

МЕТОДИКА

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

МИ-18-192-20

СОДЕРЖАНИЕ

1. ОБЛАСЬ ПРИМЕНЕНИЯ И НАЗНАЧЕНИЯ	3
2. ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ	4
3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ.....	4
4. ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ И РЕАГЕНТАМ	5
5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ.....	8
6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА.....	9
7. ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ.....	9
8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ.....	10
9. ПОДГОТОВКА ПРОБ К ИЗМЕРЕНИЯМ	15
10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ	16
11. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ	16
12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ.....	17
13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ	18
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
МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	26
СВИДЕТЕЛЬСТВО об аттестации (метода) измерений	27

1. ОБЛАСЬ ПРИМЕНЕНИЯ И НАЗНАЧЕНИЯ

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

1.2. Методика применима при работе с тест-комплектom «Марганец» [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 марганца (II) и относительная расширенная неопределённость измерений по данной методике (при коэффициенте охвата $k = 2$) приведены в таблице 1.

1.4. ПДК марганца в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет $0,1 \text{ мг/дм}^3$ [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 см^3 .

При необходимости пробы или их фильтраты могут быть консервированы подкислением до pH менее 2 добавлением $0,6 \text{ см}^3$ раствора азотной кислоты 1:2 на каждые 100 см^3 пробы. Максимальный рекомендуемый срок хранения консервированных проб составляет 1 месяц при охлаждении до $2-5 \text{ }^\circ\text{C}$. Отобранные без консервации пробы следует анализировать в течение 4 ч.

1.6. Методика не применима для окрашенных проб анализируемой воды.

1.7. 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 марганца и относительная расширенная неопределённость измерений при коэффициенте охвата $k = 2$ приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Метрологические характеристики

Диапазон измерений массовой концентрации ионов марганца (II), C_{cp} , мг/дм ³	Относительная расширенная неопределённость измерений*, U^p , % (при $k = 2$)	Предел повторяемости результатов определений, (при $P = 0,95$) r , %
От 0,08 до 0,10	40	50
Св. 0,10 до 0,50	25	25
Св. 0,50 до 1,0	20	15
Св. 1,0 до 10,0 с разбавлением		

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

3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

3.1. Фотометрический метод определения марганца в растворённых формах основан на взаимодействии его в любой возможной степени окисления с формальдоксимом в щелочной среде (pH 10–13) с образованием комплекса, который быстро приобретает красно-коричневый цвет вследствие окисления кислородом воздуха. Окраска развивается в течение нескольких минут и устойчива длительное время (более 1 часа). Оптическую плотность, образующегося комплекса, измеряют на фотоколориметре в видимой области спектра 470 нм.

Примечание: Данный метод широко применяется на практике, в частности он реализован в ПНД Ф 14.1:2.103 [3] В настоящей методике он адаптирован применительно к портативному фотоколориметру для обеспечения возможности измерений в полевых условиях.

3.2. Градуировочную характеристику устанавливают в интервале массовой концентрации марганца (0,08–1,0) мг/дм³ по градуировочным растворам, приготовленным из стандартного образца водного раствора марганца (п. 8.3.7.1, вариант 1) или реактива перманганат калия (п. 8.3.7.1, вариант 2).

3.3. Если массовая концентрация марганца в анализируемой пробе превышает $1,0 \text{ мг/дм}^3$, то выполняется разбавление пробы так, чтобы концентрация марганца соответствовала регламентированному диапазону градуировочной характеристики. При вычислении результата в этом случае необходимо учитывать коэффициент разбавления

Предварительная полуколичественная оценка массовой концентрации ионов марганца в анализируемой пробе воды может быть получена с помощью контрольных шкал для визуального колориметрирования, входящих в тест-комплект «Марганец» [1].

3.4. Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием проб [3].

