МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Министра
_____ В.Ф.Костин
марта 1996 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ОЛОВА В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ФЕНИЛФЛУОРОНОМ.

ПНД Ф 14.1:2.55—96.

Методика допущена для целей государственного экологического контроля.

Москва 1996 г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

Методика рассмотрена и одобрена Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и Главным метрологом Минприроды РФ.

Главный метролог Минприроды РФ С. В. Маркин

Начальник ГУАК Г. М. Цветков

Разработчик: ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды МПР России – ФГУ «ФЦАМ» (ранее ГУАК Минприроды РФ и ФГУ «ЦЭКА» МПР России).

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–1-2002 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.01.03.029/2004 в МВИ внесены изменения ***(Протокол № 1 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ» МПР России от 03.03.2004).***

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает фотометрическую методику количественного химического анализа проб природных и сточных вод для определения в них ионов олова при массовой концентрации от 0,001 до 0,02 мг/дм^3 с предварительным концентрированием.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием ионов германия, сурьмы (свыше 0,1 мг), молибдена, вольфрама, циркония, титана, гафния, ниобия и органических веществ, устраняются в ходе подготовки пробы к анализу (п. 9).

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов олова основан на реакции с фенилфлуороном в кислой среде с образованием окрашенного комплекса.

Оптическую плотность полученного комплекса измеряют при длине волны $\lambda = 510$ нм.

2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
от 0,001 до 0,002 вкл.	55	18	22
св. 0,002 до 0,01 вкл.	35	12	14
св. 0,01 до 0,02 вкл.	19	6	8

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

– оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений, вспомогательное оборудование

Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 510$ нм.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

Весы лабораторные. 2 кл. точности, ГОСТ 24104.

ГСО с аттестованным содержанием олова с погрешн. не более 1%.

3.2. Посуда

Колбы мерные наливные 2-25-2;
2-50-2;
2-100-2;
2-1000-2, ГОСТ 1770.

Пипетки 4(5)-2-1;
4(5)-2-2;
6(7)-2-5;
6(7)-2-10, **ГОСТ 29227**[@]

Стаканчики для взвешивания СВ, ГОСТ 25336

Стаканы термостойкие В-1-1000;
В-1-100, ТС, ГОСТ 25336.

Баня водяная, ТУ 46-22-606-75

Фильтры обеззоленные, ТУ 6-09-1678

Бутыли из стекла или полиэтилена с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500-1000 см^3 для отбора и хранения проб.

ПНД Ф 14.1:2.55-96 [@]*Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

3.3. Реактивы

Калий двухромовокислый, ГОСТ 4220.

Серная кислота, ГОСТ 4204.

Соляная кислота, ГОСТ 3118.

Калий марганцовокислый, ГОСТ 20490.

Марганец сернокислый 5-водный, ГОСТ 435.

Алюминий сернокислый 18-водный, ГОСТ 3758.

Натрий углекислый безводный, ГОСТ 8379.

Железо хлорное 6-водное, ГОСТ 4147.

Винная кислота, ГОСТ 5817.

Фенилфлуорон, ТУ 6-09-05-289.

Аскорбиновая кислота, ТУ 64-5-95.

Желатин пищевой, ГОСТ 11293.

Водорода перекись, ГОСТ 10929.

Аммиак водный, ГОСТ 3760.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Все реактивы должны быть квалификации х.ч. или ч.д.а.

4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами ГОСТ 12.1.007.

4.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004. и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой экстракционно-фотометрического анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоколориметра.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

температура окружающего воздуха (20±5)°С;

атмосферное давление (84,0-106,7) кПа (630-800 мм.рт.ст);

относительная влажность (80±5) %;

напряжение сети (220±10) В;

частота переменного тока (50 ±1) Гц.

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями **ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб"**[@].

7.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором СМС, промывают водопроводной водой, обрабатывают раствором азотной кислоты (1:1), тщательно промывают водопроводной, затем 3-4 раза дистиллированной водой.

7.2. Отбор и хранение проб воды

Пробы воды (объем не менее 200 $см^3$) отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутыли, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

Если проба не будет проанализирована в день отбора, то ее консервируют добавлением концентрированной азотной кислоты (на 1 $дм^3$ воды - 5 $см^3$ HNO_3). Консервированная проба может храниться не более 2 суток при температуре (3-4)°С.

ПНД Ф 14.1:2.55-96 [@]*Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

Проба воды не должна подвергаться воздействию прямого солнечного света. Для доставки в лабораторию сосуды с пробами упаковывают в тару, обеспечивающую сохранность и предохраняющую от резких перепадов температуры. При отборе проб составляют сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывают:

цель анализа, предполагаемые загрязнители;
место, время отбора;
номер пробы;
должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка прибора

Подготовку спектрофотометра или фотоэлектроколориметра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации .

8.2. Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1. Соляная кислота, раствор (1:9).

Смешивают одну часть соляной кислоты и девять частей дистиллированной воды. Приливая кислоту к воде.

8.2.2. Соляная кислота, раствор (1:1).

Смешивают равные части кислоты и дистиллированной воды. Приливая кислоту к воде.

8.2.3. Соляная кислота, раствор (2:1).

Смешивают два объёма соляной кислоты, с одним объёмом дистиллированной воды. Приливая кислоту к воде.

8.2.4. Серная кислота, разбавленный раствор (1:9).

Смешивают одну часть серной кислоты и девять частей дистиллированной воды, осторожно приливая кислоту в воду.

8.2.5. Растворы винной кислоты.

Смесь I.

2,5 г винной кислоты растворяют в 100 $см^3$ соляной кислоты (1:9).

Смесь II.

2,5 г винной кислоты растворяют в 100 см^3 серной кислоты (1:9).

8.2.6. Алюминий сернокислый, раствор.

277,0 г сернокислого алюминия 18-водного помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, приливают дистиллированную воду и 14 см^3 концентрированной серной кислоты. После растворения доводят объем до метки дистиллированной водой.

8.2.7. Железо хлорное, 20%-ный водный раствор.

20 г железа хлорного 6-водного растворяют в 5 см^3 раствора соляной кислоты (1:1) и приливают 75 см^3 дистиллированной воды.

8.2.8. Калий марганцовокислый, водный раствор.

3 г марганцовокислого калия растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды.

8.2.9. Марганец сернокислый, водный раствор.

5 г сернокислого марганца 5-водного растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды.

8.2.10. Натрий углекислый, водный раствор.

53 г натрия углекислого безводного растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 дм^3.

8.2.11. Желатин, 1%-ный раствор.

1 г желатина растворяют в 100 см^3 горячей дистиллированной воды. Раствор годен в течение 2 суток.

8.2.12. Фенилфлуорон, 0,05%-ный раствор.

0,05 г фенилфлуорона растворяют в 100 см^3 95%-ного этилового спирта и добавляют 1 см^3 раствора соляной кислоты (п.8.2.3).

8.2.13. Азотная кислота, разбавленный раствор (1:1).

Смешивают равные части кислоты и дистиллированной воды, осторожно приливая кислоту к воде.

8.2.14. Аскорбиновая кислота, 10%-ный раствор.

10 г аскорбиновой кислоты растворяют в 90 см^3 дистиллированной воды.

8.2.15. Приготовление основного раствора из ГСО с аттестованным содержанием.

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией.

1 см^3 раствора должен содержать 0,1 мг олова.

Срок хранения - один месяц.

8.2.16. Приготовление рабочего раствора.

Рабочий стандартный раствор готовят в день проведения анализа разбавлением основного стандартного раствора в 10 раз дистиллированной водой.

В 1 см^3 раствора содержится 0,010 мг олова.

8.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с содержанием олова от 0,001 до 0,02 мг в пробе.

Состав и количество образцов для построения градуировочного графика приведены в таблице 2.

Таблица 2

N п/п	**Содержание олова в градуировочных растворах, мг**	Аликвотная часть рабочего, раствора (в см^3) с концентрацией 0,01 мг/см^3, помещенных в мерную колбу на 25 см^3
1	0,000	0,00
2	0,005	0,50
3	0,010	1,00
4	0,015	1,50
5	0,020	2,00

ПНД Ф 14.1:2.55-96 *Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

В ряд мерных колб вместимостью 25 см^3 помещают в соответствии с таблицей образцы для градуировки, приливают до объёма 15 см^3 смесь I или II (п.8.2.5) далее поступают так, как описано в п.10.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс - величину концентрации вещества в мг.

8.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене партии реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$| X - C | \leq 1{,}96\sigma_{R_л},$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации ионов олова в образце для градуировки;

C – аттестованное значение массовой концентрации ионов олова в образце для градуировки;

$\sigma_{R_л}$ – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_л} = 0{,}84\,\sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 1.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

9. ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ ОЛОВА

9.1. С применением гидрата двуокиси марганца

К 500-1000 см^3 исследуемой воды, подкисленной 2-3 каплями азотной кислоты (п.8.2.13), прибавляют 5 см^3 раствора сернокислого марганца (п.8.2.9) и 2 см^3 раствора марганцовокислого калия (п.8.2.8). Пробу тщательно перемешивают стеклянной палочкой и подогревают на плитке до момента закипания. Затем снимают с плитки, еще раз хорошо перемешивают и оставляют на 10-12 часов (лучше на ночь) для отстаивания осадка. Отстоявшийся прозрачный раствор над осадком сифонируют и сливают, осадок разрушают прибавлением 10 см^3 соляной кислоты (п.8.2.2) и 5 капель перекиси водорода с подогревом на кипящей водяной бане. После полного растворения осадка и обесцвечивания раствора пробу оставляют на кипящей водяной бане и выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 15 см^3 смеси I (п.8.2.5), переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и далее поступают так, как описано в п.10.

9.2. На гидроокиси железа

К 500-1000 см^3 исследуемой воды, подкисленной 2-3 каплями соляной кислоты (п.8.2.2), приливают 1 см^3 раствора хлорного железа (п.8.2.7) перемешивают, прибавляют по каплям аммиак конц. до получения устойчивых хлопьев гидроокиси железа и хорошей коагуляции осадка. После отстаивания раствор над осадком сливают, осадок растворяют в 10 см^3 соляной кислоты (п.8.2.2) и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой осадок растворяют в 15 см^3 смеси II (п.8.2.5) переносят в мерную колбу на 25 см^3 и проводят ход анализа так, как описано в п. 10.

9.3. На гидроокиси алюминия

К 500-1000 см^3 исследуемой воды прибавляют 2-3 капли соляной кислоты (п.8.2.2), 3 см^3 раствора сернокислого алюминия (п.8.2.6), тщательно перемешивают, прибавляют 6-7 см^3 раствора углекислого натрия (п.8.2.10) до образования осадка гидроокиси алюминия. После отстаивания раствор над осадком сифонируют, а осадок растворяют 10 см^3 соляной кислоты (п.8.2.2) и выпаривают на кипящей водяной бане досуха. Сухой осадок растворяют в 15 см^3 смеси I (п.8.2.5), переносят в мерную колбу на 25 см^3 и проводят анализ так, как описано в п.10.

10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

В колбу с пробой, подготовленной как указано в п.п. 9.1., 9.2., 9.3., вносят 1 см^3 раствора аскорбиновой кислоты (п.8.2.14), перемешивают, погружают в кипящую воду и нагревают в течение 10 минут, после чего сразу охлаждают под струёй холодной воды.

К охлажденной пробе приливают 4 см^3 раствора марганцовокислого калия (п.8.2.8), перемешивают, через 3 минуты прибавляют 1 см^3 раствора аскорбиновой кислоты (п.8.2.14). К обесцвеченному раствору прибавляют 1 см^3 раствора желатина (п.8.2.11) и 2 см^3 раствора фенилфлуорона (п.8.2.12), перемешивают, доводят до метки смесью I или II, снова перемешивают и через 30-40 минут фотометрируют в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм, при λ =510 нм.

11. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание ионов олова (мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 1000}{V},$$

где C – концентрация ионов олова, найденная по градуировочному графику, мг;

1000 - объем, до которого была разбавлена проба, см^3;

V - объем, взятый для анализа, см^3.

За результат анализа $X_{ср}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le r \cdot (X_1 + X_2)/200 \qquad (1)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 3.

Таблица 3

Значения предела повторяемости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
от 0,001 до 0,002 вкл.	50
св. 0,002 до 0,01 вкл.	34
св. 0,01 до 0,02 вкл.	17

При невыполнении условия (1) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

Таблица 4

Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами определений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,001 до 0,002 вкл.	62
св. 0,002 до 0,01 вкл.	39
св. 0,01 до 0,02 вкл.	22

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

12.1. Результат анализа $X_{ср}$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{ср} \pm \Delta$, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X_{ср}$.

Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X_{ср} \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$,

где $X_{ср}$ – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

Примечание. При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;

– способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

12.2. В том случае, если массовая концентрация олова в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы массовая концентрация олова соответствовала регламентированному диапазону.

Результат анализа $X_{ср}$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{ср} \pm \Delta'$, P=0,95,
где $\pm \Delta'$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, откорректированное на величину погрешности взятия аликвоты.

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right|$$

где $X'_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов олова в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11;

$X_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов олова в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,X'_{ср}} + \Delta^2_{л,X_{ср}}},$$

где $\Delta_{л,X'_{ср}}$, $\Delta_{л,X_{ср}}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации олова в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = | C_{ср} - C |$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации олова в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_л,$$

где $\pm \Delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (3)$$

При невыполнении условия (3) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (3) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Приложение (рекомендуемое)

1. Синтез фенилфлуорона.

25 г триацетилоксигидрохинона (продажный препарат-пирогал лол А) растворяют при нагревании в смеси 150 $см^3$ 96%-ного этилового спирта, 150 $см^3$ воды и 20 $см^3$ концентрированной серной кислоты, если нужно, фильтруют горячим.

К горячему раствору добавляют 11 г бензальдегида и после растворения нагревают до начала кипения, а затем оставляют смесь в закрытой колбе на 8-9 дней в темном месте. Желтый осадок отсасывают на воронке Бюхнера и промывают в несколько приемов 50 $см^3$ смеси из равных частей воды и спирта. Осадок переносят в стакан, приливают 250$см^3$ воды и нагревают при 70-80^{0}С до превращения желтого осадка в оранжево-красный, перемешивая и раздавливая палочкой возможно образовавшиеся комки. Оранжево-красный осадок отсасывают на воронке Бюхнера и промывают горячей водой с температурой 70-80^{0}С несколько раз. Высушивают на воздухе в защищенном от пыли месте и сохраняют в закрытой стеклянной банке. Выход 5-6 г.

2. Очистка фенилфлуорона, загрязненного смолистыми продуктами синтеза.

Реактивы:

Пирогаллол А ГОСТ 6408.

Этиловый спирт ТУ 6-09-1710, ГОСТ 18300.

Серная кислота, концентрированная ГОСТ 4204.

Этилацетат ГОСТ 22300.

1 г препарата растворяют в 30 $см^3$ концентрированной серной кислоты и добавляют 30 $см^3$ этилацетата (не содержащего свободного этанола и уксусной кислоты). Раствор фильтруют теплым. К фильтрату добавляют 70 $см^3$ этилацетата, оставляют на холоде на 40 минут, отсасывают на воронке Бюхнера сульфат фенилфлуорона и промывают несколько раз этилацетатом. Осадок сульфата фенилфлуорона переносят в стакан, гидролизуют горячей водой и далее поступают, как в синтезе, описанном выше.

150323

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР		«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE	
620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, каб. 224	Факс: (3432) 502-117 Телефон: (3432) 502-295 E-mail: paneva@uniim.ru	Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia	Fax: (3432) 502-117 Phone: (3432) 502-295 E-mail: paneva@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03.029 / 2004

CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации олова в природных и сточных водах фотометрическим методом с фенилфлуороном,*

разработанная *ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва),*

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1.Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
от0.001до 0.002вкл	55	18	22
св.0.002 до 0.01вкл	35	12	14
св. 0.01 до 0.02 вкл.	19	6	8

2.Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от0.001до 0.002вкл	50	62
св.0.002 до 0.01вкл	34	39
св. 0.01 до 0.02 вкл.	17	22

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

4 Дата выдачи свидетельства 02.02.2004 г.

gost.e-ecolog.ru

Зам. директора по научной работе