



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ  
РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ**  
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ**  
**ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ**  
**МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ**

119361 Москва, Озёрная ул., д. 46

E-mail: [analyt-vm@vniims.ru](mailto:analyt-vm@vniims.ru)

Тел. (495) 437 9419

Факс: (495) 437 5666

## **СВИДЕТЕЛЬСТВО № 9-08**

### **ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ**

#### **МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ БРОМИД -, ИОДИД -, НИТРАТ- И НИТРИТ - АНИОНОВ В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Методика выполнения измерений массовой концентрации бромид -, иодид -, нитрат - и нитрит – анионов в питьевых, природных и очищенных сточных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, разработанная Лимнологическим институтом Сибирского отделения Российской Академии наук, аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–96, ГОСТ Р ИСО 5725-2002.

Аттестация осуществлена по результатам экспертизы МВИ.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на обороте настоящего свидетельства.

При реализации методики в лаборатории обеспечивают контроль стабильности результатов анализа на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения промежуточной прецизионности и показателя правильности.

Дата выдачи            21 февраля 2008 года

Заместитель директора



В.Н. Яншин

РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Анион	Диапазон измерений массовой концентрации, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm\delta$ , % при $P=0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_r$ , %	Предел повторяемости, г, % $P=0,95$ , $n=2$
Нитрит-ион	От 0,005 до 0,5 вкл.	25	9	12	25
	Св. 0,50 до 10 вкл.	15	5	7	15
Бромид-ион	От 0,005 до 0,025 вкл.	25	9	12	25
	Св. 0,025 до 0,5 вкл.	20	6	9	17
	Св. 0,50 до 10 вкл.	15	5	7	15
Нитрат-ион	От 0,0050 до 10 вкл.	15	5,5	7	15
Иодид-ион	От 0,005 до 0,025 вкл.	30	11	14	31
	Св. 0,025 до 0,5 вкл.	25	9	12	25
	Св. 0,5 до 10 вкл.	20	6	9	17

Начальник сектора



О.Л. Рутенберг

Научный сотрудник



С.В. Вихрова

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ  
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ  
БРОМИД-, ИОДИД-, НИТРАТ- И НИТРИТ - АНИОНОВ  
В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ  
МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ  
ХРОМАТОГРАФИИ**

**ИРКУТСК  
2008**

1 Методика разработана Лимнологическим институтом Сибирского отделения Российской Академии наук.

Директор

Старший научный сотрудник

М.А.Грачев

А.Л.Верещагин

2 Методика выполнения измерений аттестована Федеральным Государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии и стандартизации" (ФГУП "ВНИИМС"), Свидетельство об аттестации № 9-08 от 21 февраля 2008 г., порядковый номер регистрации в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора 04415, регистрационный код МВИ по Федеральному реестру ФР.1.31.2008.04415.

Настоящая методика устанавливает процедуру выполнения измерений массовой концентрации анионов  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $J^-$  в питьевых, природных и очищенных сточных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с многоволновым детектированием в диапазоне концентраций от 0,005 мг/дм<sup>3</sup> до 10 мг/дм<sup>3</sup>.

## 1 Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и её составляющих) результатов измерений не превышает значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Анион	Диапазон измерений массовой концентрации, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm\delta$ , % при $P=0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	Предел повторяемости, $r$ , % $P=0,95$ , $n=2$
Нитрит-ион	От 0,005 до 0,5 вкл.	25	9	12	25
	Св. 0,50 до 10 вкл.	15	5	7	15
Бромид-ион	От 0,005 до 0,025 вкл.	25	9	12	25
	Св. 0,025 до 0,5 вкл.	20	6	9	17
	Св. 0,50 до 10 вкл.	15	5	7	15
Нитрат-ион	От 0,005 до 10 вкл.	15	5,5	7	15
Иодид-ион	От 0,005 до 0,025 вкл.	30	11	14	31
	Св. 0,025 до 0,5 вкл.	25	9	12	25
	Св. 0,5 до 10 вкл.	20	6	9	17

## 2 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

### 2.1. Средства измерений

2.1.1 Хроматограф жидкостный "Милихром А-02" с колонкой хроматографической из нержавеющей стали, заполненной обращенно-фазовым сорбентом по ТУ 25-7405.0040-95.

2.1.2 Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104-2001.

