МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.464-2011

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЦИНКА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ДЕНСИТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С РЕАКТИВНОЙ ИНДИКАТОРНОЙ БУМАГОЙ

Ростов-на-Дону
2011

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

2 РАЗРАБОТЧИК Л.В. Боева, канд. хим. наук, М.Л.Ворона

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета 10.06.2011,
ГУ «НПО «Тайфун» 22.01.2011

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 14.06.2011

5 АТТЕСТОВАН ГУ ГХИ, свидетельство об аттестации методики выполнения измерений № 118.24-2010 от 20.10.2010

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.464-2011 от 20.06.2011

7 ВЗАМЕН РД 52.24.464-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации цинка в водах денситометрическим методом с реактивной индикаторной бумагой»

© ГУ ГХИ, Росгидромет, 2011

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Приписанные характеристики погрешности измерения 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 5
5 Метод измерений 5
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 6
7 Требования к квалификации операторов 6
8 Условия выполнения измерений 6
9 Отбор и хранение проб 6
10 Подготовка к выполнению измерений 7
10.1 Приготовление растворов и реактивов 7
10.2 Приготовление градуировочных растворов 8
10.3 Установление градуировочных зависимостей 9
10.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики 9
11 Выполнение измерений 10
11.1 Выполнение измерений при концентрации железа в пробе до 0,1 мг/дм^3 включительно 10
11.2 Выполнение измерений при концентрацци железа более 0,1 мг/дм^3 11
11.3 Устранение мешающих влияний 11
12 Вычисление результатов измерений 12
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 13
13.1 Общие положения 13
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 13
13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 14
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 15
Приложение А (рекомендуемое) Очистка реактивов методом изотермической дистилляции 16

Введение

Цинк относится к довольно распространенным элементам и входит в состав большого числа минералов. Наиболее известными из них являются благородный галмей (смитсонит) $ZnCO_3$, сфалерит (цинковая обманка) ZnS, цинкит ZnO.

В водную среду цинк попадает в результате выщелачивания из горных пород, минералов и почв в районе рудных месторождений. Существенный вклад в содержание цинка в поверхностных водах вносят сточные воды предприятий горнодобывающей промышленности, гальванических цехов, производств минеральных красок и т.д.

Соединения цинка присутствуют в водах в растворённой и взвешенной формах. Соотношение между ними в значительной степени определяется величиной pH и составом воды. Растворённые формы цинка могут быть представлены как гидратированными ионами и гидроксокомплексами типа $[ZnOH]^+$, $[Zn(OH)_2]^0$, $[Zn(OH)_3]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, так и комплексными соединениями с минеральными и органическими веществами вод (преимущественно комплексными соединениями с гуминовыми и фульвокислотами). Однако комплексы цинка с гуминовыми и фульвокислотами недостаточно прочные, поэтому большая часть цинка мигрирует в составе взвешенных частиц. Во взвесях преобладает сорбированная форма.

В малозагрязненных поверхностных водах суши концентрация растворенных форм цинка в большинстве случаев находится в пределах от долей до единиц, редко десятков, микрограммов в кубическом дециметре. Более высокие концентрации растворенных форм можно обнаружить в районах залегания соответствующих руд.

Цинк является физиологически активным микроэлементом. Он входит в состав некоторых важнейших энзимов, участвует в процессах синтеза и обмена белков, жиров, углеводов, однако повышенные его концентрации являются токсичными для гидробионтов и человека. Значение предельно допустимой концентрации (ПДК) растворенных форм цинка в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет 0,01 мг/дм^3, в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования - 1,0 мг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЦИНКА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ДЕНСИТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С РЕАКТИВНОЙ ИНДИКАТОРНОЙ БУМАГОЙ

Дата введения 2011-08-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации цинка в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 10 до 100 мкг/дм^3 денситометрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией цинка, превышающей 100 мкг/дм^3, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы бидистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация цинка в разбавленной пробе находилась в пределах указанного выше диапазона измеряемых концентраций.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Примечание – Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4.