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

При выполнении измерений применяют средства измерений, стандартные образцы и вспомогательные устройства, приведённые в табл. 2, реактивы и материалы, приведённые в табл. 3. В последних столбцах таблиц показана принадлежность к портативным лабораториям типа НКВ (обозначение — ПЛ), к тест-комплекту «Марганец» (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 ^{г1}	ГОСТ Р 53228	Наибольший предел взвешивания 1500 г, дискретность 0,01 г, пределы допускаемой погрешности при эксплуатации $\pm 100 \text{ мг}$	—	—
Весы лабораторные Pioneer ^{г1}	ГОСТ Р 53228	Наибольший предел взвешивания 65 г, дискретность 0,0001 г, пределы допускаемой погрешности при эксплуатации $\pm 1 \text{ мг}$	—	—

Наименование, маркировка	Нормативный документ	Основные параметры	ПЛ	ТК
Колбы мерные: 2–50–2 2–100–2 2–1000–2	ГОСТ 1770	Пределы допускаемой погрешности: $\pm 0,12 \text{ см}^3$ $\pm 0,20 \text{ см}^3$ $\pm 0,50 \text{ см}^3$	–	–
Пипетки градуированные: 2–1–2–1 2–1–2–2 2–2–2–5 2–2–2–10	ГОСТ 29227	Пределы допускаемой погрешности: $\pm 0,01 \text{ см}^3$, $\pm 0,02 \text{ см}^3$, $\pm 0,05 \text{ см}^3$, $\pm 0,1 \text{ см}^3$	+	–
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 марганца	ГОСТ 8.315	ГСО 8056-94 с аттестованным значением в интервале (0,95–1,05) г/дм ³ .	–	–
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		+	+
Колбы конические Кн-2-100-40 ТХС Кн-2-2000-50 ТС	ГОСТ 25336		–	–
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»			+	+

Наименование, маркировка	Нормативный документ	Основные параметры	ПЛ	ТК
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-192-82182574-2020	+	+
Флакон для приготовления раствора на 20 см ³ , ВМ 20		ТУ 22.22.19-002-31040387-2018	+	+

Таблица 3 — Реактивы и материалы

Наименование	Нормативный документ	ПЛ	ТК
3.1 Реактивы			
Аммиак водный концентрированный, хч	ГОСТ 3760	—	—
Раствор аммиака (3:1)	КР.ПЛК.НПО2.ТИ-192-82182574-2020	+	+
Гидроксиламина гидрохлорид, чда	ГОСТ 5456	+	+
Раствор гидроксиламина солянокислого 10%	КР.ПЛК.НПО2.ТИ-192-82182574-2020	+	+
Динатриевая соль этилендиамина-N, N, N, N-тетрауксусной кислоты, дигидрат (трилон Б), чда	ГОСТ 10652	—	—
Калия перманганат, чда	ГОСТ 20490	—	—
Кислота азотная концентрированная, чда	ГОСТ 4461	—	—
Кислота серная концентрированная, чда	ГОСТ 4204	—	—
Натрия сульфит безводный, чда	ГОСТ 195	—	—
Раствор трилона Б 0,1 моль/л	КР.ПЛК.НПО2.ТИ-192-82182574-2020	+	+
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709 ГОСТ Р 58144	—	—
Формальдегид, 40 % раствор (формалин), ч	ГОСТ 1625	+	+
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 (ГОСТ 12.1.007), требования пожарной безопасности (ГОСТ 12.1.004). Он должен быть ознакомлен со специфическими свойствами и действием на организм человека вредных веществ (аммиак, формалин гидрохлорид гидроксидов, аммиачный раствор пероксида водорода), применяемых в данной МИ.

Раствор аммиака обладает раздражающим действием при попадании на кожные покровы, слизистые оболочки. Опасен при попадании в глаза.

При попадании раствора на кожу следует раствор быстро промокнуть тампоном (вата, тряпка, ветошь и т.п.). Место попадания раствора обильно промыть несильной струёй воды. Особенно опасен раствор аммиака при попадании в глаза. В этом случае глаза необходимо немедленно обильно промыть водой и 3% раствором борной кислоты и срочно обратиться к врачу.

При вдыхании паров аммиака возникает приступообразный кашель. При отравлении парами аммиака необходимо вдыхать тёплые водяные пары, пить тёплое молоко и срочно обратиться к врачу.

Формалин обладает резким запахом, при вдыхании вызывает слезотечение, першение в горле, нарушение ритма дыхания. При попадании на кожу вызывает зуд, легкую гиперемию. Впоследствии после воздействия наблюдаются аллергические дерматиты, заболевание ногтей.

Меры первой помощи: при ингаляционном воздействии — свежий воздух; при попадании внутрь — обильное питье воды; не следует вызывать рвоту; при попадании на кожные покровы — смыть проточной водой с мылом; при попадании в глаза — немедленно промыть проточной водой при широко раскрытой глазной щели; во всех случаях обратиться за медицинской помощью.

