

**Научно-производственное объединение
ЗАО «Крисмас+»**

МВИ-10-157-13

**Методика измерений цветности
в пробах питьевой и природных вод
фотометрическим методом
на основе тест-комплекта «Цветность»**

Регистрационный код методик измерений
по Федеральному реестру
ФР.1.31.2013.16080

Санкт-Петербург
2015

Методика рассмотрена и одобрена федеральным
государственным унитарным предприятием «Всероссийский
научно-исследовательский институт метрологии
им. Д.И. Менделеева»
(ФГУП «ВНИИМ им. Д. И.Менделеева»).

Настоящее издание методики действует до выхода нового
издания.

Разработчик:

Научно-производственное объединение ЗАО «Крисмас+»

Адрес: 191180, Санкт-Петербург, наб. р. Фонтанки, 102

191119, Санкт-Петербург, ул. Константина Заслонова, 6

Тел.: (812) 575-88-14, 575-54-05, 764-61-42

Факс: (812) 325-34-79 (круглосуточно)

E-mail: info@christmas-plus.ru

Право тиражирования и реализации методики принадлежит
разработчику.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ	3
2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ.....	3
3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ.....	4
3.1. Средства измерений.....	4
3.2. Реактивы	4
3.3. Вспомогательные устройства и материалы	4
4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ.....	5
5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА.....	5
6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ.....	5
7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ.....	5
7.1. Приготовление растворов хром-кобальтовой шкалы цветности	6
7.2. Установление градуировочной характеристики	6
8. ОТБОР ПРОБ	8
9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ	8
10. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ	8
11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ.....	9
12. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ.....	9
СВИДЕТЕЛЬСТВО об аттестации методики (метода) измерений	11
Бюджет неопределенности измерений	13

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений цветности питьевой и природных вод в диапазоне от 10 до 200 градусов цветности фотометрическим методом.

Методика предусматривает использование комплектующих и реактивов в составе переносного тест-комплекта «Цветность» (ТУ 2643-157-82182574-08) и предназначена для применения, как в полевых, так и в лабораторных условиях.

Предельно допустимая величина цветности в водах, используемых для питьевых целей, составляет 35 градусов цветности.

1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Относительная расширенная неопределенность измерений по данной методике (при коэффициенте охвата $k=2$) составляет:

- 15 % в диапазоне от 10 до 50 градусов цветности,
- 7 % в диапазоне св. 50 до 200 градусов цветности.

Примечание. Указанные неопределенности соответствуют границам относительной погрешности измерений $\pm 15\%$ и $\pm 7\%$ при доверительной вероятности $P = 0.95$.

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Фотометрический метод определения цветности соответствует ГОСТ 3351-74, ГОСТ Р 52769-2007, РД 52.24.497-2005 и основан на измерении оптической плотности анализируемой пробы воды при длине волны $\lambda = 400$ нм с последующим определением значения цветности в градусах по градуировочной характеристике, установленной для водных растворов хром-кобальтовой шкалы цветности.

Определению цветности мешают взвешенные вещества, которые удаляют фильтрованием пробы.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений

Фотометр типа «Эксперт-003», ТУ4215-010-41541647-2005, или фотоэлектроколориметр другого типа (например, «Экотест-2020») или спектрофотометр, позволяющий измерять оптическую плотность растворов при длине волны 400 нм.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 200 г и допускаемой погрешностью взвешивания в пределах $\pm 0,25$ мг (до 25 г), ГОСТ 24104-2001.

Колбы мерные 2–50–2, 2–1000–2 по ГОСТ 1770.

Пипетки градуированные 2–1–2–1, 2–1–1–2, 2–2–2–5, 2–2–2–10, 2–2–20 по ГОСТ 29227-91, 29169-91.

Стандартный образец цветности водных растворов (хром-кобальтовая шкала) ГСО 7853-2000 (МСО 0254-2001) с аттестованным значением в диапазоне от 475 до 525 градусов цветности и погрешностью аттестованного значения в пределах $\pm 1,5$ %.

3.2. Реактивы

Калий двуххромовокислый (калия дихромат), чда по ГОСТ 4220-75.

Кобальт (II) сернокислый 7-водный (кобальта сульфат), чда по ГОСТ 4462-78.

Кислота серная, хч по ГОСТ 4204-77.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией, не ниже указанной в п. 3.2.

Примечание. Указанные в п.п. 3.1, 3.2 средства измерений и реактивы необходимы для приготовления растворов и установления градуировочной характеристики в условиях лаборатории.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Фильтры обеззоленные «синяя лента» по ТУ2642-001-13927158-03.

Воронка лабораторная ПП (d = 56 мм) по ТУ 2297-004-72413222-2004.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

К работе допускаются лица не моложе 18 лет, обученные для проведения данного вида работ и прошедшие инструктаж по правилам техники безопасности.

Оператор должен соблюдать меры предосторожности при работе с химическими реактивами (ГОСТ 12.1.007-76), требования пожарной безопасности (ГОСТ 12.1.004-91).

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Измерения выполняются лаборантом, имеющим опыт работы в области аналитической химии (фотоколориметрии), прошедшим проверку знаний по технике безопасности, пожарной безопасности и промышленной санитарии и сдавшим экзамен на право допуска к самостоятельной работе.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие условия:

- температура воздуха от 10 °С до 35 °С;
- атмосферное давление от 630 до 800 мм рт. ст.;
- относительная влажность воздуха — не более $(80 \pm 5)\%$ при 25 °С;
- напряжение в сети (220 ± 10) В;
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

- приготовление растворов хром-кобальтовой шкалы цветности;
- подготовка средств измерений;
- установление градуировочной характеристики.

Примечание. Приготовление растворов хром-кобальтовой шкалы и установление градуировочной характеристики проводят в условиях лаборатории.

7.1. Приготовление растворов хром-кобальтовой шкалы цветности

7.1.1. Исходя из ГСО цветности водных растворов готовят серию градуировочных растворов в диапазоне 10–200 градусов цветности (табл. 1). В мерные колбы вместимостью 50 см³ с помощью градуированных пипеток вместимостью 2, 5, 10, 20 см³ вносят определенный объем раствора ГСО согласно табл. 1 и доводят объем до метки раствором серной кислоты.

Приготовление раствора серной кислоты: 1 см³ концентрированной серной кислоты разбавляют дистиллированной водой до метки в мерной колбе вместимостью 1 дм³.

Таблица 1

Номер раствора шкалы	1	2	3	4	5	6	7
Объем раствора ГСО, см ³	0	1	2	3	5	10	20
Цветность, градусы цветности	0	10	20	30	50	100	200

Колбы закрывают пробками и тщательно перемешивают растворы.

7.1.2. Вместо ГСО цветности можно использовать основной раствор хром-кобальтовой шкалы, который готовят следующим образом:

0,0875 г дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) и 2,000 г сульфата кобальта ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³, добавляют 1 см³ концентрированной серной кислоты и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

Основному раствору приписывают значение цветности, равное 500 градусам цветности. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в темном месте.

7.2. Установление градуировочной характеристики

7.2.1. Измеряют оптическую плотность полученных растворов в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм при длине волны $\lambda = 400$ нм относительно дистиллированной воды. Регистрируют среднее из двух значений оптической плотности.

7.2.2. Готовят и обрабатывают три серии градуировочных растворов (желательно, в разные дни), каждая серия включает холостую

пробу и 6 растворов с величиной цветности в диапазоне от 10 до 200 градусов цветности (табл. 1).

7.2.3. Полученные значения оптической плотности используют для установления градуировочной характеристики, предварительно проверив их приемлемость. Для каждого i -го градуировочного раствора сравнивают максимальное и минимальное значения оптической плотности, полученные в трех сериях растворов, проверяя выполнение условия:

$$\frac{D_{i\max} - D_{i\min}}{D_{i\text{cp}}} \cdot 100 \leq Q_D \quad (1)$$

где $D_{i\max}$ — максимальное значение оптической плотности i -го градуировочного раствора;

$D_{i\min}$ — минимальное значение оптической плотности i -го градуировочного раствора;

$D_{i\text{cp}}$ — среднее значение оптической плотности i -го градуировочного раствора.

Q_D — норматив контроля ($P = 0,95$), равный

18 % для растворов 2 и 3,

6 % для растворов 4 и 5,

2 % для растворов 6 и 7.

При несоблюдении условия (1) для градуировочного раствора i заново готовят три раствора заданной концентрации, получают соответствующие значения оптической плотности D_i и проверяют их приемлемость.

7.2.4. Градуировочную характеристику аппроксимируют пропорциональной зависимостью

$$D = kC, \quad (2)$$

где D — оптическая плотность раствора (среднее из двух значений оптической плотности);

C — величина цветности, градусы цветности;

k — градуировочный коэффициент, определяемый по значениям C (последняя строка в табл.1) и экспериментальным значениям D с помощью подходящей компьютерной программы обработки данных.

7.2.5. Градуировочную зависимость устанавливают заново после ремонта фотоколориметра, при смене партий реактивов, после длительных перерывов в работе, а также после неудовлетворительных результатов контроля по п. 12.1.

8. ОТБОР ПРОБ

8.1. Отбор проб воды проводят с учетом требований ГОСТ Р 17.1.5.05-85 и ГОСТ Р 51592-2000.

8.2. Пробы воды отбирают в чистые стеклянные или полиэтиленовые флаконы, предварительно ополоснутые отбираемой водой, с плотно закрывающимися пробками, обеспечивающими герметичность. Пробы, содержащие взвеси твердых частиц, предварительно фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента». Первые порции фильтрата отбрасывают. Объем отобранной пробы должен быть не менее 500 см³.

8.3. Пробы анализируют в день отбора. Если это невозможно, допускается хранение фильтрованных проб при температуре не выше 10 °С в герметично закрытых флаконах в течение 3 суток.

Это сокращённая (ознакомительная) версия.

Полную версию методики можно приобрести на официальном сайте группы компаний «Крисмас»:

https://christmas-plus.ru/catalog/dokumentatsiya/metodiki_izmereniy/metodiki_izmereniy_zao_krismas/

За дополнительной информацией обращайтесь:

+7 (800) 302-92-25 (звонок по России бесплатный)

+7 (812) 575-54-07

+7 (812) 575-50-81

+7 (812) 575-55-43

+7 (812) 575-57-91

E-mail: info@christmas-plus.ru

10. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1. Величину цветности в градусах цветности, для каждого из двух параллельных определений, вычисляют по формуле

$$C = \frac{D}{k}, \quad (3)$$

где D — оптическая плотность раствора (п. 7.2.1);

k — градуировочный коэффициент, (п. 7.2.4);

Примечание. Вычисления проводят с помощью программного обеспечения, прилагаемого к фотометру «Эксперт-003».

10.2. Проверяют приемлемость результатов параллельных определений по условию

$$|C_1 - C_2| \times r \leq r, \quad (4)$$

где C_1 — результат первого определения;
 C_2 — результат второго определения;
 r — норматив контроля ($P = 0,95$), равный 1.0 градус цветности.

При выполнении условия (4) измерение считают завершенным.

$C_{\text{ср}}$ есть измеренное значение цветности.

При невыполнении условия (4) повторяют операции по п. 9.1. и далее п 10.

10. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Результаты измерений в полном формате представляют в виде

$$(C_{\text{ср}} \pm U) \text{ градусы цветности}, \quad (5)$$

где неопределенность измерений U зависит от найденного значения цветности:

$$U = 0,15 C_{\text{ср}}$$

12. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. Контроль градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику проверяют не реже 1 раза в квартал.

Образцами для контроля служат два раствора — один в начале, другой — в конце диапазона измерений (растворы 2 и 7 в табл. 1). Контрольные растворы готовят аналогично градуировочным в соответствии с п. 7.1.1.

Для контрольных растворов выполняют операции по п. 9.1 и находят величину цветности в каждом из растворов.

Результат контроля считают положительным, если для каждого из растворов выполняется условие

$$\frac{|C_n - C_{\text{табл}}|}{C_{\text{табл}}} \times 100 \leq K_{ГХ} , \quad (6)$$

где C_n — величина цветности в контрольном растворе — найденное значение, градусы цветности;

$C_{\text{табл}}$ — величина цветности в контрольном растворе — написанное (табличное) значение, равное, соответственно, 10 и 200 градусов цветности;

$K_{ГХ}$ — норматив контроля, равный 12 % для раствора 2 и 3 % для раствора 7 (табл.1).

При невыполнении условия (6) для любого из двух растворов градуировочную характеристику устанавливают заново

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

000602

FEDERAL STATE
UNITARY ENTERPRISE
"D.I.MENDELEYEV INSTITUTE
FOR METROLOGY"
(VNIIM)



ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"ВНИИМ
им.Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА"

19, Moskovsky pr.,
St. Petersburg,
190005, Russia

Fax: 7 (812) 713-01-14
Phone: 7 (812) 251-76-01
e-mail: info@vniim.ru
http://www.vniim.ru

190005, Россия,
г. Санкт-Петербург
Московский пр., 19

Факс: 7 (812) 713-01-14
Телефон: 7 (812) 251-76-01
e-mail: info@vniim.ru
http://www.vniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО CERTIFICATE

об аттестации методики (метода) измерений

№ 440/242–(01.00250-2008)–2013

Методика измерений цветности в пробах питьевой и природных вод фотометрическим методом, разработанная ЗАО "Крисмас+" (191180, Санкт-Петербург, наб. Фонтанки, 102) и регламентированная в документе МВИ-10-157-13 "Методика измерений цветности в пробах питьевой и природных вод фотометрическим методом на основе тест-комплекта "Цветность", Санкт-Петербург, 2013 (6 стр.), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований, проведенных при разработке методики, а также теоретических исследований.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне свидетельства.

Дата выдачи свидетельства: 11 сентября 2013 г.

Директор



МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Диапазон измерений цветности в пробах питьевой и природных вод: от 10 до 200 градусов цветности.

Относительная расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата $k = 2$) составляет:

15 % в диапазоне от 10 до 50 градусов цветности,
7 % в диапазоне св. 50 до 200 градусов цветности.

Примечания:

1. Указанные неопределенности соответствуют границам суммарной относительной погрешности измерений $\pm 15\%$ и $\pm 7\%$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.
2. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении к свидетельству.
3. Метрологические характеристики методики соответствуют требованиям ГОСТ 27384-2002 "Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств".

НОРМАТИВЫ

Наименование операции	№ пункта в документе на методику	Контролируемая характеристика	Норматив
Проверка приемлемости значений оптической плотности растворов в трех сериях измерений при установлении ГХ	7.2.3	Размах значений оптической плотности в ряду из трех измерений, отнесенный к среднему арифметическому	$Q_D = 18\%$ для растворов 1 и 2, $Q_D = 6\%$ для растворов 3 и 4, $Q_D = 2\%$ для растворов 5 и 6
Проверка приемлемости результатов параллельных определений	10.2	Модуль разности результатов двух параллельных определений	$r = 1,0$ градус цветн. ($P = 0,95$)
Контроль точности измерений по контрольным растворам, приготовленным из ГСО	12.1	Модуль относительного отклонения результата измерений в контрольном растворе от приписанного значения	$K_{ГХ} = 12\%$ для раствора 2, $K_{ГХ} = 3\%$ для раствора 7

Ведущий специалист



Р. Л. Кадис

Руководитель научно-исследовательского отдела
государственных эталонов
в области физико-химических измерений



Н. А. Конопелько

Бюджет неопределенности измерений
цветности в пробах питьевой и природных вод
фотометрическим методом на основе тест-комплекта «Цветность»

Уравнение измерений:

$$C = \frac{D}{K}$$

где: C – цветность, градус цветности;
 D – оптическая плотность воды, е.о.п.;
 K – градуировочный коэффициент, 1/градус цветности.

Относительная расширенная неопределенность измерений U , %:

$$U = k u_c$$

u_c – относительная суммарная стандартная неопределенность, %;
 $k = 2$ – коэффициент охвата.

Относительная суммарная стандартная неопределенность u_c включает следующие составляющие:

$$u_c = \sqrt{s_r^2 + u_{IX}^2 + u_{XCH}^2 + u_t^2}$$

s_r – относительное стандартное отклонение результатов измерений, %;
 u_{IX} – относительная неопределенность, связанная с установлением градуировочной характеристики, %;
 u_{XCH} – относительная неопределенность в значениях цветности растворов хром-кобальтовой шкалы, %;
 u_t – относительная неопределенность, связанная с изменением температуры окружающего воздуха, %.

Неопределенность в значениях цветности растворов хром-кобальтовой шкалы включает следующие составляющие:

$$u_{XCH} = \sqrt{u_{CO}^2 + u_{IP}^2}$$

u_{CO} – неопределенность, связанная с аттестованным значением стандартного образца, %;
 u_{IP} – неопределенность, связанная с приготовлением градуировочных растворов, %;

Источник неопределенности	Относительная стандартная неопределенность (вклад), %		
	Цветность, градусы		
	10	50	200
1. Разброс результатов измерений ¹	2,3	0,5	0,1
2. Установление градуировочной характеристики ²	5,9	1,2	0,3
3. Приготовление растворов хром-кобальтовой шкалы – аттестованное значение стандартного образца ³ – приготовление градуировочных растворов	2,9 0,4		
4. Изменение температуры окружающего воздуха ⁴	0,2		
Относительная суммарная стандартная неопределенность u_c, %	7,0	3,2	3,0
Относительная расширенная неопределенность U, % ($k = 2$)	14	6,4	6,0
принято	в диапазоне от 10 до 50: 15 % в диапазоне св. 50 до 200: 7 %		

Примечания:

1. Разброс результатов измерений выражен в виде относительного стандартного отклонения среднего из двух параллельных определений, s_r , которое вычислено в трех точках диапазона измерений, 10, 50 и 200 градусов цветности.
2. Оценка неопределенности получена по данным градуировочного эксперимента, состоящего из трех опытов, проведенных в разные дни. Относительная неопределенность $u_{гх}$ вычислена в трех точках диапазона измерений, 10, 50 и 200 градусов цветности.
3. Оценка неопределенности u_{CO} получена исходя из диапазона аттестованных значений ГСО 7853-2000 (от 475 до 525 градусов цветности) в предположении равномерного распределения.
4. Оценка неопределенности u_t получена исходя из диапазона температур от 10 °С до 35 °С и коэффициента объемного расширения воды $\alpha = 2,1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ в предположении равномерного распределения.

Ведущий специалист



Р. Л. Калис