разработанная ФБУ «ФЦАО» 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1 и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:3:4:239-2007 «Методика измерений массовой концентрации ионов свинца в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах хроматным фотометрическим методом с дифенилкарбазидом», 2011 г., на 16 листах.

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

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

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

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 листах.

Директор ФБУ «ФЦАО»

С.А. Хахалин

Дата выдачи: 25.11.2011 г.



125080, г Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1 тел. (495) 943-29-44, www.fcao.ru



## ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 030/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации свинца в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах хроматным фотометрическим методом с дифенилкарбазидом  
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, и, %	Расширенная относительная неопределенность <sup>2</sup> , U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,04 до 0,4 включ.	13,5	27
Св. 0,4 до 2 включ.	7	14

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации свинца

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации свинца

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %	
		(от 0,04 – 0,4) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 0,4 – 2) мг/дм <sup>3</sup>
Приготовление градуировочных растворов, $u_1$ , %	В	2,8	2,8
Степень чистоты реактивов и биодистиллированной воды, $u_2$ , %	В	1,2	1,1
Подготовка проб к анализу, $u_3$ , %	В	1,7	1,7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>3</sup> , $u_r$ ( $\sigma_r$ ), %	А	9	5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности <sup>3</sup> , $u_{(TOE)}$ ( $\sigma_{(TOE)}$ ), %	А	12	6
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_R$ ( $\sigma_R$ ), %	А	13,5	7
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		13,5	7
Расширенная относительная неопределенность, ( $U_{0,95}$ ) при k = 2, %		27	14
<b>Примечания.</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>1</sup> В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

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

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

## ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

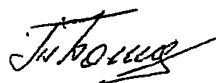
к свидетельству № 030/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации свинца в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах хроматным фотометрическим методом с дифенилкарбазидом на 2 листах

## 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 0,04 – 0,4) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 0,4 – 2) мг/дм <sup>3</sup>
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	$r$	
		25	14
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	$R^4$	
		38	20

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



Т.Н. Попова

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