Гидрохлорид гидроксиламина вызывает аллергические дерматиты, при длительном контакте — экземы. При попадании внутрь может вызывать изменение состава крови. Не допускать попадания препарата внутрь организма и на кожу.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Измерения выполняются лаборантом, имеющим опыт работы в области аналитической химии и получившим допуск к самостоятельной работе.

7. ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1. При установлении градуировочной характеристики в лаборатории 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 «Марганец» температура воздуха может быть от 10 до 35°С.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка посуды к измерениям

Стекланную 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;
- подготовка средств измерений;
- установление градуировочной характеристики.

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

8.3. Приготовление растворов

8.3.1. Раствор формальдоксима

20 г гидрохлорида гидроксиламина растворяют в 200 см³ дистиллированной воды, добавляют 10 см³ формалина, перемешивают, добавляют еще 280 см³ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой склянке при температуре 2–5 °С.

Срок годности раствора 1 месяц.

8.3.2. Раствор гидроксиламина гидрохлорида, 10 %

50 г гидроксиламина солянокислого растворяют в 450 см³ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой склянке.

Срок годности раствора 1 месяц.

8.3.3. Раствор аммиака, 3:1

375 см³ аммиака водного смешивают с 125 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой склянке.

Срок годности раствора 3 месяца.

8.3.4. Раствор сульфита натрия, 10 %

10 г безводного сульфита натрия или 20 г гептагидрата сульфита натрия растворяют соответственно в 90 см³ или 80 см³ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой склянке при температуре 2–5°C.

Срок годности раствора 1 месяц.

8.3.5. Раствор трилона Б, 0,1 моль/дм³

9,3 г трилона Б растворяют в 250 см³ дистиллированной воды.

Срок годности раствора 1 месяц.

8.3.6. Раствор азотной кислоты 0,1 моль/дм³

7 см³ концентрированной азотной кислоты растворяют 1000 см³ дистиллированной воды.

Срок годности раствора 1 год.

8.3.7. Приготовление растворов для установления градуировочной характеристики

8.3.7.1. Приготовление основного раствора ионов марганца (II) с массовой концентрацией 50 мг/дм³

Вариант 1. Приготовление основного раствора из ГСО 8056-94 с содержанием ионов марганца (II) 1,0 г/дм³.

5,0 см³ стандартного раствора из ампулы с помощью пипетки помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем до метки раствором азотной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/дм³.

1 см³ раствора содержит 0,05 мг ионов марганца(II).

Хранят при $t = 4^{\circ}\text{C}$, в холодильнике.

Срок годности раствора — 3 месяца.

Вариант 2. Приготовление основного раствора из перманганата калия.

Навеску ($0,144 \pm 0,005$) г перманганата калия помещают в стакан вместимостью 100 см³ и растворяют в 50 см³ дистиллированной воды. Затем добавляют 2 см³ концентрированной серной кислоты, перемешивают и по каплям приливают раствор сульфита натрия до исчезновения розовой окраски. При этом Mn (VII) восстанавливается до Mn (II). Раствор нагревают до кипения, охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Хранят раствор в плотно закрытой посуде.

Срок годности раствора — 6 месяцев.

Пипеткой вместимостью 5 см³ отбирают 5,0 см³ основного раствора сульфата марганца, помещают в мерную колбу вместимостью

100 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор используют свежеприготовленным.

8.3.7.2. Приготовление рабочего раствора ионов марганца (II) с массовой концентрацией 5мг/дм³

10,0 см³ основного раствора (п. 8.4.1) с помощью пипетки помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

В 1,0 см³ раствора содержится 0,005 мг ионов марганца (II). Раствор используют свежеприготовленным.

8.4. Установление градуировочной характеристики

8.4.1. Для установления градуировочной характеристики готовят три серии градуировочных растворов. Каждую серию градуировочных растворов готовят следующим образом: в ряд мерных колб вместимостью 50 см³ с помощью пипеток вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³ вносят определенный объем рабочего раствора согласно таблице 4.

Таблица 4 — Приготовление серии градуировочных растворов

	Номер градуировочного раствора, <i>i</i>							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем рабочего раствора (п. 8.4.2), см ³	0,8	1,0	2,0	4,0	5,0	6,0	8,0	10,0
Дистиллированная вода, см ³	до 50							
Массовая концентрация ионов марганца(II) в растворе, мг/дм ³	0,08	0,10	0,20	0,40	0,50	0,60	0,80	1,00

Колбы закрывают пробками и тщательно перемешивают растворы.