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации цинка X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
От 10 до 100 включ.	2+0,05· X	2+0,07· X	1+0,09 · X	4+0,16 · X

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией цинка свыше 100 мкг/дм^3 после соответствующего разбавления границы погрешности измерения массовой концентрации цинка в исходной пробе ($\pm\Delta$) находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \qquad (1)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации цинка в разбавленной пробе, рассчитанный по зависимости, приведенной в таблице 1;

η – степень разбавления.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Фотометр-денситометр любого типа (например, ПФКД-1000).

4.1.2 pH-метр или иономер любого типа (pH-150, Экотест-2000, Анион-410 и др.) с измерительным стеклянным и хлорсеребряным вспомогательными электродами.

4.1.3 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

4.1.4 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

4.1.5 Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов цинка Zn (II) ГСО 7256-96 (далее ГСО).

4.1.6 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 $см^3$ – 2 шт., 100 $см^3$ – 8 шт., 500 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.7 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ – 6 шт., 2 $см^3$ – 2 шт., 5 $см^3$ – 2 шт.

4.1.8 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 $см^3$ – 2 шт., 10 $см^3$ – 1 шт., 25 $см^3$ – 1 шт.

4.1.9 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ – 3 шт., 50 $см^3$ – 2 шт., 100 $см^3$ – 1 шт.

4.1.10 Пробирка градуированная исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 $см^3$ - 1 шт.

4.1.11 Стаканы В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 $см^3$ – 4 шт.

4.1.12 Воронка лабораторная, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

4.1.13 Колбы конические Кн исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 $см^3$ – 20 шт.

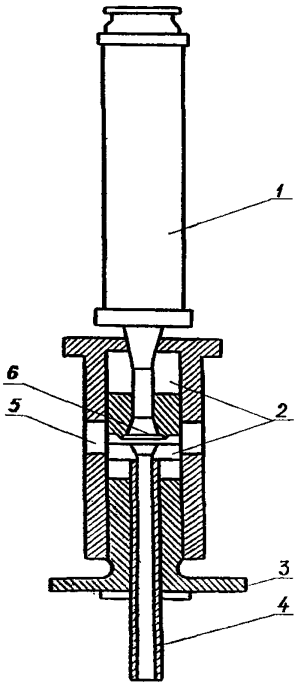
4.1.14 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-19/9 - 1 шт., СВ-24/10 – 1 шт., СН-34/12 – 1 шт.

4.1.15 Чашки фарфоровые по ГОСТ 9147-80 или чашки полипропиленовые вместимостью 100 $см^3$ – 2 шт.

4.1.16 Капельница по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

4.1.17 Эксикаторы исполнения 2 с диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

4.1.18 Устройство для прокачивания воды через РИБ (УП-РИБ), изготовленное из титана (см. рисунок 1).



1 – всасывающее устройство (медицинский шприц вместимостью 5-10 см^3); 2 – прокладка (из тефлона); 3 – винт для прижима индикаторной бумаги; 4 – заборная трубка; 5 – окно (прорезь) в которое вкладывается индикаторная бумага; 6 – реакционная зона (диаметр 6–7 мм)

Рисунок 1 – Устройство для продавливания воды через РИБ

4.1.19 Устройство для обработки проб воды УФ-облучением типа УФР, ФК-12М или другое с набором кварцевых пробирок вместимостью не менее 20 см^3.

4.1.20 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

4.1.21 Шпатель по ГОСТ 9147-80.

4.1.22 Пинцет.

4.1.23 Посуда стеклянная и полиэтиленовая для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 дм^3.

4.1.24 Холодильник бытовой.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Реактивная индикаторная полоса РИБ-Цинк-Тест по ТУ 400-СП"И" 18-4-90-91.

4.2.2 Натрий тетраборнокислый, 10-водный (натрия тетраборат) по ГОСТ 4199-76, х.ч., или ч.д.а.

4.2.3 Соляная кислота, стандарт-титр по ТУ 6-09-2540, 0,1 моль/дм^3.

4.2.4 Кислота соляная по ГОСТ 14261-77, ос.ч. или по ГОСТ 3118-77, х.ч.

4.2.5 Тиомочевина, CSN_2H_4 по ГОСТ 6344-73, х.ч.

4.2.6 Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, х.ч. или ч.д.а..

4.2.7 Спирт этиловый по ГОСТ 18300-87.

4.2.8 Глицерин по ГОСТ 6259-75, ч.д.а.

4.2.9 Маннит, импортный ч.д.а.

4.2.10 Феноловый красный, индикатор по ТУ 6-09-5170-84 или бромтимоловый синий, индикатор по ТУ 6-09-4530-77, ч.д.а.

4.2.11 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.12 Вода бидистиллированная по ГОСТ Р 52501-2005.

4.2.13 Фильтры мембранные "Владипор МФАС-ОС-2", 0,45мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

4.2.14 Фильтровальная бумага по ГОСТ 12026-76.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений с помощью реактивной индикаторной бумаги (РИБ) основано на взаимодействии ионов цинка с мультидентатным реагентом, прочно связанным с целлюлозой бумаги, с образованием окрашенного комплекса. Окраска бумаги в зависимости от концентрации ионов цинка изменяется от оранжевой до красно-коричневой. Оптическую плотность образовавшегося пятна на бумаге измеряют в отраженном свете на фотоденситометре при длине волны 540 нм.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации цинка в пробах природной и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3 и 4 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица со средним профессиональным образованием или без профессионального образования, но имеющие стаж работы в лаборатории не менее года и освоившие методику анализа.

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±5) °С ;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50±1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения цинка производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 10 мин в 1 %-ном растворе соляной кислоты, затем в бидистиллированной воде. Первые порции фильтрата отбрасывают. К фильтрату добавляют раствор соляной кислоты (1:1) из расчета 1,0 $см^3$ кислоты на 100 $см^3$ воды и хранят до анализа в полиэтиленовой посуде.

Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают раствором соляной кислоты, а затем дистиллированной водой. Перед заполнением 2-3 раза ополаскивают отбираемой водой.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор тетрабората натрия, 0,050 моль/дм^3

В мерной колбе вместимостью 500 см^3 растворяют 9,55 г тетрабората натрия в бидистиллированной воде, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

10.1.2 Раствор соляной кислоты, 0,100 моль/дм^3

Раствор готовят из стандарт-титра, растворяя содержимое ампулы в бидистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3. Раствор устойчив.

10.1.3 Боратный буферный раствор, pH 8,0±0,1

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 56 см^3 раствора тетрабората натрия, добавляют до метки раствор соляной кислоты, 0,100 моль/дм^3, и перемешивают. pH раствора контролируют pH-метром, добавляя при необходимости раствор тетрабората натрия (при pH<8,0) или соляной кислоты (pH>8,0) Раствор устойчив 3 мес. Хранят в полиэтиленовой посуде.

10.1.4 Раствор тиомочевины, 5 %-ный

В 95 см^3 бидистиллированной воды растворяют 5 г тиомочевины. Хранят в холодильнике не более месяца.

10.1.5 Раствор соляной кислоты, 1:1

К 50 см^3 бидистиллированной воды приливают 50 см^3 концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Раствор устойчив.

Если используемая соляная кислота недостаточно чистая, приготовление раствора с одновременной очисткой кислоты проводят в соответствии с приложением А.

10.1.6 Раствор аммиака, 1:1

Смешивают 50 см^3 аммиака водного с 50 см^3 бидистиллированной воды. Хранят раствор в полиэтиленовой посуде.

Если используемый аммиак недостаточно чистый, приготовление раствора с одновременной очисткой аммиака проводят в соответствии с приложением А.

10.1.7 Раствор глицерина, 1:1

Смешивают 50 $см^3$ глицерина с 50 $см^3$ бидистиллированной воды. Хранят не более 2 недель при комнатной температуре или 3 мес. в холодильнике.

10.1.8 Раствор маннита, 0,1 %-ный

В 100 $см^3$ бидистиллированной воды растворяют 0,10 г маннита. Хранят в холодильнике не более месяца.

10.1.9 Раствор индикатора, 0,1 %-ный

В 20 $см^3$ этилового спирта растворяют 0,10 г индикатора фенолового красного или бромтимолового синего, добавляют 80 $см^3$ дистиллированной воды и перемешивают. Хранят в темной склянке не более 3 мес.

10.1.10 Подготовка и хранение РИБ

Из листа или полосок РИБ вырезают кружочки диаметром 10 мм (по размеру гнезда в кассете УП-РИБ). РИБ следует брать пинцетом. Кружочки РИБ хранят в плотно закрытом бюксе или пенале, не допуская попадания влаги и воздействия прямых солнечных лучей.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО с содержанием цинка 1,0 $мг/см^3$.

10.2.2 Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу ГСО цинка и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку.

Отбирают чистой сухой пипеткой с одной отметкой 5,00 $см^3$ образца, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и добавляют 2-3 капли раствора соляной кислоты (1:1). Доводят объем в колбе до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Массовая концентрация цинка в градуировочном растворе № 1 составляет 50,0 $мкг/см^3$ (если концентрация цинка в ГСО не равна точно 1,00 $мг/см^3$, рассчитывают массовую концентрацию цинка в градуировочном растворе № 1 в соответствии с концентрацией конкретного образца). Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 3 месяцев.

10.2.3 Для приготовления градуировочного раствора № 2 в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ при помощи пипетки вместимостью 2 $см^3$ приливают 2,0 $см^3$ градуировочного раствора № 1 с концентрацией цинка 50,0 $мкг/дм^3$ и 0,2 $см^3$ соляной кислоты (1:1). Объем раствора доводят до метки на колбе бидистиллированной водой и перемешивают.

Массовая концентрация цинка в градуировочном растворе № 2 составляет 2,0 $мкг/см^3$. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 10 дней.

10.3 Установление градуировочных зависимостей

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ с помощью градуированной пипетки вместимостью 5 $см^3$ вносят 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 $см^3$ градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией цинка 2,0 $мкг/см^3$, 1 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:1, доводят до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивают. Массовые концентрации цинка в полученных образцах равны, соответственно, 10; 20; 40; 60; 80; 100 $мкг/дм^3$.

Далее выполняют обработку полученных образцов и измерения, как описано в 11.1, исключая процедуру УФ-облучения. В качестве холостой пробы используют 100 $см^3$ бидистиллированной воды, в которую добавлен 1 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:1.

Усредненное значение оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности градуировочных образцов. Значения оптических плотностей для каждого из градуировочных образцов усредняют, если расхождение между ними не превышает 25 % для первого образца, 15 % для второго и третьего образца и 10 % - для остальных по отношению к среднему значению оптической плотности. В противном случае следует вновь приготовить градуировочный образец с данной концентрацией и повторить измерение.

Градуировочные зависимости рассчитывают методом наименьших квадратов в координатах: концентрация цинка, $мг/дм^3$ - оптическая плотность. Градуировочные зависимости устанавливают при использовании новой партии РИБ или другого измерительного прибора, но не реже одного раза в квартал.

10.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.4.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят перед выполнением измерений массовой конценрации цинка в пробах воды.. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 10.3 (не менее трех образцов).

Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующих условий:

$$|X_г - C_г| \le \sigma_{R_3} \qquad (2)$$

где $X_г$ – результат контрольного измерения массовой концентрации цинка в образце, $мкг/дм^3$;

$C_г$ – приписанное значение массовой концентрации цинка в образце, $мкг/дм^3$;

σ_R – показатель воспроизводимости для концентрации $C_г$, мкг/дм^3 (см. таблицу 1).

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (2), устанавливают новую градуировочную зависимость.

10.4.2 При выполнении условия (2) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации цинка в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это говорит о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

11 Выполнение измерений

11.1 Выполнение измерений при концентрации железа в пробе до 0,1 мг/дм^3 включительно

11.1.1 Цилиндром отбирают три аликвоты анализируемой воды объемом 25 см^3, переносят в кварцевые пробирки и помещают на 20 мин в устройство для обработки проб воды УФ-облучением для разложения органических веществ. После облучения пробы охлаждают, переносят в три конические колбы вместимостью 50 см^3 и в одной из колб доводят значение pH до 7-8 добавлением раствора аммиака 1:1, контролируя величину pH с помощью индикатора. Для этого в колбу добавляют 2 капли раствора индикатора и пипеткой по каплям приливают раствор аммиака 1:1 до изменения окраски от желтой до красной (при использовании фенолового красного) или синей (при использовании бромтимолового синего). Избытка аммиака следует избегать.

Примечание – Допускается при необходимости отбирать аликвоты пробы объемом 20 см^3 с пропорциональным уменьшением объемов добавляемых растворов реактивов.

11.1.2 Регистрируют объем добавленного раствора аммиака и такой же его объем добавляют в две другие колбы, приливают туда же по 0,5 см^3 буферного раствора, 0,5 см^3 5 %-ного раствора тиомочевины и перемешивают. Заборную трубку УП-РИБ опускают в колбу и осуществляют про-

качку 10,0 см^3 воды через РИБ. Объем воды, прокачиваемой через РИБ, измеряют шприцем.

11.1.3 После окончания прокачки пинцетом вынимают РИБ из кассеты и высушивают при комнатной температуре между листами фильтровальной бумаги. Оптическую плотность образовавшегося на РИБ окрашенного пятна измеряют на фотоденситометре при λ= 540 нм относительно пятна на РИБ в холостом опыте. Для проведения холостого опыта используют 25 см^3 бидистиллированной воды, к которой добавляют 0,25 см^3 раствора соляной кислоты 1:1..

После каждой пробы УП-РИБ с пустой кассетой промывают, прокачивая через него 40 – 50 см^3 бидистиллированной воды.

Если оптическая плотность анализируемой пробы превышает оптическую плотность, соответствующую раствору с концентрацией цинка 100 мкг/дм^3, следует повторить определение, взяв пипеткой меньшую аликвоту пробы и разбавив ее в мерной колбе до 50 см^3 бидистиллированной водой. Объем аликвоты следует выбирать таким образом, чтобы концентрация цинка в разбавленной пробе находилась в диапазоне от 50 до 100 мкг/дм^3.

11.2 Выполнение измерений при концентрации железа более 0,1 мг/дм^3

Отбирают три аликвоты анализируемой воды и обрабатывают их, как описано в 11.1.1. Регистрируют объем добавленного аммиака и такой же объем раствора аммиака добавляют в две другие колбы, приливают туда же по 0,5 см^3 буферного раствора, 0,5 см^3 5 %-ного раствора тиомочевины, 0,5 см^3 раствора маннита, 2,5 см^3 раствора глицерина и перемешивают.

В кассету УП-РИБ перед РИБ помещают кружок фильтровальной бумаги, вырезая его так же, как и РИБ. Заборную трубку УП-РИБ опускают в колбу и осуществляют прокачку 10,0 см^3 воды через РИБ. В случае появления жёлто-коричневого пятна на фильтровальной бумаге, помещенной перед РИБ, добавляют к пробе 0,01 г сухого маннита и повторяют прокачивание. Далее выполняют измерения, как описано в 11.1.3.

11.3 Устранение мешающих влияний

Определению мешают ионы меди и железа, которые маскируют добавлением растворов тиомочевины и маннита

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют фильтрованием пробы. Мешающее влияние органической матрицы устраняют предварительным УФ-облучением пробы.

12 Вычисление результатов измерений

12.1 Массовую концентрацию цинка в анализируемой пробе воды X, мкг/дм^3, находят по градуировочной зависимости.

Если проводилось разбавление пробы, результат, найденный по градуировочной зависимости, умножают на величину 50/V, где V – объем аликвоты пробы, взятый для анализа, см^3.

12.2 Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \ (P = 0{,}95), \qquad (3)$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2{,}77 \cdot \sigma_r$), мкг/дм^3; при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 13.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристик погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации цинка (таблица 1), мкг/дм^3.

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности; последние не должны содержать более двух значащих цифр.

12.3 Допустимо представлять результат в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta_л \ (P = 0{,}95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (4)$$

где $\pm \Delta_л$ – границы характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мкг/дм^3.

Примечание – Допустимо характеристику погрешности результатов измерений 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 измерений.

12.4 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

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

13.1.2 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют измерение в соответствии с разделом 11.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = \left| X_1 - X_2 \right|, \qquad (5)$$

где X_1 и X_2 – результаты параллельных измерений массовой концентрации цинка в пробе воды, мкг/дм^3.

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77\ \sigma_r, \qquad (6)$$

где σ_r - показатель повторяемости методики, мкг/дм^3 (см. таблицу 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п . \qquad (7)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (7) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным $3{,}6 \cdot \sigma_r$. В случае повторного превышения предела повторяемости выясняют причины неудовлетворительных результатов и устраняют их.

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.2.1 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К. Периодичность контроля – не менее одной контрольной на 10–12 рабочих проб за период, в течение которого условия проведения анализа неизменны.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $К_к$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = |X' - X - С_д| , \qquad (8)$$

где X' – результат контрольного измерения массовой концентрации цинка в пробе с известной добавкой, мкг/дм^3;

$С_д$ – массовая концентрация добавки цинка, мкг/дм^3.

13.2.3 Норматив контроля погрешности К, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{(\Delta_{лх'})^2 + (\Delta_{лх})^2} , \qquad (9)$$

где $\Delta_{лх'}$ и $\Delta_{лх}$ – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации цинка в пробе с добавкой и рабочей пробе, мкг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лх'} = 0{,}84 \cdot \Delta_{х'}$ и $\Delta_{лх} = 0{,}84 \cdot \Delta_{х}$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

13.2.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$|К_к| \le К , \qquad (10)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют с другой пробой воды. При повторном невыполнении условия (10), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R. \qquad (11)$$

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6 или МИ 2881.

14.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Приложение А
(рекомендуемое)

Очистка реактивов методом изотермической дистилляции

А.1 Очистка соляной кислоты

На дно чистого сухого эксикатора наливают концентрированную соляную кислоту, а на вкладыш ставят фарфоровую или полипропиленовую чашку с таким же объемом бидистиллированной воды. Плотно закрывают эксикатор и оставляют на 2-3 сут. За это время в эксикаторе устанавливается равновесие, и в чашке получается чистый раствор соляной кислоты (1:1), требуемый для проведения анализа.

А.2 Очистка аммиака

На дно чистого сухого эксикатора наливают раствор аммиака водного, а на вкладыш ставят фарфоровую или полипропиленовую чашку с таким же объемом бидистиллированной воды. Плотно закрывают эксикатор и оставляют на 2-3 сут. За это время в эксикаторе устанавливается равновесие, и в чашке получается чистый раствор аммиака (1:1), требуемый для проведения анализа.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 297-51-63, E-mail:
gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений **№ 118.24-2010**

Методика выполнения измерений массовой концентрации цинка в водах денситометрическим методом с реактивной индикаторной бумагой,

разработанная Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

и регламентированная РД 52.24.464-2011 Массовая концентрация цинка в водах. Методика выполнения измерений денситометрическим методом с реактивной индикаторной бумагой,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 .

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика выполнения измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации цинка X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
От 10 до 100 включ.	2+0,05· X	2+0,07· X	1+0,09 · X	4+0,16 · X

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации цинка X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, %	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, при вероятности P=0,95), R, %
От 10 до 100 включ.	6+0,14· X	6+0,19· X

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости, 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 исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.464-2011.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Дата выдачи 20.10.2010.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru