

Методики количественного химического анализа питьевой и природной вод для внелабораторных и лабораторных условий

Муравьев Александр Григорьевич, кандидат химических наук

Телефон: 8-812-575-88-14

Е-мэйл: muravyov@christmas-plus.ru

Сайт: christmas-plus.ru

Санкт-Петербург, ЗАО «Крисмас+», директор производственно-лабораторного комплекса, руководитель учебного центра.

Кадис Рувим Лазаревич,

Санкт-Петербург, ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», ведущий сотрудник, Ph.D.

Аннотация.

В докладе освещён опыт специалистов производственно-лабораторного комплекса ЗАО «Крисмас+» по разработке и аттестации ряда новых методик количественного химического анализа (КХА) для определения показателей качества питьевой и природной воды. Приводятся рабочие условия измерений для ряда методик, более широкие по сравнению с указанными в большинстве действующих НТД классов ПНД Ф 14 и РД 52.24, а также другие преимущества - портативность оборудования, унификация средств дозирования и др. Показаны возможности модификации действующих НТД и отличительные признаки, определяющие необходимость аттестации этих методик в соответствии с Законом «Об обеспечении единства измерений». Продемонстрированы особенности проведённых аттестационных исследований, ставящих целью установление метрологических характеристик рассматриваемых методик. Отличие использованного подхода при аттестации состоит в следовании международно признанным способам выражения точности результатов.

Представлены возможности использования методик в полевых (внелабораторных) и лабораторных условиях как непосредственно, так и применительно к созданию портативных специализированных комплектов для химических измерений.

Ключевые слова: анализ воды, количественный химический анализ, методика, метрологическая аттестация, внелабораторный анализ, портативная лаборатория, тест-комплект, унификация.

Разработка и аттестация методики химического количественного анализа (КХА) считается специалистами непростой задачей. Создание подобной методики для внелабораторных условий всегда представлялось проблематичным. А разработка несложного оборудования, позволяющего реализовать химические измерения в полевых условиях стала возможной благодаря многолетней работе специалистов Санкт-Петербургского научно-производственного объединения ЗАО «Крисмас+». Данные работы выполнялись в порядке мероприятий по обеспечению единства и правильности измерений с использованием производимого ЗАО «Крисмас+» оборудования – тест-комплектами и портативными лабораториями для анализа воды, и включали работы по аттестации ряда новых методик количественного химического анализа для определения показателей качества питьевой и природной воды.

Перечень разработанных и аттестованных методик приведён в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики аттестованных методик ЗАО «Крисмас+»

Наименование показателя	Диапазон определяемых концентраций	Объем пробы, мл	Используемые методы	Обозначение НТД	Номер свидетельства об аттестации/ Рег. код МВИ по ФР
Алюминий	0,15–1,0 мг/л	10	ФМ, с алюминоном	МВИ-06-151-12	287/242-(01.00250-2008)-2012/ ФР.1.31.2013.15508
Аммоний	0,2–4,0 мг/л	5	ФМ, с реактивом Несслера	МВИ-04-148-10	32/242-(01.00250-2008)-2010/ ФР.1.31.2011.09964
Железо	0,05–2,0 мг/л	10	ФМ, с орто-фенантролином	МВИ-01-190-09	242/32-2009/ ФР.1.31.2009.06499
Нитриты	0,04–2,0 мг/л	5	ФМ, с реактивом Грисса	МВИ-04-149-14	558/242-(01.00250-2008)-2014
Ортофосфаты	0,1–3,5 мг/л	10	ФМ, с молибдатом аммония и аскорбиновой кислотой	МВИ-05-240-10	108/242-(01.00250-2008)-2011/ ФР.1.31.2011.09965
Фториды	0,04–3,0 мг/л	5	ФМ, с лантан(III)ализарин-комплексом	МВИ-14-155-13	489/242-(01.00250-2008)-2013/ ФР.1.31.2014.17765
Хлориды	10–350 мг/л	10–250	ТМ, с нитратом серебра	МВИ-02-144-09	№ 242/75-2009/ ФР.1.31.2009.06500
Сульфаты	50–1000 мг/л	10	ТМ, с индикатором органиловым К	МВИ-15-142а-12	317/242-(01.00250-2008)-2012/ ФР.1.31.2013.15509
Цветность	10–200 град. цветности	5	ФМ, хром-кобальтовая шкала	МВИ-10-157-12	440/242-(01.00250-2008)/ ФР.1.31.2013.16080

Учитывая, что измерения с применением портативного оборудования могут выполняться в полевых (внелабораторных) условиях, следовало установить также рабочие условия измерений, создающие удобства для оператора. Это также стало возможным благодаря проведённым аттестационным исследованиям. В табл.2 приведены рабочие условия измерений для новых («полевых») методик, пригодных для внелабораторного применения.

Таблица 2

Фактор	Тест-комплекты, полевые лаборатории	«Полевые» МКХА ЗАО «Крисмас+»	Типовая методика КХА воды
Температура, °С	От 5 до 50	От 10 до 35	От 15 до 25
Давление, мм рт. ст.	Не реглам. (*)	Не реглам. (*)	От 630 до 800
Отн. влажность, %	Не реглам. (*)	Не реглам. (*)	не более 90 % при 25°С

(*) За исключением требований к фотоэлектроколориметру.

Из данных табл. 2 следует, что новые аттестованные методики, по сравнению с данными для типовых методик КХА воды (классов ПНД Ф 14 и РД 52.24), характеризуются более широкими значениями рабочих температур, в то время как давление и относительная влажность не являются регламентированными параметрами.

Следует отметить и другие преимущества вновь аттестованных методик, состоящие в возможности использования портативного оборудования, унифицированных средств дозирования реактивов, растворов и проб и т.п.

В настоящее время существуют различные методики КХА проб воды, регламентирующие действующими нормативными документами химические измерения подчас одних и тех же показателей разными методами. Поэтому, при решении поставленных перед разработчиками задач в области метрологии и качества измерений, при проектировании оборудования следовало либо в максимальной степени воспользоваться текстом существующей методики, модифицировав её, либо, признав отличия в применяемых средствах измерений и др. посуде существенными, проводить разработку методики как новой и проводить её метрологическую аттестацию. Метрологическая аттестация необходима не только в случае применения методики и соответствующего портативного оборудования в области технического регулирования, но и для создания доверия к соответствующей продукции со стороны потребителей. Проведённые работы показали возможности модификации действующих НТД и позволили сформулировать отличительные признаки, определяющие необходимость аттестации этих методик в соответствии с Законом «Об обеспечении единства измерений» (или подтвердить, что аттестации методики не требуется).

В соответствии с Федеральным законом № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» (Статья 5) методики измерений, используемые в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, подлежат аттестации. Содержание работ по аттестации методик измерений определено в ГОСТ Р 8.563–2009. В ходе аттестации должны быть найдены метрологические характеристики методики и подтверждено соответствие методики установленным в данной области измерений метрологическим требованиям. Отличие нашего подхода в аттестации методик КХА проб воды состоит в том, что мы следуем международно признанным способам выражения точности результатов.

К числу основных метрологических характеристик относятся диапазон и показатели точности измерений; установление показателей точности – наиболее важный аспект аттестационных исследований. В этой работе ВНИИМ им. Д. И. Менделеева следовал рекомендациям международных метрологических организаций, таких как Объединённый Комитет по Руководствам в Области Метрологии (JCGM), и, прежде всего, – правилам и рекомендациям, сформулированным в *Руководстве по выражению неопределённости измерений* (JCGM 100:2008, ГОСТ Р 54500.3–2011). Применительно к задачам химического анализа эти правила и разработанные на их основе примеры изложены в документе ЕВРАХИМ *Количественное описание неопределённости в аналитических измерениях* (QUAM), который служит основой в работе по аттестации методик химического анализа во ВНИИМ.

Рассмотрение всех источников неопределённости в методиках анализа и составление так называемого бюджета неопределённости представляет собой весьма трудный и ответственный этап работы. Накопленный опыт по аттестации методик анализа вод, разрабатываемых ЗАО «Крисмас+» и применимых к использованию во внелабораторных условиях, позволяет сосредоточить внимание на нескольких источниках неопределённости, характерных для таких методик, и оптимизировать экспериментальные подходы к их оцениванию. Эти, типичные, источники неопределённости таковы:

- *Случайный разброс результатов*

В методиках анализа вод обычно предусматривается выполнение двух параллельных определений, что позволяет получить оценку повторяемости уже на стадии разработ-

ки методики, при анализе проб известного состава с целью проверки правильности измерений.

▪ *Установление градуировочной характеристики*

Эта составляющая неопределённости объединяет экспериментальный разброс, погрешности линейной аппроксимации градуировочной функции, приготовление градуировочных растворов и степень чистоты используемых для этого реактивов (стандартных образцов).

▪ *Температура окружающего воздуха*

Важность этой составляющей неопределенности связана с относительно широким диапазоном температур (от 10°C до 35°C), в котором применяются полевые методики. В простейшем случае речь идет о влиянии температуры (т.е. отличия рабочей температуры от той, при которой выполнена градуировка) на концентрацию растворов. В более сложных случаях приходится учитывать влияние температуры на протекание химической реакции, лежащей в основе аналитического метода.

▪ *Влияние мешающих компонентов*

Это наиболее трудно оцениваемый источник неопределённости. Необходимую информацию можно получить из специально поставленных экспериментов исходя из предполагаемого содержания мешающих компонентов в пробах и ограничений, устанавливаемых в методике.

Процесс оценивания неопределенности измерений включает несколько этапов:

- Описание измеряемой величины;
- Выявление источников неопределенности;
- Количественное выражение составляющих неопределенности;
- Вычисление суммарной неопределенности.

Примером аттестационных исследований может служить оценивание неопределенности измерений в одной из аттестованных методик КХА – «Методике измерений массовой концентрации нитрит-ионов в пробах питьевой и природных вод фотометрическим методом на основе тест-комплекта «Нитриты». Диапазон измерений по методике: от 0,040 до 2,0 мг/дм³. В основе методики лежит образование (по реакции с реактивом Грисса) окрашенного соединения с максимумом поглощения при $\lambda = 520$ нм.

Ниже, для иллюстрации расчётного аппарата аттестационных исследований, приводим (выборочно) материал из бюджета неопределённости, составленного по итогам исследований названной методики КХА.

Измеряемая величина и полное уравнение измерений описываются формулой:

$$C = \frac{D - b}{a} \cdot k \cdot f_T \cdot f_{MK}$$

где: C – массовая концентрация нитрит-ионов, мг/дм³;

D – оптическая плотность раствора, е.о.п.;

a и b – градуировочные коэффициенты;

k – коэффициент разбавления;

f_T, f_{MK} – поправочные множители, учитывающие влияние таких факторов, как температура и мешающие компоненты. (Числовые значения f_T и f_{MK} принимаются равными единице, но их неопределенности входят в бюджет.)

Относительная расширенная неопределенность U , %:

$$U = k u_c,$$

где u_c – относительная суммарная стандартная неопределенность, %;

$k = 2$ – коэффициент охвата.

Относительная суммарная стандартная неопределенность u_c

$$u_c = \sqrt{s^2 + u_{ГХ}^2 + u_{ГР}^2 + u_k^2 + u_T^2 + u_{МК}^2}$$

включает следующие составляющие:

s – относительное стандартное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости, %;

$u_{ГХ}$ – относительная неопределённость, связанная с установлением градуировочной характеристики, %;

$u_{ГР}$ – относительная неопределённость в концентрации градуировочных растворов, %, которая в свою очередь включает неопределённость, связанную с значением стандартного образца, $u_{СО}$, неопределённость, связанную с приготовлением стандартных растворов, $u_{СР}$, и неопределённость, связанную с приготовлением градуировочной серии, $u_{ГС}$;

u_k – относительная неопределённость в значении коэффициента разбавления, %;

u_T – относительная неопределённость, связанная с влиянием температуры, %;

$u_{МК}$ – относительная неопределённость, связанная с наличием в пробе мешающих компонентов, %.

Полученные оценки составляющих неопределённости приведены в «Бюджете неопределённости измерений», прилагаемому к свидетельству об аттестации методики.

Из полученных материалов следует, что относительная расширенная неопределённость измерений по данной методике составляет:

(33,3 – 223·С) % в диапазоне от 0,040 до 0,099 мг/дм³ и

10 % в диапазоне от 0,10 до 2,0 мг/дм³.

Согласно ГОСТ 27384–2002 «Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств», норма погрешности измерений нитритов в водах составляет 25 % (при концентрации на уровне 3,0 мг/дм³). Из полученных результатов следует, что рассматриваемая методика измерений соответствует установленным метрологическим требованиям.

Образцы портативного оборудования, разработанного для применения в полевых и лабораторных условиях, приведены на рисунке.



Рисунок. Портативное оборудование для анализа воды в полевых и лабораторных условиях:

а – портативная экспресс-лаборатория НКВ-12; б – тест-комплекты.

Универсальность применения оборудования для анализа вод к использованию как в полевых, так и в лабораторных условиях, обуславливает перспективность разработанных образцов для применения в учебных и мало оснащённых профессиональных лабораториях, в том числе при **настольном использовании оборудования** (в частности, экспресс-лаборатории НКВ-12), что позволяет создать значительную экономию средств и других ресурсов.

Таким образом, выполненный комплекс работ по созданию пригодных для внелабораторного применения методик КХА питьевой и природной вод позволил разработать и обосновать характеристики при анализе с применением универсального портативного оборудования, применимого для полевых и лабораторных исследований проб.

Список литературы

1. Муравьёв А.Г. Новации: «полевые» МВИ / Методы оценки соответствия, РИА «Стандарты и качество». – 2010, **9**, с.22-24.

2. Муравьёв А.Г., Осадчая Н.А. Преодоление противоречий в химическом анализе: от тест-систем к методикам выполнения измерений. Сборник тезисов докладов семинара «Противоречия в химико-аналитической практике и пути их преодоления», в рамках 10-й международной специализированной выставки «АналитикаЭкспо-2012», КВЦ «СОКОЛЬНИКИ», г. Москва, 10 апреля 2012 г.

3. Руководство по анализу воды. Питьевая и природная вода, почвенные вытяжки / Под ред. к.х.н. А.Г. Муравьёва.– Изд. 2-е, перераб. – Спб.: «Крисмас+», 2012. – 264 с., илл.

3. Муравьёв А.Г. Проведение аналитического химического контроля на предприятиях теплоэнергетики с применением портативного оборудования. / ВодаMagazine. – 2014, **2(78)**, с.26-29.