2.1.3 Иономер универсальный (рН-метр) типа ЭВ-74 по ТУ 25-05-2147-78.

2.1.4 Пипетки градуированные 5-1-2-1; 5-1-2-2; 5-1-2-5; 5-2-2-10; 5-2-2-25 по ГОСТ 29227-91.

2.1.5 Колбы мерные 2-50-2; 2-100-2; 2-250-2; 2-500-2, 2-2000-2 по ГОСТ 1770-74.

2.1.6 Пробирка с пришлифованной пробкой вместимостью 20 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-74.

2.2 Вспомогательные устройства и материалы

2.2.1 Шкаф сушильный СНОЛ по ГОСТ 13474 – 79.

2.2.2 Колбы конические с пришлифованной пробкой вместимостью 100 см<sup>3</sup>, 10 шт. ГОСТ 25336-82.

2.2.3 Пластмассовый стакан вместимостью 1000 см<sup>3</sup>.

2.2.4 Эксикатор объемом 5 дм<sup>3</sup> по ГОСТ 25336-82.

2.2.5 Фильтр пористый стеклянный, пористость 100.

2.2.6 Поглотительный патрон Bakerbond octadecyl SPE C18 кат. № 7020.06 (J.T.Baker Inc., США).

2.3 Реактивы и материалы

2.3.1 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

2.3.2 Натрий фтористый кислый, квалификации "ч." по ГОСТ 11037-64.

2.3.3 Кислота серная ( $\rho=1,84$  кг/дм<sup>3</sup>), квалификации "х.ч." по ГОСТ 4204-77.

2.3.4 Метанол, квалификации "х.ч." по ГОСТ 6995-77.

2.3.5 Октадецилтриметиламмоний бромид кат. № 35.924-6 (Aldrich, США).

2.3.6 Калий азотисто-кислый  $KNO_2$ , квалификации "х.ч." по ГОСТ 4197-74.

2.3.7 Калий азотно-кислый  $KNO_3$ , квалификации "х.ч." по ГОСТ 4168-79.

2.3.8 Калий бромистый  $KBr$ , квалификации "х.ч." по ГОСТ 4160-74.

2.3.9 Калий иодистый  $KI$ , квалификации "х.ч." по ГОСТ 4232-74.

2.3.10 Калия гидроксид  $KOH$ , квалификации "х.ч." по ГОСТ 4234-77.

2.3.11 Гелий газообразный очищенный марки "В" по ТУ 51-940-80.

*Примечание: допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже приведенных выше.*

### 3 Метод измерений

Измерения выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детекцией на колонке с обращенной фазой, модифицированной октадецилтриметиламмоний бромидом. В результате модификации, заключающейся в прокачивании через колонку раствора октадецилтриметиламмоний бромида, последний сорбируется на обращенной фазе, придавая ей ионообменные свойства. Подготовленная таким образом колонка разделяет смесь анионов, а применение прямого детектирования позволяет регистрировать только поглощающие УФ излучение анионы (рис.1). Перед выполнением измерений хроматограф градуируют по градуировочным растворам для установления зависимости между массовой концентрацией определяемых анионов и площадями их пиков. При проведении измерений полученные зависимости используют для расчета массовой концентрации анионов по площадям их пиков на хроматограммах анализируемых образцов. Если имеются предварительные данные об анионном составе анализируемых вод, то градуировку можно проводить по двум-трем градуировочным смесям с массовой

концентрацией анионов, близкой к ожидаемой. В тех случаях, когда величина одного из пиков, соответствующих бромиду, нитриту или нитрату многократно превышает остальные и имеет место его наложение на соседние, элюент разбавляют вдвое. Это позволяет избежать перекрывания пиков за счет улучшения разрешения и увеличения времени выхода анионов, но, возможно (при использовании для элюирования только одного насоса хроматографа), будет потерян пик иодида, который в таком случае следует определять отдельно от других анионов.

