МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Министра
_____ В.Ф.Костин
_____ 1995г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ МЫШЬЯКА В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ СЕРЕБРА

ПНД Ф 14.1:2.49-96

(ФР.1.31.2007.03778)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1996 г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

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 центр анализа и оценки техногенного воздействия» Ростехнадзора (**ФГУ «ФЦАО»**)
(**ранее ГУАК Минприроды РФ**)

Адрес: 125080, г. Москва,п/о 80,а/я 86
Телефон/факс: **(495)781 64 95**;229 50 38,
E-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
gost.e-ecolog.ru

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика **преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации**.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает фотометрическую методику количественного химического анализа проб природных и сточных вод для определения в них ионов мышьяка при массовой концентрации от 0,05 до 0,8 мг/дм^3 фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом серебра без разбавления и концентрирования пробы.

Если массовая концентрация ионов мышьяка в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация ионов мышьяка соответствовала регламентированному диапазону.

Если массовая концентрация ионов мышьяка в анализируемой пробе ниже минимально определяемой по методике концентрации, то допускается концентрирование выпариванием или осаждением мышьяка с гидроксидом железа.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе сероводорода, сурьмянокислого водорода, органических веществ, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п.9).

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов мышьяка основан на превращении мышьяка в мышьяковистый водород, поглощаемый раствором диэтилдитиокарбамата серебра в присутствии пиридина с образованием красно-фиолетового комплекса, с максимумом светопоглощения при $\lambda = 535$ нм.

2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

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.

Таблица 1

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 0,05 до 0,25 вкл.	41	12	16
св. 0,25 до 0,8 вкл.	28	8	11

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений, вспомогательное оборудование

Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны λ =535 нм.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 30 мм.

Весы лабораторные, 2 класса точности по ГОСТ 24104.

Прибор для отгонки мышьяка (рисунок см. в приложении 2).

Сушильный шкаф электрический, ОСТ 16.0.801.397.

Плитка электрическая по ГОСТ 14919.

ГСО с аттестованным содержанием мышьяка с погрешностью не более 1% при P= 0,95.

3.2. Посуда

Колбы мерные 2-(50,200) -2 по ГОСТ 1770.

Колбы конические Кн-1-250-14/23 ТС по ГОСТ 25336.

Пипетки мерные с делениями 0,1 см^3 4(5)-2-1(2); 6(7)-1-5(10); 3-1-50 по ГОСТ 29227 [G].

Стаканы Н-1-150 ТСХ по ГОСТ 25336.

Воронки делительные вместимостью 100-1000 см^3 по ГОСТ 25336.

Цилиндры 3-25(50,100) по ГОСТ 1770.

3.3. Реактивы

Диэтилдитиокарбамат натрия по ГОСТ 8864.

ПНД Ф 14.1:2.49-96 [G] *Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

Пиридин по ГОСТ 13647.
Йодид калия по ГОСТ 4232.
Соляная кислота по ГОСТ 3118.
Хлорид олова по ТУ 6-09-3182.
Цинк по ГОСТ 989.
Ацетат свинца, по ГОСТ 1027.
Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277.
Перекись водорода по ГОСТ 10929.
Хлорид железа по ГОСТ 4147.
Аммиак водный по ГОСТ 3760.
Серная кислота по ГОСТ 4204.
Все реактивы должны быть квалификации ч. д. а. или х.ч.

4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по 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 не более 80% при t=25°С;
напряжение сети (220±22) В;
частота переменного тока (50 ±1) Гц.

ПНД Ф 14.1:2.49-96 *[a]Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

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

7.1. Пробы воды отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутыли, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 500 $см^3$.

7.2. Пробы анализируют не позднее, чем через 2 часа после отбора или консервируют следующим образом: к пробе добавляют 5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты на 1 $дм^3$, или 2 $см^3$ $CHCl_3$ на 1 $дм^3$ пробы.

7.3. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

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 фотоколориметра к работе проводят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора.

8.2. Приготовление растворов

8.2.1. Приготовление раствора йодида калия.

Навеску 15 г йодида калия помещают в коническую колбу и растворяют в 85 $см^3$ дистиллированной воды.

8.2.2. Приготовление раствора хлорида олова в концентрированной соляной кислоте.

Навеску 40 г хлорида олова помещают в коническую колбу и растворяют в 50,4 $см^3$ концентрированной соляной кислоты (без мышьяка).

8.2.3. Приготовление раствора ацетата свинца.

Навеску 10 г ацетата свинца помещают в коническую колбу и растворяют в 90 $см^3$ дистиллированной воды.

8.2.4. Приготовление основного градуировочного раствора мышьяка из ГСО с аттестованным содержанием мышьяка.

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. 1 $см^3$ раствора должен содержать 0,100 мг мышьяка.

ПНД Ф 14.1:2.49-96 [С)]*Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

Раствор годен в течение месяца.

8.2.5. Приготовление рабочего градуировочного раствора мышьяка.

10 $см^3$ основного раствора, приготовленного из ГСО, помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и разбавляют до метки дистиллированной водой.

1 $см^3$ раствора содержит 0,01 мг мышьяка. Раствор готовят в день проведения анализа.

8.2.6. Приготовление диэтилдитиокарбамата серебра, поглотительного раствора в пиридине.

Растворяют 2,25 г диэтилдитиокарбамата натрия в 100 $см^3$ дистиллированной воды и по частям соосаждают раствором нитрата серебра, приготовленным растворением 1,7 г $AgNO_3$ в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Осадок, который должен быть светло-желтым, обрабатывают дистиллированной водой, фильтруют и высушивают в эксикаторе при пониженном давлении. В 200 $см^3$ свежеперегнанного пиридина растворяют 1 г приготовленной соли.

8.2.7. Приготовление раствора серной кислоты (1:7).

К 7 объемам дистиллированной воды приливают 1 объем серной кислоты, раствор перемешивают.

8.2.8. Приготовление раствора хлорида железа.

145 г безводного хлорида железа растворяют в 1 $дм^3$ дистиллированной воды.

8.2.9. Приготовление раствора соляной кислоты (1:4).

К 4 объемам дистиллированной воды приливают 1 объем соляной кислоты, раствор перемешивают.

8.2.10. Приготовление раствора аммиака (1:4).

К 4 объемам дистиллированной воды приливают 1 объем аммиака.

8.3. Построение градуированного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки определяемых компонентов в концентрации 0,04-0,80 мг/$дм^3$. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п. 6, 10.

Состав и количество образцов для градуировки для построения градуировочного графика приведены в таблице 2. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5 % .

Таблица 2

Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Массовая концентрация ионов мышьяка в градуировочных растворах, мг/дм^3	Аликвотная часть рабочего раствора (см^3) с концентрацией 0,01 мг/см^3, помещаемая в мерную колбу на 50 см^3
1	0,000	0,0
2	0,040	0,2
3	0,100	0,5
4	0,200	1,0
5	0,400	2,0
6	0,600	3,0
7	0,800	4,0

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/дм^3.

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:

$$| X - C | \le 1{,}96\sigma_{R_л},$$

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

C – аттестованное значение массовой концентрации мышьяка 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 и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

9. УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

9.1. Сероводород вступает в реакцию с диэтилдитиокарбаматом серебра и дает подобную мышьяку окраску. Мешающее влияние сероводорода устраняют поглощением выделяющихся газов в фильтрационной трубке с бумагой, пропитанной ацетатом свинца, или минерализацией пробы, проводимой для удаления органических веществ.

9.2. Сурьма при определении мышьяка превращается в сурьмянистый водород, который в концентрациях, превышающих 0,1 мг/дм^3, дает розовую окраску. В обычных анализах его влияние можно не учитывать.

9.3. Высокое содержание органических веществ удаляют минерализацией. Пробу сточной воды, содержащую от 0,002 до 0,04 мг мышьяка, выпаривают с 2-3 см^3 концентрированной серной кислоты, 5 см^3 концентрированной азотной кислоты и 0,5 см^3 30% пероксида водорода до появления белых паров серной кислоты. После охлаждения прибавляют 5 см^3 дистиллированной воды, содержимое чашки переносят в колбу прибора для отгонки и доводят дистиллированной водой приблизительно до 50 см^3.

Такую обработку можно применять для концентрирования мышьяка в пробе.

При анализе проб с низким содержанием органических веществ концентрирование мышьяка достигается соосаждением его с гидроксидом железа. Необходимый объем пробы (100-1000 $см^3$), содержащий не менее 0,002 мг мышьяка, помещают в делительную воронку с широким отверстием втулки крана, прибавляют 0,5 - 1 $см^3$ раствора хлорида железа и осторожно нейтрализуют разбавленным (1:4) раствором аммиака до появления осадка. Жидкость в воронке слегка перемешивают 15 минут, дают осадку собраться на дне воронки, после чего, открыв кран делительной воронки, быстро удаляют осадок, содержащий мышьяк. Осадок растворяют в небольшом количестве разбавленной (1:4) соляной кислоты. Если не весь осадок растворится, раствор фильтруют, собирая фильтрат в колбу прибора для отгонки и разбавляют его дистиллированной водой примерно до 50 $см^3$.

10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

В колбу прибора наливают 50 $см^3$ первоначальной или предварительно сконцентрированной пробы так, чтобы она содержала в этом объеме от 0,002 до 0,040 мг As, подкисляют добавлением 15 $см^3$ соляной кислоты. Можно подкислять и серной кислотой, прибавляют 20 $см^3$ разбавленной (1:7) H_2S0_4. Добавляют 6 $см^3$ раствора йодида калия и 0,5 $см^3$ раствора хлорида олова (II). Смесь перемешивают и оставляют на 15 мин. В фильтрационную трубку помещают сухую бумажку, пропитанную ацетатом свинца, а в поглотительный сосуд наливают 15 $см^3$ поглощающего раствора. Вводную трубку соединяют с фильтрационной и с удлинителем. В пробу вносят 5 г гранулированного или 2-3 г порошкообразного цинка, сразу присоединяют удлинитель и конец вводной трубки погружают в поглотительный раствор. Притертые соединения скрепляют пружинами. Водород образуется в течение 60 мин. В случае замедленного образования водорода усиливают его выделение прибавлением 0,5 $см^3$ раствора хлорида олова (II) и 5-15 $см^3$ концентрированной HCl.

После прекращения процесса образования водорода поглотительный раствор наливают в фотометрическую кювету и определяют оптическую плотность. Вычитают значение оптической плотности холостого опыта с дистиллированной водой и по градуировочному графику находят содержание мышьяка.

11. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание мышьяка X (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C \cdot 50}{V},$$

где C- концентрация мышьяка, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

50 - 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 0,05 до 0,25 вкл.	34
св. 0,25 до 0,8 вкл.	22

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 измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,05 до 0,25 вкл.	45
св. 0,25 до 0,8 вкл.	31

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 мышьяка в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы массовая концентрация мышьяка 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.

12.3. Если массовая концентрация ионов мышьяка в анализируемой пробе ниже минимально определяемой по методике концентрации, то допускается концентрирование выпариванием или соосаждением мышьяка с гидроксидом железа. В этом случае одновременно с анализируемой пробой ведут контрольный анализ аттестованного раствора с содержанием ионов мышьяка соответствующим содержанию их в исходной рабочей пробе. Результат анализа исходной рабочей пробы признают удовлетворительным, если выполняется следующее условие:

$|X - C| < K$, где

X - результат контрольного измерения массовой концентрации ионов мышьяка в образце для контроля (аттестованном растворе);

C - аттестованное значение массовой концентрации ионов мышьяка в образце для контроля (аттестованном растворе);

K – норматив оперативного контроля процедуры анализа.

$K = \Delta''$

Δ''- значение характеристики погрешности результатов анализа, откорректированное на величину концентрирования пробы.

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 $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X'_{ср} - X_{ср} - C_д |$$

где $X'_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации мышьяка 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 мышьяка 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 мышьяка 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:

$$K_к \le K \qquad (2)$$

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 $К_к$ с нормативом контроля $К$.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = | C_{ср} - C |$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации мышьяка в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 10;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля $К$ рассчитывают по формуле

$$К = \Delta_л,$$

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:

$$K_к \leq К \qquad (3)$$

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 1 (рекомендуемое)

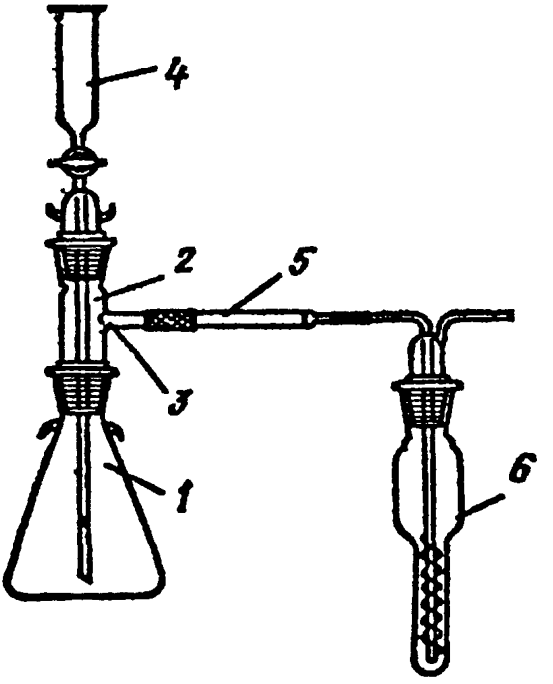
Форма записи результатов анализа.

Проба	Наименование компонента	Результат определения	Расхождение между параллельными определениями		Результат анализа
			Фактическое	Допускаемое	
1	2	3	4	5	6
		1.			
		2.			
		среднее.			

ПНД Ф 14.1:2.49-96 *(С)Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

Приложение 2

Прибор для отгонки мышьяка.

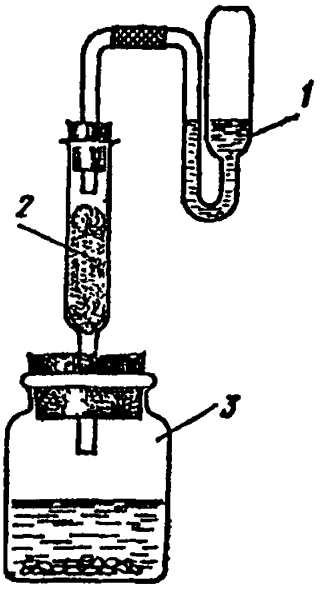


1- Коническая колба вместимостью 100-150 см^3; 2- удлинитель; 3- боковой отвод; 4- воронка; 5- фильтрационная трубка (длина 5 см); 6- поглотительный сосуд (внутренний диаметр 1 см, высота 10 см).

ПНД Ф 14.1:2.49-96 [C)] *Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

Приложение 3

Прибор для определения мышьяка



1-поглотитель AsH_3, заполненный раствором диэтилдитиокарбамата серебра; 2- стеклянная трубка вместимостью 10 $см^3$, заполненная стеклянной ватой смоченной раствором $Pb(CH_3COO)_2$; 3- склянка вместимостью 100-150 $см^3$.

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, лаб. 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 № 224.01.03.024 / 2004

CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации ионов мышьяка в природных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом серебра,*

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, %
от 0.05 до 0.25 вкл.	41	12	16
св. 0.25 до 0.8 вкл.	28	8	11

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, %
от 0.05 до 0.25 вкл.	34	45
св. 0.25 до 0.8 вкл.	22	31

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 измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

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

4. Дата выдачи свидетельства 02.02.2004

Зам. директора по научной работе И.Н.Доровинский

gost.e-ecolog.ru