

МЕТОДИКА

измерений массовой концентрации
ионов меди в пробах питьевой
и природных вод
фотометрическим методом
на основе портативных лабораторий
типа НКВ
и тест-комплекта «Медь»

МИ-19-191-20

СОДЕРЖАНИЕ

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ И НАЗНАЧЕНИЯ.....	3
2. ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ	3
3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ.....	4
4. ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ И РЕАГЕНТАМ	5
5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ.....	8
6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА.....	8
7. ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ.....	8
8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ.....	9
9. ПОДГОТОВКА ПРОБ К ИЗМЕРЕНИЯМ	14
10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ	15
11. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ	16
12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ.....	16
13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ	17
НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....	19
БИБЛИОГРАФИЯ	21
ПРИЛОЖЕНИЕ А	
Пример установления градуировочной характеристики.....	22
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	
Подтверждение пригодности методики для ранее не анализированных типов вод	23
ЗАКЛЮЧЕНИЕ о соответствии методики (метода) измерений установленным метрологическим требованиям к измерениям	24
ПРИЛОЖЕНИЕ к Заключению	25
СВИДЕТЕЛЬСТВО об аттестации (метода) измерений	26
МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	27

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ И НАЗНАЧЕНИЯ

1.1. Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации растворённых форм меди (по иону) в пробах вод объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

1.2. Методика применима при работе с тест-комплексом «Медь» [1] как с самостоятельным изделием, так и в составе портативных лабораторий типа НКВ (НКВ-1, НКВ-12) и предназначена для применения как в полевых, так и в лабораторных условиях.

1.3. Диапазон измерений массовой концентрации ионов меди и относительная расширенная неопределённость измерений по данной методике (при коэффициенте охвата $k = 2$) приведены в таблице 1.

1.4. ПДК меди в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 1,0 мг/дм³ [2]

1.5. Отбор проб воды проводят по нормативным документам, распространяющимся на соответствующий тип воды (например, ГОСТ Р 31861, ГОСТ Р 31862, ГОСТ Р 56237). Пробы отбирают в бутылки из полимерного материала, минимальный объём отобранной пробы воды — 100 см³.

При необходимости, пробы или их фильтраты могут быть консервированы подкислением до pH менее 2 добавлением 1,0 см³ раствора соляной кислоты 1:2 на каждые 100 см³ пробы. Максимальный рекомендуемый срок хранения консервированных проб составляет 3 суток при охлаждении до 2–5 °С. Отобранные без консервации пробы следует анализировать в течение 6 ч.

1.6. Подтверждение пригодности методики для ранее не анализированных типов вод выполняют в лаборатории. Процедура описана в приложении Б.

2. ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Диапазон измерений массовой концентрации ионов меди и относительная расширенная неопределённость измерений при коэффициенте охвата $k = 2$ приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Метрологические характеристики

Диапазон изменений массовой концентрации ионов меди, C_{cp} , мг/дм ³	Относительная расширенная неопределённость измерений*, U^0 , % (при $k = 2$)	Предел повторяемости результатов определений, (при $P = 0,95$) r , %
От 0,20 до 1,0	25	30
Св. 1,0 до 4,0	20	20
Св. 4,0 до 40 с разбавлением		

Примечание: Указанная неопределённость измерений соответствует границам относительной суммарной погрешности измерений ($\pm \delta$, %) при доверительной вероятности $P = 0,95$.

3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерения — фотометрический, основан на взаимодействии ионов двухвалентной меди с диэтилдитиокарбаматом натрия в слабоаммиачном растворе с образованием диэтилдитиокарбамата меди, окрашенного в жёлто-коричневый цвет [3]. Интенсивность окрашивания раствора пропорциональна массовой концентрации ионов меди в анализируемом растворе.

Измерения оптической плотности раствора выполняются при помощи фотоколориметра типа «Экотест-2020», при длине волны 470 нм.

Градуировочную характеристику устанавливают в диапазоне (0,10–4,0) мг/дм³ по градуировочным растворам, приготовленным из стандартного образца водного раствора меди (вариант 1) или реактива «медь сернокислая» (вариант 2) и дистиллированной воды.

Если массовая концентрация меди в анализируемой пробе превышает 4,0 мг/дм³, то допускается разбавление пробы так, чтобы концентрация меди соответствовала регламентированному диапазону. При вычислении результата измерения в этом случае необходимо учитывать коэффициент разбавления.

Определению мешает цветность воды более 20 градусов цветности, устраняемая кипячением пробы с персульфатом аммония [3]. Мешающее влияние железа и жёсткости воды устраняют добавлением к пробе раствора сегнетовой соли в ходе определения (см.п.9.1).

4. ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ И РЕАГЕНТАМ

При выполнении измерений применяют средства измерений, стандартные образцы и вспомогательные устройства, приведенные в табл. 2, реактивы и материалы, приведенные в табл. 3. В последних столбцах таблиц показана принадлежность к портативным лабораториям типа НКВ (обозначение — ПЛ), к тест-комплекту «Медь» (обозначение — ТК).

Таблица 2 — Средства измерений, стандартные образцы и вспомогательные устройства.

Наименование, маркировка	Нормативный документ	Основные параметры	ПЛ	ТК
2.1 Средства измерений				
Весы лабораторные Adventure ¹	ГОСТ Р 53228	Наибольший предел взвешивания 1500 г, дискретность 0,01 г, пределы допускаемой погрешности при эксплуатации ± 100 мг	—	—
Весы лабораторные Pioneer ¹	ГОСТ Р 53228	Наибольший предел взвешивания 65 г, дискретность 0,0001 г, пределы допускаемой погрешности при эксплуатации ± 1 мг	—	—
Колбы мерные: 2–50–2 2–100–2 2–1000–2	ГОСТ 1770	Пределы допускаемой погрешности: $\pm 0,12$ см ³ $\pm 0,20$ см ³ $\pm 0,50$ см ³	—	—
Пипетки градуированные: 2–1–2–1 2–1–2–2 2–2–2–5 2–2–2–10	ГОСТ 29227	Пределы допускаемой погрешности: $\pm 0,01$ см ³ , $\pm 0,02$ см ³ , $\pm 0,05$ см ³ , $\pm 0,1$ см ³	+	—
Фотоколориметр «Экотест-2020» ²	ТУ4215-010-41541647-2005	Диапазон измерений оптической плотности, от 0,000 до 2,000, дискретность 0,001.	—	—
2.2. Стандартные образцы				
Стандартный образец состава водного раствора ионов меди	ГОСТ 8.315	ГСО 7998-93 с аттестованным значением в интервале (0,95–1,05) г/дм ³ .	—	—

Наименование, маркировка	Нормативный документ	Основные параметры	ПЛ	ТК
2.3 Вспомогательные устройства ³				
Наименование, маркировка	Нормативный документ			
Плитка электрические с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева	ГОСТ 14919		–	–
Стаканчики для взвешивания (бюксы): СВ-14/18 СВ-34/12	ГОСТ 25336		–	–
Стаканы химические: В-1-100 ТХС В-1-500 ТХС В-1-1000 ТХС	ГОСТ 25336		–	–
Воронки лабораторные В-56-80 ХС	ГОСТ 25336		–	–
Воронка ПП d = 56 мм	ТУ 2297-004-72413222-2004		+	+
Колбы конические Кн-2-100-40 ТХС	ГОСТ 25336		+	+
Ложка мерная ПНД/ПП «Меди» 0,1 мл	ГОСТ Р 51760-2011		+	+
Палочки стеклянные, длина 25–30 см и Ø 3–4 мм	ГОСТ 25336		–	–
Пипетка Пастера полимерная, вместимостью 1 см ³ , любого производителя, например ООО «МиниМед»			+	+
Посуда тёмного стекла любого типа с притёртой пробкой вместимостью 1,0 дм ³ для хранения растворов	ГОСТ 25336		–	–
Пробирка градуированная с винтовыми пробками, вместимостью 15 см ³	ТУ 9464-015-29508133-2014		+	+
Склянки с метками «5», «10», «20» см ³ и пробкой, ФО-2-20	ТУ 9461-010-00480514-99		+	+
Контрольная шкала образцов окраски	КР.ПЛК.НПО2.ТИ-191-82182574-2020		+	+

Таблица 3 — Реактивы и материалы

Наименование	Нормативный документ	ПЛ	ТК
3.1 Реактивы			
Аммиак водный концентрированный, осч	ГОСТ 3760	—	—
Раствор аммиака 1:4	КР.ПЛК.НПО2.ТИ-191-82182574-2020	+	+
Калий-натрий виннокислый, чда	ГОСТ 5845	—	—
Медь сернокислая, чда	ГОСТ 4165	—	—
Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат, чда	ГОСТ 8864	—	—
Раствор сегнетовой соли	КР.ПЛК.НПО2.ТИ-191-82182574-2020	+	+
Раствор реагента	КР.ПЛК.НПО2.ТИ-191-82182574-2020	+	+
Серная кислота концентрированная, чда	ГОСТ 4204	—	—
Соляная кислота концентрированная, чда	ГОСТ 3118	—	—
Раствор соляной кислоты 1:2	КР.ПЛК.НПО2.ТИ-191-82182574-2020	+	+
Крахмал растворимый, чда	ГОСТ 10163	+	+
Раствор крахмала стабилизированный	КР.ПЛК.НПО2.ТИ-191-82182574-2020	+	+
Аммоний надсернокислый, чда	ГОСТ 20478	—	—
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709 ГОСТ Р 58144	—	—
3.2 Материалы			
Перчатки защитные нитриловые, одноразовые, любого производителя, например ООО «БИНОВИ»		+	+
Фильтры бумажные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678	+	+

Примечания.

1. Допускается использование аналогичных весов.
2. Допускается использование фотоколориметра другого типа (например, «Эксперт-003»), также допускается использование спектрофотометра, позволяющего измерять оптическую плотность растворов при длине волны 470 нм; кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм, при этом, оптическая плотность анализируемых растворов измеряется относительно раствора холостой пробы.
3. Допускается использование других, в том числе импортных вспомогательных устройств с характеристиками не хуже, чем у приведённых.
4. Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной.

5. 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 [5], требования пожарной безопасности [6]. Он должен быть ознакомлен со специфическими свойствами и действием на организм человека вредных веществ (аммиак, серная кислота), применяемых в данной МИ.

6. 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 получившим допуск к самостоятельной работе.

7. ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие условия:

- температура воздуха (22 ± 6) °С;
- атмосферное давление (84–106) кПа;
- относительная влажность воздуха – в соответствии с Руководством по эксплуатации применяемого фотометра;
- напряжение в сети (220 ± 10);
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц

7.2 При выполнении измерений с использованием портативных изделий — лабораторий типа НКВ, тест-комплекта «Медь» температура воздуха может быть от 10 до 35°С.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка посуды к измерениям

Стеклянную химическую посуду моют раствором синтетического моющего средства, тщательно промывают тёплой проточной водой не менее 4–5 раз, затем ополаскивают 2–3 раза дистиллированной водой.

Высушивание химической посуды производится на сушильном столе.

Пластиковую кювету промывают тёплой проточной водой не менее 8 раз, затем ополаскивают 2–3 раза дистиллированной водой и оставляют сушиться на воздухе.

8.2. Подготовка к выполнению измерений

Подготовка к выполнению измерений включает:

- приготовление растворов и реагентов;
- подготовка средств измерений;
- установление градуировочной характеристики.

Примечание: Установление градуировочной характеристики (п. 8.4) проводят в условиях лаборатории.

8.3. Приготовление растворов

8.3.1 Приготовление 0,1 % раствора диэтилдитиокарбамата натрия

1,0 г диэтилдитиокарбамата натрия растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, отфильтровывают через бумажный фильтр «синяя лента» и доводят объём раствора до 1 дм³ дистиллированной водой.

Раствор хранят в посуде из тёмного стекла.

Срок годности раствора — 1 мес.

8.3.2 Приготовление водного раствора аммиака

Раствор готовят разбавлением 25 %-ного раствора аммиака дистиллированной водой в соотношении 1:4.

Срок годности раствора — 3 мес.

8.3.3 Приготовление раствора калия-натрия виннокислого (сегнетовой соли)

50 г сегнетовой соли растворяют в 50 см³ дистиллированной воды.

Срок годности раствора — 3 мес.

8.3.4 Приготовление раствора крахмала

0,5 г крахмала растворяют в 100 см³ горячей дистиллированной воды.

Срок годности раствора — 4–5 дней. Раствор крахмала после его охлаждения можно стабилизировать добавлением 2–3 капель хлороформа. Срок годности стабилизированного раствора крахмала — 1 мес. при комнатной температуре и 4 мес. — при охлаждении до 2–5 °С.

8.3.5 Приготовление растворов для установления градуировочной характеристики

8.3.5.1 Приготовление основного раствора

Вариант 1. Приготовление основного раствора из ГСО 7998-93 (1,00 г/дм³).

5,0 см³ стандартного раствора из ампулы с помощью пипетки помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят объём раствора до метки раствором серной кислоты 0,1 моль/дм³.

1 см³ раствора содержит 0,10 мг ионов меди.

Раствор используется в день приготовления.

Вариант 2. Приготовление основного раствора из меди сернокислой 5-водной.

Навеску (0,393±0,005) г меди сернокислой 5-водной, взвешенную на аналитических весах, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, растворяют в 200–300 см³ дистиллированной воды и доводят объём раствора до метки дистиллированной водой.

1 см³ раствора содержит 0,10 мг ионов меди.

Срок годности раствора — 3 месяца.

8.3.5.2 Приготовление рабочего раствора

10,0 см³ основного раствора (п. 8.3.5) с помощью пипетки помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объём раствора до метки дистиллированной водой.

В 1 см³ раствора содержится 0,010 мг ионов меди.

Раствор используют свежеприготовленным.

8.3.6 Приготовление 5 % -ного раствора надсернистого аммония (используется для осветления анализируемой пробы воды)

5 г надсернистого аммония растворяют в 95 см³ дистиллированной воды.

Срок годности раствора — 3 мес.

8.4. Установление градуировочной характеристики

8.4.1 Для установления градуировочной характеристики готовят три серии градуировочных растворов в мерных колбах вместимостью 50 см³. Каждую серию градуировочных растворов готовят следующим образом: в ряд мерных колб (6 шт.) вместимостью 50 см³ с помощью пипеток вместимостью 1, 2, 5 см³ вносят определённый объём рабочего (или основного) раствора согласно таблице 4.

Таблица 4 — Приготовление серии градуировочных растворов

	Номер градуировочного раствора					
	1	2	3	4	5	6
Объём рабочего раствора (0,01мг/см ³), см ³	0,5	1,0	2,0	5,0	—	—
Объём основного раствора (0,1мг/ см ³), см ³	—	—	—	—	1,0	2,0
Дистиллированная вода, см ³	до 50					
Масса ионов меди в растворе, мг	0,005	0,010	0,020	0,05	0,10	0,20
Массовая концентрация ионов меди в растворе, мг/дм ³	0,10	0,20	0,40	1,0	2,0	4,0

Колбы закрывают пробками и тщательно перемешивают растворы. Градуировочные растворы хранению не подлежат.

8.4.2 С помощью мерной пипетки в ряд чистых и сухих склянок помещают по 10,0 см³ каждого градуировочного раствора. В каждую склянку добавляют 2 капли раствора соляной кислоты (1:2) и 5 капель раствора сегнетовой соли (п. 8.3.3), перемешивают. Затем последовательно прибавляют 1,0 см³ раствора аммиака (п. 8.3.2), 2 капли раствора крахмала (п. 8.3.4), 1,0 мл раствора диэтилдитиокарбамата натрия (п.8.3.1). После добавления каждого раствора склянку закрывают пробкой и встряхивают.

Для приготовления холостой пробы в склянку вносят 10,0 см³ дистиллированной воды и добавляют все реактивы по п. 8.4.2, пользуясь теми же пипетками.

Растворы выдерживают 20 мин для полного развития окраски. Оптическую плотность растворов (включая раствор холостой пробы) измеряют на фотоколориметре в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны $\lambda = 470$ нм.

Аналитическим сигналом i -го градуировочного раствора j -ой серии (D_{ij}) является разность оптической плотности i -го градуировочного раствора j -ой серии (D_{ij}^*) и оптической плотности раствора холостой пробы ($D_{х.п.}$).

$$D_{ij} = D_{ij}^* - D_{х.п.} \quad (1)$$

Примечание: Оптическая плотность фотометрируемого раствора холостой пробы не должна превышать 0,003 у.е., в противном случае обращают внимание на чистоту посуды, дистиллированной воды и используемых реактивов.

8.4.3 Аналогичную процедуру подготовки и измерения оптической плотности растворов выполняют для второй и третьей серии градуировочных растворов.

8.4.4 Аналитическим сигналом прибора для каждого градуировочного раствора является среднее арифметическое значение, вычисленное по формуле (2) при выполнении условия (3).

$$\bar{D}_i = \frac{\sum D_{ij}}{3} \quad (2)$$

$$\frac{D_{\max_{ij}} - D_{\min_{ij}}}{\bar{D}_i} \cdot 100 \leq d \quad (3)$$

где i — индекс, соответствует номеру градуировочного образца ($i = 1, 2 \dots 6$);

J — индекс, соответствующий серии градуировочного образца ($j = 1, 2, 3$);

$D_{\max_{ij}} \cdot D_{\min_{ij}}$ — аналитический сигнал i -го градуировочного раствора j -ой серии, максимальное и минимальное значение, у.е.;

d — норматив для проверки приемлемости аналитических сигналов прибора, %, при $P = 0,95$,

$d = 20$ % — для второго и третьего градуировочного раствора;

$d = 10$ % — для остальных градуировочных растворов.

Значение норматива d для первого градуировочного раствора не нормируется.

При несоблюдении условия (3) заново готовят три серии градуировочных растворов данной массовой концентрации ионов меди и проводят измерения оптической плотности.

8.4.5 Градуировочная характеристика описывается линейной зависимостью вида:

$$D = aC + b, \quad (4)$$

где D — аналитический сигнал (разность оптической плотности анализируемого раствора и раствора холостой пробы), у.е.;
 C — массовая концентрация ионов меди в растворе, мг/дм³;
 a и b — градуировочные коэффициенты, вычисляют с помощью программного обеспечения, прилагаемого к фотокolorиметру «Экотест-2020», или с помощью иной подходящей компьютерной программы обработки данных, реализующей метод наименьших квадратов. Пример градуировочной характеристики (градуировочного графика) приведён в приложении А к методике.

Градуировочная характеристика признаётся приемлемой при выполнении двух условий:

- если коэффициент детерминации $R^2 \geq 0,990$;
- если выполняется условие:

$$\frac{|\bar{D}_i - D_i^{ex}|}{D_i^{ex}} \cdot 100 \leq g \quad (5)$$

где $\bar{D}_i$ — аналитический сигнал i -го градуировочного раствора, среднее арифметическое по трём сериям градуировочного раствора, у.е.;

$\bar{D}_i^{ex}$ — аналитический сигнал i -го градуировочного раствора, найденный по градуировочной характеристике для соответствующего раствора, у.е.

g — норматив, для проверки приемлемости градуировочной характеристики, %;

$g = 15\%$ — для второго и третьего градуировочного раствора, %;

$g = 10\%$ — для остальных градуировочных растворов.

Значение норматива g для первого градуировочного раствора не нормируется.

Рабочий диапазон градуировочной характеристики от 0,20 до 4,0 мг/дм³

При несоблюдении условия (5) для какого-либо градуировочного раствора (кроме второго и последнего), допускается отбросить значение $\overline{D}_i$ для этого раствора, и установить новую градуировочную характеристику. Если условие (5) не соблюдается для большего числа градуировочных растворов, ГХ устанавливают заново.

8.4.6 Градуировочную характеристику устанавливают заново после ремонта фотоколориметра, при смене партий реактивов, после длительных перерывов в работе, а также после неудовлетворительных результатов контроля по п. 13.1.

9. ПОДГОТОВКА ПРОБ К ИЗМЕРЕНИЯМ

9.1. Для отделения растворённых форм меди от адсорбированных и взвешенных частиц проводят фильтрование проб на месте отбора. Пробу отфильтровывают через мембранный фильтр или фильтр «синяя лента» (первые порции фильтрата отбрасывают).

9.2. Если фильтрат окрашен его консервируют подкислением до pH менее 2 добавлением 1,0 см³ раствора соляной кислоты 1:2 на каждые 100 см³ пробы, и отвозят в лабораторию для обесцвечивания.

Для обесцвечивания фильтрата используют 5 %-ный раствор надсернистого аммония, процедуру выполняют следующим образом: на 50 см³ анализируемой воды (отмеряют цилиндром) прибавляют 2,5 см³ 5 %-ного раствора надсернистого аммония и 20 см³ дистиллированной воды, затем кипятят до получения первоначального объема — 50 см³. Для этой операции используют термостойкие конические колбы с нанесенной меткой, соответствующей — 50 см³. Затем раствор остужают, при необходимости объем в колбе доводят до нанесенной метки дистиллированной водой. Если анализируемая вода все еще окрашена, то настоящая методика измерений не пригодна.

9.3. Предварительная информация о содержании меди в анализируемой воде может быть получена с помощью контрольных шкал для визуального колориметрирования, входящих в тест-комплект «Медь» [1].

При ожидаемой массовой концентрации меди в анализируемой воде от 0,20 до 4,0 мг/дм³ — измерения выполняют без разбавления.

При ожидаемой массовой концентрации меди в анализируемой воде св. 4,0 до 40 мг/дм³ — измерения выполняют с разбавлением анализируемой пробы в 10 раз (коэффициент разбавления $k = 10$).

Для этого мерной пипеткой отбирают 5,0 см³ анализируемой воды, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой.

10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

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

11. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1. Массовую концентрацию ионов меди ($C_{1(2)}$, мг/дм³) для каждого из двух параллельных определений вычисляют по формуле:

$$C_{1(2)} = \frac{D_{1(2)} - b}{a} \cdot \kappa \quad (7)$$

где $D_{1(2)}$ — аналитический сигнал первого (второго) фотометрируемого раствора, у.е.

a и b — градуировочные коэффициенты, (п. 8.4.5);

κ — безразмерный коэффициент, соответствующий кратности разбавления анализируемой пробы воды. Для ожидаемой массовой концентрации меди св. 4,0 мг/дм³, $\kappa = 10$.

Если пробу воды не разбавляли, то $\kappa = 1$.

Примечание — Вычисления проводят с помощью программного обеспечения, прилагаемого к фотометру «Экотест-2020».

11.2. Результатом измерения массовой концентрации ионов меди в растворенной форме является среднее арифметическое (C_{cp} , г/дм³), вычисленное по формуле (8) при выполнении условия (9).

$$C_{cp} = \frac{C_1 + C_2}{2} \quad (8)$$

$$\frac{|C_1 - C_2|}{C_{cp}} \cdot 100 \leq r \quad (9)$$

где r — норматив для проверки приемлемости результатов определений, %.

Значение r указано в табл.1 методики.

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. Полученное значение массовой концентрации ионов меди округляют до разряда, который получается при вычислении значения абсолютной расширенной неопределенности измерений (абсолютной суммарной погрешности измерений) следующим образом: если значащая цифра значения абсолютной расширенной неопределенности измерений начинается с 1 или 2, то при округлении вычисленного значения неопределенности, оставляют две значащие цифры, если с 3 и выше, оставляют одну значащую цифру.

12.2. Результат измерений в полном формате записывают как:

$$(C_{cp} \pm U), \text{ мг/дм}^3 \text{ (при } k = 2) \quad (10)$$

где $\pm U$ — абсолютная расширенная неопределённость измерений, мг/дм³.

Примечание — Перевод значений расширенной неопределённости из относительных единиц $U^\circ(\%)$ в абсолютные единицы U (мг/дм³) осуществляют по формуле:

$$U = 0,01 \times U^\circ \times C_{cp} \quad (11)$$

где U° — относительная расширенная неопределённость, значение указано в табл. 1

Примеры записи:

(0,25 ± 0,06); (0,89 ± 0,22); (1,00 ± 0,25) мг/дм³

(1,20 ± 0,24); (5,6 ± 1,1); (14,4 ± 2,9); (39 ± 8) мг/дм³

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

13.1. Контроль градуировочной характеристики

Контроль градуировочной характеристики выполняют не реже 1 раза в квартал.

Образцами для контроля служат два раствора — с массовой концентрацией ионов меди 0,20 и 2,0 мг/дм³ (градуировочные растворы № 2 и 5 в табл. 4), соответственно. Контрольные растворы готовят аналогично градуировочным растворам в двух сериях в соответствии с п. 8.4.1.

Затем выполняют операции по п. 10.2 – 10.4 и вычисляют массовую концентрацию ионов меди в каждом из контрольных растворов по п. 11.

Результаты контроля признаются удовлетворительными если выполняется условие:

$$\frac{|C_n - C_{пр}|}{C_{пр}} \times 100 \leq K_{ГХ}, \quad (12)$$

где C_n — массовая концентрация ионов меди в контрольном растворе — найденное значение, мг/дм³;

$C_{пр}$ — массовая концентрация ионов меди в контрольном растворе — приписанное (табличное) значение, равное 0,20 и 2,0 мг/дм³ соответственно;

$K_{ГХ}$ норматив контроля, %;

$K_{ГХ} = 20\%$ — для контрольного раствора № 2;

$K_{ГХ} = 15\%$ — для контрольного раствора № 5.

При невыполнении условия (12) для одного из контрольных растворов, выясняют причины несоответствия, устраняют их, процедуру контроля выполняют заново. При повторном невыполнении условия (12) градуировочную характеристику устанавливают заново.

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

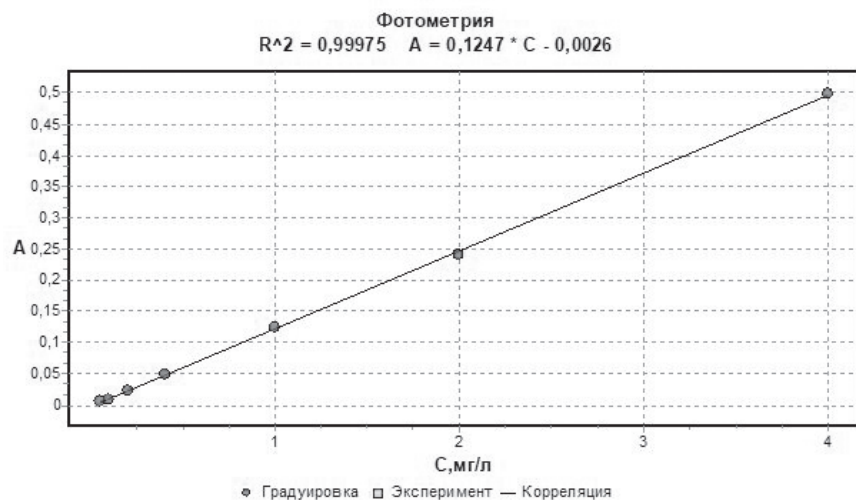
ГОСТ 31861-2012	Вода. Общие требования к отбору проб
ГОСТ 31862-2012	Вода питьевая. Отбор проб
ГОСТ Р 56237-2014 (ИСО 5667-5:2006)	Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах
ГОСТ 4388-72	Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди (с Изменением N 1)
ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80)	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия (с Изменениями N 1–10)
ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81)	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
ГОСТ 14919-83	Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия (с Изменениями N 1–7)
ГОСТ 25336-82	Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры (с Изменениями N 1–4)
ГОСТ 3760-79 (СТ СЭВ 3858-82)	Реактивы. Аммиак водный. Технические условия (с Изменениями N 1, 2)
ГОСТ 5845-79	Реактивы. Калий-натрий виннокислый 4-водный. Технические условия (с Изменением N 1)
ГОСТ 4165-78	Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3)
ГОСТ 8864-71	Реактивы. Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат 3-водный. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3)
ГОСТ 4204-77 (СТ СЭВ 3856-82)	Реактивы. Кислота серная. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, с Поправкой)
ГОСТ 3118-77	Реактивы. Кислота соляная. Технические условия (с Изменением N 1)

ГОСТ 10163-76	Реактивы. Крахмал растворимый. Технические условия (с Изменением N 1)
ГОСТ 20478-75	Аммоний надсерноокислый. Технические условия с (Изменениями N 1, 2, 3)
ГОСТ 6709-72	Вода дистиллированная. Технические условия (с Изменениями N 1, 2)
ГОСТ Р 58144-2018	Вода дистиллированная. Технические условия

БИБЛИОГРАФИЯ

- [1] ТУ 26.51.53-600-82182574-18 Тест-комплекты для химического анализа и укладки-лаборатории на основе тест-комплектов
- [2] ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования
- [3] ГОСТ 4388-72 Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди (с Изменением N 1)
- [4] ТУ 4215-010-41541647-2005 Фотоколориметры «ЭКОТЕСТ 2020»
- [5] ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с Изменениями N 1, 2)
- [6] ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. Общие требования (с Изменением N 1)
- [7] ТУ 9461-010-00480514-99 Флаконы из трубки стеклянной марок АБ-1 и НС-3 ФО, ФИ «Клин»
- [8] ТУ 6-09-1678-95 Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты)
- [9] КР.ПЛК.НПО2.ТИ-191-82182574-2020 Технологическая инструкция изготовления тест-комплекта «Медь»

Пример установления градуировочной характеристики



Подтверждение пригодности методики для ранее не анализированных типов вод

Подтверждение пригодности методики выполняют при возникновении сомнения в результатах анализа ввиду возможного наличия в пробе мешающих компонентов.

Пробу воды, поступившую на анализ, с содержанием ионов меди не менее $0,20 \text{ мг/дм}^3$, делят на две части. Одну часть анализируют в соответствии с методикой и получают результат измерения C_{np} (мг/дм^3). Во вторую часть вводят добавку – стандартный или рабочий раствор с массовой концентрацией ионов меди C_δ (мкг/см^3).

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 с помощью пипетки вносят определённый объём V_δ основного или рабочего раствора (п.п.8.3.5.1; 8.3.5.2) и доводят объём пробой анализируемой воды до метки. Объём добавки (V_δ) и концентрация (C_δ) должны быть такими, чтобы концентрация ионов меди в исходной пробе примерно удвоилась, а объём добавки был не больше 3 см^3 .

Пробу с добавкой анализируют в соответствии с методикой и получают результат $C_{np+\delta}$ (мг/дм^3). Анализ исходной пробы и пробы с добавкой проводит один и тот же оператор в сходных условиях.

Результат считают положительным, если выполняется соотношение:

$$0,7 \leq \left| \frac{C_{np+\delta} - C_{np}}{\Delta C_\delta} \right| \leq 1,3 \quad (\text{Б.1})$$

$\Delta C_\delta = \frac{V_\delta \times C_\delta}{50}$ — изменение концентрации ионов меди в пробе воды,

вызванное внесением добавки, мг/дм^3 ; в этой формуле: V_δ — объём добавки, см^3 ; C_δ — массовая концентрация ионов меди в добавке, мкг/см^3 ; 50 — объём мерной колбы, см^3 .

Уникальный номер записи об аккредитации в реестре аккредитованных лиц RA.RU.310494

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

о соответствии методики (метода) измерений установленным метрологическим требованиям к измерениям

№ Z 2083/207-(RA.RU.310494)-2020 от «14» декабря 2020 г.

Методика измерений массовой концентрации растворенных форм меди (по иону) в пробах вод объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования фотометрическим методом с использованием тест-комплекта «Медь», который используется как самостоятельное изделие, а также может использоваться портативными лабораториями типа НКВ, разработанная ЗАО «Крисмас+» (191180, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. Фонтанки, 102), описанная в проекте документа МИ-19-191-20 «Методика измерений массовой концентрации ионов меди в пробах питьевой и природных вод фотометрическим методом на основе портативных лабораторий типа НКВ и тест-комплекта "Медь"» (г. Санкт-Петербург, г. 2020, 15 с.),

соответствует метрологическим требованиям,

указанным в Приложении к Приказу Минприроды России от 07.12.2012 г. № 425 (с изменениями и дополнениями, согласно приказу Минприроды России от 05.07.2016 г. № 384) и в техническом задании, утвержденном директором производственно-лабораторного комплекса ЗАО «Крисмас+» 27.03.2019 г.

Результаты исследований методики и дополнительная информация представлены в Приложении.

И.о. генерального директора

_____ подписи

А.Н. Пронин
ЗАМЕСТИТЕЛЬ
ГЕНЕРАЛЬНОГО ДИРЕКТОРА
КРИВЦОВЕ.П.
ДОВЕРЕННОСТЬ №17
ОТ 30 ЯНВАРЯ 2020

ПРИЛОЖЕНИЕ к Заключению

№ Z 2083/207-(RA.RU.310494)-2020 от «14» декабря 2020 г.
на 1 листе

1. Результаты исследований (п.12 Порядка, утвержденного Приказом Минпромторга России № 4091)

№ п/п	Предмет оценки правильности и обоснованности	Оценка*)	Примечание
1	Выбор метода, средств измерений, стандартных образцов и других технических средств	+	
2	Установление последовательности и содержания операций	+	
3	Принятая математическая модель измерений	+	
4	Программа и объем экспериментальных исследований	+	
5	Выполненные теоретические исследования	+	С участием ВНИИМ
6	Выбор условий проведения измерений	+	
7	Выбор способов и средств обработки результатов измерений	+	
8	Выбор показателей точности измерений и установление их значений	+	С участием ВНИИМ
9	Выбор способов контроля показателей точности измерений	+	
10	Выбор способов обеспечения прослеживаемости результатов измерений	+	

*) - «+» - удовлетворительная оценка, «-» - неудовлетворительная оценка, «+/+» - оценка, ставшая удовлетворительной в результате корректирующих действий.

2. Выводы о соответствии (п.8 Порядка, утвержденного Приказом Минпромторга России № 4091)

№ п/п	Предмет подтверждения соответствия	Вывод
1	Методики - целевому назначению	Соответствует
2	Условий выполнения измерений - требованиям к применению методики	Соответствуют
3	Показателей точности измерений - установленным метрологическим требованиям к измерениям	Соответствуют
4	Используемых эталонов, средств измерений и стандартных образцов - условиям обеспечения прослеживаемости	Соответствуют
5	Записи результатов измерений - требованиям к единицам величин, допущенным к применению в РФ	Соответствуют
6	Форм представления результатов измерений - метрологическим требованиям к измерениям	Соответствуют

3. Дополнительная информация

3.1 Работа выполнялась по договору: № 207/3690-2019 от «04» декабря 2019 г., на сумму 240 000.00 рублей (с учетом НДС), между ЗАО «Крисмас+» и ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева».

3.2 Документы, поступившие в ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» для проведения аттестации:

1) Проект методики измерений, на 15 с.; 2) Техническое задание на разработку методики измерений массовой концентрации ионов меди (II) и массовой концентрации ионов марганца в пробах анализируемых вод фотометрическим методом, на 2 с.; 3) Отчетные материалы по установлению градуировочной характеристики и результатов измерений с использованием фотоколориметра «Экотест-2020» и тест-комплекта «Медь» (г. Санкт-Петербург, ЗАО «Крисмас+», 2020 г., на 4 с.).

3.3. Документы, переданные в ЗАО «Крисмас+»:

1) Замечания по проекту методики измерений в 4-х файлах;
2) Проект методики измерений (окончательный), на 15 с.;
3) Проект свидетельства об аттестации методики (метода) измерений (с приложением бюджета неопределенности измерений – 6 с.)

Руководитель отдела координации работ по комплексному метрологическому обеспечению инновационных разработок

Ю.Г. Солонецкий

Руководитель сектора аттестации методик (методов) измерений

Б.Р. Нежиховский

Ведущий специалист сектора аттестации методик (методов) измерений

Н.Н. Звягина

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИИ им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА»
(ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»)

190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19, тел.: +7 (812) 251-76-01, факс: +7 (812) 713-01-14
info@vniim.ru, www.vniim.ru

Уникальный номер записи об аккредитации в реестре аккредитованных лиц RA.RU.310494



ВНИИМ
им. Д.И. Менделеева

СВИДЕТЕЛЬСТВО
об аттестации методики (метода) измерений

№ 2083/207-(RA.RU.310494)-2020

Методика измерений массовой концентрации растворённых форм меди (по иону) в пробах вод объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования фотометрическим методом, разработанная ЗАО "Крисмас+" (191180, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. Фонтанки, 102) и регламентированная в документе МИ-19-191-20 «Методика измерений массовой концентрации ионов меди в пробах питьевой и природных вод фотометрическим методом на основе портативных лабораторий типа НКВ и тест-комплекта "Медь"» (г. Санкт-Петербург, г. 2020, 15 с.), аттестована в соответствии с порядком, утвержденным Приказом Минпромторга России № 4091 от 15.12.2015 г., и ГОСТ Р 8.563-2009.

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

Метрологические характеристики приведены на оборотной стороне свидетельства.

И.о. генерального директора



ЗАКРЕПЛЕНЫ
ГЕНЕРАЛЬНОГО ДИРЕКТОРА
КРИВЦОВ Е. П.
ДОВЕРЕННОСТЬ № 17
ОТ 18 ЯНВАРЯ 2020

А.Н. Пронин

«21» декабря 2020 г.

серия АМ № 1000068

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Таблица 1

Диапазон измерений массовой концентрации ионов меди, C_{cp} , мг/дм ³	Относительная расширенная неопределенность измерений*, U^* , % (при $k = 2$)	Предел повторяемости результатов определений, (при $P = 0,95$) r , %
От 0,20 до 1,0	25	30
Св. 1,0 до 4,0	20	20
Св. 4,0 до 40 с разбавлением		

Примечания: 1) Результат измерения (C_{cp} , мг/дм³) формируется на основе двух параллельных определений, выполненных для одной отобранной пробы анализируемой воды; 2) * - Соответствует границам относительной суммарной погрешности измерений ($\pm \delta$, %) при доверительной вероятности $P = 0,95$. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении к настоящему свидетельству на 6 с.

НОРМАТИВЫ

Таблица 2

Наименование операции	№ пункта в методике измерений	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Норматив
Проверка приемлемости значений аналитических сигналов градуировочных растворов при установлении градуировочной характеристики (ГХ)	8.4.4	Модуль разности значений аналитических сигналов* градуировочных растворов (ГР), отнесенный к среднему арифметическому	($P = 0,95$) $d = 20\%$ - для ГР 2 и ГР 3 $d = 10\%$ - для ост. ГР
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	8.4.5	Модуль относительного отклонения среднего аналитического сигнала для ГР от соответствующего значения по ГХ	$g = 15\%$ - для ГР 2 и ГР 3 $g = 10\%$ - для ост. ГР
Проверка приемлемости результатов параллельных определений массовой концентрации ионов меди	11.2	Модуль разности результатов двух определений, отнесенный к среднему арифметическому	($P = 0,95$) r - значение указано в табл.1
Контроль градуировочной характеристики	13.1	Модуль относительного отклонения массовой концентрации ионов меди в контрольном растворе (КР) от значения массовой концентрации ионов меди, приписанной этому раствору	$K_{IX} = 20\%$ - для КР 2 $K_{IX} = 15\%$ - для КР 5
Подтверждение пригодности методики для ранее не анализировавшихся типов вод	Приложение Б	Вычисляется по формуле (Б.1) МИ-19-191-20	не менее 0,7 не более 1,3

* - аналитический сигнал - разность оптической плотности градуировочного (анализируемого) и раствора холостой пробы

Метрологические характеристики методики измерений соответствуют обязательным метрологическим требованиям, указанным в Приложении к Приказу Минприроды России от 07.12.2012 г. № 425 (с изменениями и дополнениями, согласно приказу Минприроды России от 05.07.2016 г. № 384) и требованиям технического задания, утвержденного директором производственно-лабораторного комплекса ЗАО «Крисмас+» 27.03.2019 г.

Руководитель отдела координации работ по комплексному метрологическому обеспечению инновационных разработок

Ю.Г. Солонешник

Руководитель сектора аттестации методик (методов) измерений

Г.Р. Нежиховский

Ведущий специалист сектора аттестации методик (методов) измерений

Н.Н. Звягина