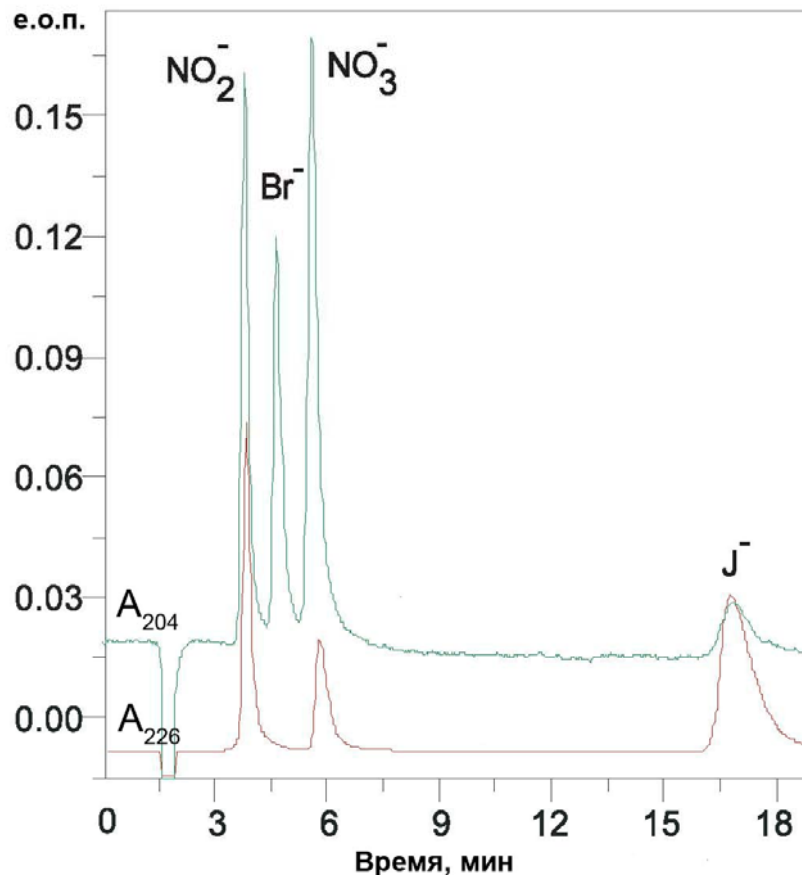


Рис. 1. Хроматограмма смеси анионов.  
Объем пробы  $10 \text{ мм}^3$ , массовая концентрация каждого аниона  $2,5 \text{ мг/дм}^3$ .

#### 4 Требования безопасности

При выполнении измерений соблюдают следующие требования безопасности.

4.1 При работе с реактивами соблюдают требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

4.2 При выполнении измерений соблюдают требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

4.3 При проведении измерений соблюдают требования пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91, и должны быть в наличии средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

4.4 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-88.

4.5 Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

## 5 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-химика, навыки и опыт работы в химической лаборатории, прошедших обучение хроматографическим методам анализа, стажировку на хроматографе "Милюхром А-02" и изучивших настоящую методику.

## 6 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха от 18°C до 25°C;
- атмосферное давление 84 кПа -107 кПа (630-800 ) мм.рт.ст;
- относительная влажность воздуха от 30% до 80%;
- напряжение переменного тока,  
питающего хроматограф  $220 \pm_{33}^{22}$  В;
- частота тока (50±1) Гц;
- отсутствие попадания прямого солнечного света на хроматограф.

## 7 Подготовка к выполнению измерений

7.1 Перед выполнением измерений по настоящей методике проводят следующие операции:

- подготовку (очистку) посуды, растворителей и реактивов;
- приготовление растворов;
- приготовление градуировочных растворов;
- модифицирование хроматографической колонки и градуировку хроматографа.

### 7.2 Подготовка посуды

Используемую при измерении посуду тщательно моют хромовой смесью, последовательно ополаскивают водопроводной и дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при температуре (120-150)°С.

### 7.3 Подготовка реактивов

Сухие реактивы, кроме октадецилтриметиламмоний бромид, фторида натрия и гидроксида калия, используемые при анализе, предварительно прокаливают в сушильном шкафу при температуре 120°С, в течение 6 ч и хранят в эксикаторе.

### 7.4 Приготовление растворов

7.4.1 Воду для приготовления раствора №7а и градуировочных растворов получают из дистиллированной воды согласно [А.1]. Обработанная таким образом вода (далее по тексту бидистиллированная) при хроматографировании по 8.1 при объеме пробы 1000 мм<sup>3</sup> не должна давать на хроматограмме сигналы, превышающие утроенный уровень шума прибора.

7.4.2 Приготовление водного раствора гидроксида калия с молярной концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup> для доведения растворов до требуемого *pH* (раствор №1)

Навеску 5,61 г гидроксида калия количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, растворяют в дистиллированной воде, затем доводят объем дистиллированной водой до метки.

7.4.3 Приготовление водного раствора гидроксида калия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup> для доведения растворов до требуемого *pH* (раствор №2)



Пипеткой переносят 10 см<sup>3</sup> раствора №1 в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят объем дистиллированной водой до метки.

7.4.4 Приготовление водного раствора гидроксида калия с молярной концентрацией 0,01 моль/дм<sup>3</sup> для доведения растворов до требуемого рН (раствор №3)

Пипеткой количественно переносят 1 см<sup>3</sup> раствора №1 в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят объем дистиллированной водой до метки.

7.4.5 Приготовление раствора фторида натрия с молярной концентрацией 0,5 моль/дм<sup>3</sup>. (Элюент, раствор №4)

Навеску 7,25 г натрия фтористого кислого растворяют при перемешивании в пластмассовом стакане в 400 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, добавляя твердый гидроксид калия и контролируя процесс рН-метром. При достижении раствором значения рН 7–7,3 последовательно растворами №№ 1, 2, 3 доводят рН до 7,5. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, добавляют 50 см<sup>3</sup> метанола, доводят объем дистиллированной водой до метки на колбе и фильтруют. Перед использованием раствор дегазируют гелием.

7.4.6 Приготовление раствора для модифицирования хроматографической колонки (раствор №5)

Навеску 40 мг октадецилтриметиламмоний бромиды помещают в пробирку с пришлифованной пробкой и пипеткой вносят туда 10 см<sup>3</sup> метанола. После полного растворения октадецилтриметиламмоний бромиды добавляют к раствору 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, перемешивают и тщательно фильтруют.

7.4.7 Приготовление раствора для промывки модифицированной хроматографической колонки (раствор №6)

Градуированной пипеткой помещают по 10 см<sup>3</sup> метанола и дистиллированной воды в пробирку с пришлифованной пробкой и перемешивают.

Растворы №№4, 5 и 6 готовят перед использованием.

Для остальных растворов условия и сроки хранения не нормируются.

7.5 Приготовление градуировочных растворов

7.5.1 Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией каждого аниона 10 мг/дм<sup>3</sup> (раствор № 7а)

37,6 мг калия азотистокислого, 29,8 мг калия бромистого, 32,6 мг калия азотнокислого и 26,2 мг калия йодистого растворяют в 1500 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 2 дм<sup>3</sup> и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Раствор №7а хранят в закрытом сосуде при температуре +5°С не более 2 месяцев.

7.5.2 Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией каждого аниона 1 мг/дм<sup>3</sup> (раствор № 7б)

10 см<sup>3</sup> градуировочного раствора № 7а пипеткой количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.5.3. Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией каждого аниона 0,1 мг/дм<sup>3</sup> (раствор №7в)

10 см<sup>3</sup> градуировочного раствора №7а пипеткой количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.5.4 Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией каждого аниона 0,01 мг/дм<sup>3</sup> (раствор № 7г)

10 см<sup>3</sup> градуировочного раствора №7в пипеткой количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.5.5 Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией каждого аниона 0,005 мг/дм<sup>3</sup> (раствор № 7д)

5 см<sup>3</sup> градуировочного раствора №7 в пипеткой количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Градуировочные растворы №№ 7б-7д готовят перед использованием.

## 7.6 Модифицирование хроматографической колонки

7.6.1 Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

7.6.2 Устанавливают температуру термостата 35°C. Хроматографическую колонку промывают 1 см<sup>3</sup> метанола и модифицируют, прокачивая через нее 10 см<sup>3</sup> раствора №5 при расходе 100 мм<sup>3</sup>/мин. Промывают колонку 0,3 см<sup>3</sup> раствора №6 и затем 1 см<sup>3</sup> дистиллированной воды (расход 100 мм<sup>3</sup>/мин).

7.6.3 Прокачивают через колонку элюент (раствор №4), регистрируя оптическую плотность выходящего из колонки раствора детектором хроматографа при длине волны 210 нм до постоянного поглощения при этой длине волны (дрейф нулевой линии не более 0,02 е.о.п. за 10 мин). Расход элюента: 100 мм<sup>3</sup>/мин.