Градуировочные растворы хранению не подлежат.

8.4.2. С помощью мерной пипетки вместимостью 10 см³ в ряд склянок из тест-комплекта помещают по 10,0 см³ каждого градуировочного раствора. Добавляют в ту же склянку 1,0 см³ раствора формальдоксима, пользуясь градуированной пипеткой вместимостью 1 см³, перемешивают и добавляют другой пипеткой 1,0 см³ раствора аммиака. Склянку закрывают пробкой, встряхивают для перемешивания раствора и выдерживают 5 мин. Добавляют пипеткой 1,0 см³

раствора трилона Б и другой пипеткой 1,0 см³ раствора гидроксилamina солянокислого. Слянку закрывают пробкой и встряхивают для перемешивания раствора.

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

Растворы оставляют на 30 мин для полного развития окраски. Измеряют оптическую плотность растворов на фотоколориметре в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны $\lambda = 470$ нм, начиная с раствора холостой пробы.

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 ($i = 1, 2 \dots 8$);

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

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

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

$d = 60\%$ — для первого и второго градуировочного раствора;

$d = 30\%$ — для третьего и четвертого градуировочного раствора;

$d = 17\%$ — 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 марганца 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 марганца в растворе, мг/дм³;

a и b — градуировочные коэффициенты, вычисляются с помощью программного обеспечения, прилагаемого к фотоколориметру «Экотест-2020», или с помощью иной подходящей компьютерной программы обработки данных, реализующей метод наименьших квадратов. Пример градуировочной характеристики (градуировочного графика) приведён в приложении А методики (рис.1).

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.;

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, %;

$g = 30\%$ — для первого и второго градуировочного раствора, %;

$g = 20\%$ — для третьего и четвёртого градуировочного раствора, %;

$g = 15\%$ — для остальных градуировочных растворов.

При несоблюдении условия (5) для какого-либо градуировочного раствора (кроме первого, второго и последнего), допускается отбросить значение $\bar{D}_i$ 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 марганца 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. Предварительная информация о составе пробы может быть получена с помощью контрольных шкал для визуального колориметрирования, входящих в тест-комплект «Марганец» [1]. Если массовая концентрация марганца в анализируемой пробе превышает $1,0 \text{ мг/дм}^3$, то выполняется разбавление.

Разбавление выполняют с помощью пипетки вместимостью 5 см^3 и мерной колбе вместимостью 50 см^3 . Коэффициент разбавления ($\kappa=10$) вычисляют по формуле (6):

$$\frac{V_{\kappa}}{V_{ал}} = \kappa \quad (6)$$

где V_{κ} — объём мерной колбы используемой для разбавления анализируемой пробы воды, $V_{\kappa} = 50 \text{ см}^3$;

$V_{ал}$ — объём аликвоты анализируемой пробы вод, взятый для разбавления, $V_{ал} = 5,0 \text{ см}^3$.

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 марганца ($C_{1(2)}$, мг/дм³) для каждого из двух параллельных определений вычисляют по формуле:

$$C_{1(2)} = \frac{D_{1(2)} - b}{a} \cdot \kappa \quad (8)$$

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 марганца 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 марганца в растворенной форме является среднее арифметическое (C_{cp} , г/дм³), вычисленное по формуле (9) при выполнении условия (10).

$$C_{cp} = \frac{C_1 + C_2}{2} \quad (9)$$

$$\frac{|C_1 - C_2|}{C_{cp}} \cdot 100 \leq r \quad (10)$$

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 марганца 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:

$$(C_{cp} \pm U), \text{ мг/дм}^3 \text{ (при } k = 2) \quad (11)$$

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

Примечание — Перевод значений расширенной неопределённости из относительных единиц $U\%$ 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:

$(0,08 \pm 0,03)$; $(0,10 \pm 0,04)$ мг/дм³

$(0,23 \pm 0,06)$; $(0,45 \pm 0,11)$ мг/дм³

$(0,56 \pm 0,11)$; $(1,30 \pm 0,26)$; $(8,6 \pm 1,7)$ 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 три раствора — с массовой концентрацией ионов марганца 0,08; 0,20; 0,60 мг/дм³ (градуировочные растворы №№ 1, 3, 6 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. 10.1 – 10.3 и вычисляют массовую концентрацию ионов марганца в каждом из контрольных растворов по п. 11.

Результаты контроля признаются удовлетворительными если выполняется условие:

$$\frac{|C_n - C_{пр}|}{C_{пр}} \times 100 \leq K_{ГХ}, \quad (13)$$

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

$C_{пр}$ — массовая концентрация ионов марганца в контрольном растворе — приписанное (табличное) значение, равное 0,08; 0,20 и 0,60 мг/дм³ соответственно;

$K_{ГХ}$ норматив контроля, %;

$K_{ГХ} = 35\%$ — для контрольного раствора № 1;

$K_{ГХ} = 25\%$ — для контрольного раствора № 3;

$K_{ГХ} = 20\%$ — для контрольного раствора № 6.

При невыполнении условия (13) для одного из контрольных растворов, выясняют причины несоответствия, устраняют их, процедуру контроля выполняют заново. При повторном невыполнении условия (13) градуировочную характеристику устанавливают заново.

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 10652-73 Реактивы. Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б). Технические условия (с Изменениями N 1, 2)

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. Общие требования (с Изменением N 1)

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с Изменениями N 1, 2)

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия (с Изменениями N 1-7)

ГОСТ 1625-2016 Формалин технический. Технические условия

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 195-77 Натрий сернистоокислый. Технические условия (с Изменениями N 1, 2)

ГОСТ 20490-75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3)

ГОСТ 24104-88 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры (с Изменениями N 1-4)

ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 31862-2012 Вода питьевая. Отбор проб

ГОСТ 3760-79 (СТ СЭВ 3858-82) Реактивы. Аммиак водный. Технические условия (с Изменениями N 1, 2)

ГОСТ 4204-77 (СТ СЭВ 3856-82) Реактивы. Кислота серная. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, с Поправкой)

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, с Поправкой)

ГОСТ 5456-79 Реактивы. Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия (с Изменением N 1)

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия (с Изменениями N 1, 2)

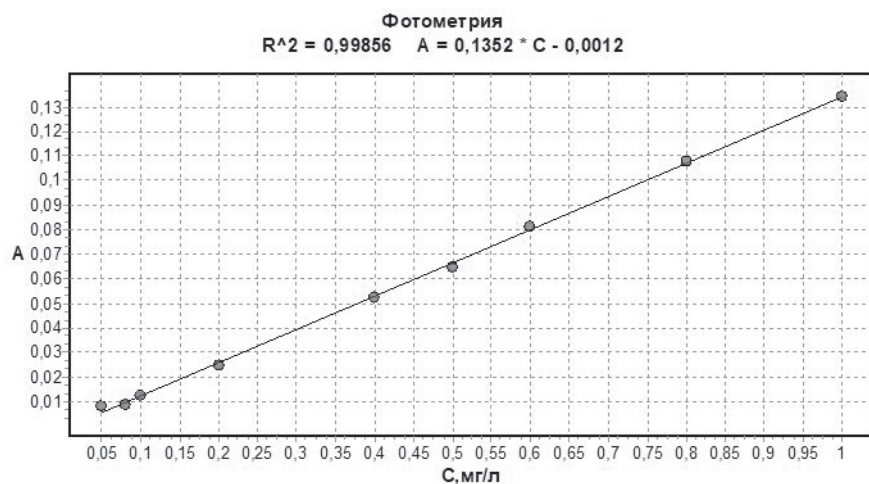
ГОСТ Р 58144-2018 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ Р 56237-2014 (ИСО 5667-5:2006) Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах

БИБЛИОГРАФИЯ

- [1] 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] ПНД Ф 14.1:2.103. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации марганца в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с формальдоксимом.
- [4] ТУ4215-010-41541647-2005 Технические условия. Фотоколориметр «Экотест-2020»
- [5] ТУ 9461-010-00480514-99 Флаконы из трубки стеклянной марок АБ-1 и НС-3 ФО, ФИ «Клин»
- [6] КР.ПЛК.НПО2.ТИ-192-82182574-2020 Технологическая инструкция изготовления тест-комплекта «Марганец»
- [7] ТУ 6-09-1678-95 Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты)

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 марганца не менее $0,1 \text{ мг/дм}^3$, 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 марганца 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.8.3.7.1; 8.3.7.2) и доводят объём пробой анализируемой воды до метки. Объём добавки (V_δ) и концентрация (C_δ) должны быть такими, чтобы концентрация ионов марганца 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 массовой концентрации ионов марганца

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

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
190005, Санкт-Петербург, Московский пр.19
Тел.: +7 (812) 251-76-01 E-mail: info@vniim.ru http://www.vniim.ru

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

№ Z 2082/207-(RA.RU.310494)-2020 от «14» декабря 2020 г.

Методика измерений массовой концентрации растворённых форм марганца (по иону (II)) в пробах вод объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования фотометрическим методом с использованием тест-комплекта «Марганец», 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-18-192-20 «Методика измерений массовой концентрации ионов марганца в пробах питьевой и природных вод фотометрическим методом на основе портативных лабораторий типа НКВ и тест-комплекта "Марганец"» (г. Санкт-Петербург, 2020 г., 14 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

_____ подписать 

А.Н. Пронин
ЗАМЕСТИТЕЛЬ
ГЕНЕРАЛЬНОГО ДИРЕКТОРА
ИВЦОВЕ, П.
ДОВЕРЕННОСТЬ №17
01.12.2020

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 14 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 «Марганец» (г. Санкт-Петербург, ЗАО «Крисмас+», 2020 г., на 4 с.).

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

1) Замечания по проекту методики измерений в 3-х файлах;
2) Проект методики измерений (окончательный), на 14 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



Г.Р. Нежиловский

Ведущий специалист сектора аттестации методик (методов) измерений



Н.Н. Звягина

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Таблица 1

Диапазон измерений массовой концентрации ионов марганца (II), $C_{гр}$, мг/дм ³	Относительная расширенная неопределенность измерений*, U^0 , % (при $k = 2$)	Предел повторяемости результатов определений, (при $P = 0,95$) r , %
От 0,08 до 0,10	40	50
Св. 0,10 до 0,50	25	25
Св. 0,50 до 1,0	20	15
Св. 1,0 до 10,0 с разбавлением		

Примечания: 1) Результат измерения ($C_{гр}$, 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 аналитических сигналов градуировочных растворов при установлении градуировочной характеристики (ГХ)	8.4.4	Модуль разности значений аналитических сигналов* градуировочных растворов (ГР), отнесенный к среднему арифметическому	($P = 0,95$) $d = 60\%$ - для ГР 1 и ГР 2 $d = 30\%$ - для ГР 3 и ГР 4 $d = 17\%$ - для ост. ГР
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	8.4.5	Модуль относительного отклонения среднего аналитического сигнала для ГР от соответствующего значения по ГХ	$g = 30\%$ - для ГР 1 и ГР 2 $g = 20\%$ - для ГР 3 и ГР 4 $g = 15\%$ - для ост. ГР
Проверка приемлемости результатов параллельных определений массовой концентрации ионов марганца (II)	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 марганца (II) в контрольном растворе (КР) от значения массовой концентрации ионов марганца (II), приспаванной этому раствору	$K_{гр} = 35\%$ - для КР 1 $K_{гр} = 25\%$ - для КР 3 $K_{гр} = 20\%$ - для КР 6
Подтверждение пригодности методики для ранее не анализированных типов вод	Приложение Б	Вычисляется по формуле (Б.1) МИ-18-192-20	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

Руководитель сектора аттестации методик (методов) измерений

Ведущий специалист сектора аттестации методик (методов) измерений

 Ю.Г. Солонетский
 Т.Р. Нежиловский
 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
№ 2082/207-(RA.RU.310494)-2020

Методика измерений массовой концентрации растворённых форм марганца (по иону (II)) 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-18-192-20 «Методика измерений массовой концентрации ионов марганца в пробах питьевой и природных вод фотометрическим методом на основе портативных лабораторий типа НКВ и тест-комплекта "Марганец"» (г. Санкт-Петербург, г. 2020, 14 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



ЗАВЕСТИТЕЛЬ
ГЕНЕРАЛЬНОГО ДИРЕКТОРА
КРИВЦОВ Е. П.
ДОВЕРЕННОСТЬ № 17
ОТ 20 ЯНВАРЯ 2020
А.Н. Пронин

«21» декабря 2020 г.

серия АМ № 1000067