## 7.7 Градуировка хроматографа

7.7.1 Градуировку хроматографа проводят по пяти градуировочным растворам (№№ 7а-7д). Каждую серию градуировочных растворов готовят, выполняя последовательно все операции по 7.5.1 - 7.5.5. Градуировочные растворы хроматографируют в соответствии с разделом 8 (порядок расположения пиков на хроматограмме показан на рис.1). С помощью прилагаемого к хроматографу программного обеспечения рассчитывают площади пиков анионов. Для иодид-аниона на длине волны 226 нм, для остальных анионов – на 204 нм.

Полученные площади приводят к объему введенного в хроматограф образца по формуле (1)

$$S_{i\text{np}} = \frac{S_i}{V}, \quad (1)$$

где  $S_{i\text{np}}$  – приведенная площадь пика  $i$ -го аниона, е.о.п.;

$S_i$  – найденная из хроматограммы площадь пика  $i$ -го аниона, е.о.п.·мм<sup>3</sup>;

$V$  – объем введенного образца, мм<sup>3</sup>.

Методом наименьших квадратов рассчитывают коэффициенты регрессии, доверительные интервалы и получают уравнение градуировочной зависимости в виде

$$S_{i\text{np}} = A_i + B_i \cdot C_i, \quad (2)$$

где  $S_{i\text{np}}$  – приведенная площадь пика  $i$ -го аниона, е.о.п.;

$C_i$  – массовая концентрация  $i$ -го аниона в градуировочном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;

$A_i, B_i$  – коэффициенты регрессии, е.о.п. и е.о.п./ мг·дм<sup>-3</sup> соответственно.

### 7.7.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировки проводят не реже 1 раза в три месяца, а также при смене реактивов и изменении условий анализа.

Образцами для контроля являются вновь приготовленные градуировочные растворы. Выбирают образцы в начале, в середине и в конце диапазона измерений и анализируют в точном соответствии с прописью методики.

Градуировочную характеристику считают стабильной, если для каждого аниона в каждом контрольном образце выполняется условие (3)

$$\frac{|S_{np}^{изм} - S_{np}^{сп}|}{S_{np}^{сп}} \leq K_{сп}, \quad (3)$$

где  $S_{np}^{сп}, S_{np}^{изм}$  – значения приведенной площади пика  $i$ -го аниона в образце для контроля, найденное по градуировочной характеристике и измеренное соответственно;  
 $K_{сп}$  – норматив контроля,  $K_{сп} = 0,5 \cdot \delta$ ,

где  $\pm\delta$  – границы относительной погрешности, % (таблица 1).

Если условие стабильности (3) не выполняется только для одного образца, то выполняют повторное измерение этого образца.

Если при повторном измерении условие (3) не выполняется, выясняют причины нестабильности и повторяют контроль стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировки прибор градуируют заново.

## 7.8 Подготовка пробы воды

7.8.1 Анализируемую воду отбирают и хранят согласно требованиям ГОСТ Р 51592-2000.

7.8.2 Перед выполнением измерений анализируемую воду фильтруют через поглотительный патрон с обращенной фазой для удаления примесей органических веществ.

## 8 Выполнение измерений

8.1 Измерения проводят при следующих условиях:

Элюент	раствор №4;
Длина волны детектора	204, 226 нм;
Расход элюента	100 мм <sup>3</sup> /мин;
Температура колонки	40°С.

При градуировке или измерении массовой концентраций анионов  $\geq 0,1$  мг/дм<sup>3</sup> хроматографирование выполняют при заполненных раствором №4 насосах, дозируя пробу автосамплером. При градуировке или измерении массовой концентраций анионов  $< 0,1$  мг/дм<sup>3</sup> заполняют насос Б раствором №4, а насос А – градуировочным или анализируемым раствором; дозируют пробу насосом А.

Элюирование проводят в изократическом режиме – элюентом, заполняющим насос Б.

8.2 Определение массовой концентрации основных анионов в анализируемой воде выполняют следующим образом.

8.2.1 Хроматографируют 50 мм<sup>3</sup> анализируемого раствора и идентифицируют пики по временам удерживания, сравнивая последние с временами удерживания пиков соответствующих анионов на хроматограмме градуировочного раствора с помощью прилагаемого к хроматографу программного обеспечения. Разность времен удерживания для соответствующих пиков не должны превышать  $\pm 5\%$ .

8.2.2 Рассчитывают приведенные площади пиков  $S_{i\ np}$  по формуле (1). По полученным данным приближенно оценивают массовые концентрации анионов с помощью имеющихся градуировочных зависимостей. Затем по таблице 2 определяют необходимый объем хроматографируемой пробы для анализа и дважды хроматографируют соответствующее количество образца.

Таблица 2

Диапазон измерений массовой концентрации аниона, мг/дм <sup>3</sup>	Объем хроматографируемой пробы, мм <sup>3</sup>
От 0,001 до 0,01 вкл.	1000
Св. 0,01 до 0,1 вкл.	500
Св. 0,1 до 1 вкл.	100
Св. 1 до 5 вкл.	40
Св. 5 до 10 вкл.	10

## 9 Обработка результатов измерений

9.1 Полученные площади пиков анионов приводят к объему введенного образца по формуле (1).

9.2 Массовую концентрацию  $i$ -го аниона в пробе  $C_i$ , мг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по уравнению:

$$C_i = \frac{S_{inp} - A_i}{B_i}, \quad (4)$$

где  $S_{inp}$  – приведенная площадь пика  $i$ -го аниона, е.о.п.;

$A_i, B_i$  – коэффициенты регрессии градуировочного уравнения для  $i$ -го аниона, е.о.п и е.о.п/ мг·дм<sup>-3</sup> соответственно.

9.2 За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости (5)

$$\frac{2 \cdot |C_{i1} - C_{i2}| \cdot 100}{(C_{i1} + C_{i2})} \leq r_i, \quad (5)$$

где  $C_{i1}, C_{i2}$  – результаты параллельных определений массовой концентрации  $i$ -го аниона в воде, мг/дм<sup>3</sup>;

$r_i$  – значение предела повторяемости для  $i$ -го аниона (таблица 1), %.

9.3 Если условие (5) не выполняется, получают еще два результата в полном соответствии с данной МВИ. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условие (6)

$$\frac{4 \cdot |C_{i \max} - C_{i \min}| \cdot 100}{(C_{i1} + C_{i2} + C_{i3} + C_{i4})} \leq CR_{i0,95}, \quad (6)$$

где  $C_{i \max}, C_{i \min}$  – максимальное и минимальное значения из полученных четырех результатов параллельных определений массовой концентрации  $i$ -го аниона в воде, мг/дм<sup>3</sup>;

$CR_{i0,95}$  – значение критического диапазона для уровня вероятности при  $P=0,95$  и

$n$  – числе результатов определений.  $CR_{0,95} = f(n) \cdot \sigma_r$ .

Для  $n=4$

$$CR_{0,95} = 3,6 \cdot \sigma_{ir}, \quad (7)$$

где  $\sigma_{ir}$  – показатель повторяемости для  $i$ -го аниона (таблица 1), %.

Если условие (б) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями методики.

9.4 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{C}_i \pm 0,01 \cdot \delta_i \cdot \bar{C}_i, \text{ при } P=0,95,$$

где  $C_i$  – среднее арифметическое значение результатов  $n$  определений  $i$ -го аниона, признанных приемлемыми по 9.2, 9.3, мг/дм<sup>3</sup>;

$\pm\delta_i$  – границы относительной погрешности измерений  $i$ -го аниона, % (таблица 1).

В случае если массовая концентрация аниона менее нижней (более верхней) границы диапазона измерений, производят следующую запись в журнале: "массовая концентрация \_\_\_\_\_ иона менее 0,005 мг/дм<sup>3</sup> (более 10 мг/дм<sup>3</sup>)".

## **10 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории**

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности по 6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и показателя правильности по 6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории. Рекомендуется устанавливать контролируемый период таким образом, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют качество работы оператора.

**Приложение А**  
(обязательное)

- А.1 Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. Ленинград: Химия, 1970. С. 34.
- А.2 Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Ленинград: Химия, 1986. 431 с.
- А.3 Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М: Мир, 1976. 541 с.
- А.4 ГОСТ 8.563 - 96 ГСИ. Методики выполнения измерений.
- А.5 ГОСТ 27384-02 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.
- А.6 ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб.