ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»
_____ [illegible]
"23" [illegible] 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ЦИНКА В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДИТИЗОНОМ

ПНД Ф 14.1:2:4.60-96

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1996 г.
(издание 2011 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия (ФБУ «ФЦАО»).

Главный инженер ФБУ «ФЦАО» В.С. Талисманов

Разработчик:

«Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»)
Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я № 86
Телефон: (495) 943-29-44
Телефон/факс: (495) 781-64-95; факс: (495) 781-64-96
E-mail: info@fcao.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.

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации ионов цинка в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с дитизоном.

Диапазон измерений от 0,005 до 5 мг/дм^3.

Если массовая концентрация ионов цинка в анализируемой пробе превышает 0,5 мг/дм^3, то пробу необходимо разбавлять.

Если массовая концентрация ионов цинка в анализируемой пробе ниже 0,05 мг/дм^3, то пробу необходимо концентрировать путем упаривания.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе железа с содержанием более 0,5 мг/дм^3, висмута, кадмия, меди, свинца, ртути, никеля, кобальта, серебра, золота, олова (II), окислителей и органических веществ устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п.9.1).

Метод исключительно чувствителен (молярный коэффициент поглощения равен $94 \cdot 10^3$), поэтому следует особо тщательно следить за чистотой реактивов и посуды.

Реактивы, включая дистиллированную воду, надо подвергать специальной очистке от следов цинка, использовать посуду, которая служит только для этих определений и основательно ее промывать.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений[1] – расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата 2 приведены в таблице 1. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А.

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке качества проведения испытаний в лаборатории;

– оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

[1] В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
Питьевая вода		
От 0,005 до 0,05 включ.	19	38
Св. 0,05 до 0,5 включ.	15	30
Св. 0,5 до 5 включ.	10	20
Поверхностные и сточные воды		
От 0,005 до 0,05 включ.	23	46
Св. 0,05 до 0,5 включ.	17	34
Св. 0,5 до 5 включ.	14	28

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, оборудование и материалы:

3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование

Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 535$ нм.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

Весы лабораторные специального класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г по ГОСТ Р 53228-2008.

Сушильный шкаф электрический (до 200°С).

Плитка электрическая лабораторная с регулятором температуры и закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

Бидистиллятор по ТУ 25.11-15-92-81.

Государственные стандартные образцы (ГСО) состава раствора ионов цинка с массовой концентрацией 1 мг/дм^3. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации не более 1% при Р=0,95.

[2] Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности Р = 0,95.

3.2 Посуда

Колбы мерные 2-(50,200)-2 по ГОСТ 1770-74.
Колбы конические Кн-1-250-14/23 ТС по ГОСТ 25336-82.
Пипетки мерные с делениями 0,1 см 3,4(5)-2-1(2); 6(7)-1-5(10); 3-1-50 по ГОСТ 29227-91.
Стаканы Н-1-150 ТСХ по ГОСТ 25336-82.
Воронки делительные ВД-3-100 ХС по ГОСТ 25336-82.
Воронки делительные ВД-3-1000 ХС по ГОСТ 25336-82.
Цилиндры 1(3)-25; 1(3)-50; 1(3)-100 по ГОСТ 1770-74.
Кварцевые чашки по ГОСТ 19908-90.
Склянки из темного стекла.
Бутыли из стекла или полиэтилена с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500-1000 $см^3$ для отбора и хранения проб и реактивов.

Примечания.

1 Допускается использование других средств измерений утвержденных типов, обеспечивающих измерения с установленной точностью.

2 Допускается использование другого оборудования с метрологическими и техническими характеристиками, аналогичными указанным.

3 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.3 Реактивы

Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.
Тиосульфат натрия по ГОСТ 244-76.
Четыреххлористый углерод, ГОСТ 20288-74 (продажный реактив перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 76°С).
Дитизон по ГОСТ 10165-79.
Кислота соляная (хлористоводородная) по ГОСТ 3118-77.
Кислота азотная по ГОСТ 4461-77.
Кислота серная по ГОСТ 4204-77.
Кислота аскорбиновая по ГОСТ 4815-76.
Кислота уксусная по ГОСТ 61-75.
Цитрат натрия по ГОСТ 22280-76.
Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.
Хлороформ по ГОСТ 20015-88.
Натрий уксуснокислый 3-водный (ацетат натрия) по ГОСТ 199-78.

Цианид калия по ГОСТ 8465-79.
Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478-75.
Цинк металлический по ГОСТ 3640-79.

Примечания.

1 Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов цинка основан на их взаимодействии с дифенилтиокарбазоном (дитизоном) в четыреххлористом углероде, в результате которого образуется окрашенный в красный цвет дитизонат цинка. Оптическую плотность определяют при $\lambda = 535$ нм.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

5.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

5.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

5.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического анализа, изучивший инструкции по эксплуатации спектрофотометра или фотоколориметра и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ 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.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: отбор и хранение проб, подготовка прибора к работе, приготовление растворов, установление и контроль стабильности градуировочной характеристики, построение градуировочного графика.

8.1 Отбор и хранение проб

8.1.1 Отбор проб питьевых вод производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51593-2000 "Вода питьевая. Отбор проб".

Отбор проб поверхностных и сточных вод производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб", ПНД Ф 12.15.1-08 "Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод".

8.1.2 Пробы воды отбирают в бутыли из полимерного материала или стекла, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 200 $см^3$.

8.1.3 Пробы анализируют не позже, 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 $см^3$ хлороформа на 1 $дм^3$ воды.

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

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

8.2 Подготовка прибора к работе

Подготовку спектрофотометра или фотоэлектроколориметра к работе проводят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора.

8.3 Приготовление растворов

8.3.1 Приготовление бидистиллированной воды.

Воду перегоняют в бидистилляторе и проверяют на чистоту раствором дитизона и при необходимости дополнительно очищают.

8.3.2 Приготовление раствора дитизона (раствор 1) в четыреххлористом углероде.

Растворяют 0,10 г дитизона в 1 дм^3 четыреххлористого углерода. Раствор хранят в склянке из темного стекла в холодильнике.

Если имеются сомнения в качестве реактива или раствор хранился слишком долго, проводят проверку. Взбалтывают 10 см^3 приготовленного раствора с 10 см^3 разбавленного (1:99) раствора аммиака. Если нижний слой четыреххлористого углерода будет лишь слабо окрашен в желтый цвет, реактив в хорошем состоянии, в противном случае реактив очищают следующим образом.

Растворяют 1 г дитизона в 100 см^3 хлороформа. Раствор переносят в делительную воронку на 500 см^3, приливают 100 см^3 раствора аммиака (1 см^3 концентрированного 25%-ного аммиака разбавляют до 100 см^3 бидистиллированной водой) и 5 см^3 3%-ного водного раствора аскорбиновой кислоты. Содержимое воронки встряхивают в течение 2 минут, следя за тем, чтобы в оранжевом водном растворе не осталось хлороформа. Эту операцию повторяют до тех пор, пока новые порции вводно-аммиачного раствора окрашиваются не в интенсивно оранжевый цвет, а в желтый.

Аммиачные экстракты собирают вместе и при перемешивании нейтрализуют разбавленной (1 : 1) соляной кислотой, пока дитизон не выпадет в виде темных хлопьев, а цвет раствора из оранжевого не изменится на бледно-зеленый. Дитизон отфильтровывают через бумажный фильтр, 2-3

раза промывают водным раствором аскорбиновой кислоты и сушат на фильтре на воздухе. Сухой очищенный дитизон хранят в темном месте в склянке с притертой пробкой.

8.3.3 Приготовление раствора дитизона (раствор 2) в четыреххлористом углероде.

Смешивают 1 объем раствора 1 дитизона с 9 объемами четыреххлористого углерода. Раствор хранят в темной склянке в холодильнике. Срок хранения в этих условиях 3-4 недели.

8.3.4 Приготовление буферного ацетатного раствора.

Готовят два раствора А и Б.

Приготовление раствора А.

В 250 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 68 г ацетата натрия.

Приготовление раствора Б.

К семи частям дистиллированной воды добавляют одну часть концентрированной уксусной кислоты плотностью 1,06 $г/см^3$.

Смешивают равные объемы растворов А и Б и проводят экстракцию для избавления от следов цинка раствором 2 дитизона порциями по 10 $см^3$ до тех пор, пока не получится экстракт зеленого цвета. Затем извлекают избыток дитизона, экстрагируя его четыреххлористым углеродом порциями по 5 $см^3$.

Срок хранения 3 месяца.

8.3.5 Приготовление раствора тиосульфата натрия.

Растворяют 25 г тиосульфата натрия в 100 $см^3$ бидистиллированной воды и очищают от следов цинка раствором дитизона 2, как описано в п.8.2.4.

Срок хранения 6 месяцев.

8.3.6 Приготовление раствора цитрата натрия.

Растворяют 10 г цитрата натрия в 90 $см^3$ бидистиллированной воды не содержащей цинка, и очищают от цинка, как описано в п.8.2.4. Этот раствор применяют для окончательной промывки всей посуды после обработки ее сначала разбавленной (1:1) азотной кислотой, потом бидистиллированной водой.

8.3.7 Приготовление из ГСО[3] основного градуировочного раствора ионов цинка с массовой концентрацией 0,10 мг/см³.

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. 1 см³ раствора должен содержать 0,10 мг ионов цинка.

Раствор годен в течение месяца.

8.3.8 Приготовление рабочего градуировочного раствора ионов цинка с массовой концентрацией 0,01 мг/см³.

10 см³ основного раствора, приготовленного из ГСО, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и разбавляют до метки бидистиллированной водой. 1 см³ раствора содержит 0,01 мг ионов цинка.

Раствор готовят в день проведения анализа.

8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов цинка от 0,05 до 0,5 мг/дм³. Условия измерений, процедура выполнения измерений должны соответствовать п.п. 7 и 9.

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

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки при анализе ионов цинка

№ р-ра	Массовая концентрация цинка в градуировочных растворах, мг/дм³	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора (см³) с массовой концентрацией ионов цинка 0,01 мг/см³, помещенного в мерную колбу вместимостью 50 см³, см³
1	0,00	0,00
2	0,05	0,25
3	0,10	0,50
4	0,20	1,00
5	0,40	2,00
6	0,50	2,50

[3] Приготовление градуировочных растворов из хлорида цинка приведено в Приложении Б.

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.

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене партий реактивов, после поверки или ремонта прибора. 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:

$$| X - C | \le 0{,}01 \cdot 1{,}96 \cdot C \cdot u_{I(TOE)}, \quad (1)$$

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

C – аттестованное значение массовой концентрации цинка;

$u_{I(TOE)}$ - стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, %.

Значения $u_{I(TOE)}$ приведены в Приложении А.

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 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Устранение мешающих влияний

Висмут, кадмий, медь, свинец, ртуть, никель, кобальт, серебро, олово (II), золото (если присутствуют в количествах меньше 5 мг/дм^3) при pH от 4,0 до 5,5 в присутствии требуемого количества тиосульфата натрия связываются в тиосульфатные комплексы и не мешают определению цинка.

Если содержание этих элементов свыше 5,0 мг/дм^3, то пробу рекомендуется разбавить так, чтобы содержание мешающего элемента стало ниже 5,0 мг/дм^3. Железо (при концентрации выше 0,5 мг/дм^3) осаждают в щелочной среде (12< pH <14) гидроксидом натрия и отфильтровывают. Фильтрат нейтрализуют и обрабатывают в соответствии с п.9.1.

В том случае, когда отношение содержаний мешающий элемент: цинк превышает 5:0,05, необходимо вводить в анализируемый раствор небольшое количество цианида калия.

Окислители: бром, хлор, перекись водорода удаляют кипячением пробы перед анализом.

Большие количества органических веществ могут помешать экстрагированию и вызвать помутнение четыреххлористого углерода. Такие пробы минерализуют выпариванием с 1 см^3 концентрированной серной кислоты, 2 см^3 концентрированной азотной кислоты и 0,5 см^3 30 %-ной перекиси водорода. Остаток после разложения растворяют в дистиллированной воде.

Цинк образует с тиосульфат-ионами комплексное соединение, хотя и относительно малоустойчивое. Это приводит к замедлению и некоторой неполноте реакции образования дитизоната цинка. Поэтому построение градуировочного графика и само определение надо проводить в совершенно одинаковых условиях в отношении объема пробы, количества тиосульфата и дитизона, продолжительности взбалтывания пробы с реактивом и т.д.

9.2 Ход анализа

Пробу или раствор, полученный после устранения мешающих влияний по п. 9.1, предварительно разбавляют дистиллированной водой или упаривают в кварцевой чашке так, чтобы в 10 см^3 содержалось 0,5 – 5,0 мкг цинка.

Приводят pH к 2-3, добавляя соляную кислоту или раствор едкого натра, который должен быть предварительно очищен от цинка.

Переносят 10 см^3 подготовленной пробы в делительную воронку вместимостью 125 см^3, приливают 5 см^3 ацетатного буферного раствора, 1 см^3 раствора тиосульфата натрия и перемешивают. На этой ступени анализа pH раствора должен быть в пределах 4-5,5. Приливают 10 см^3 раствора 2 дитизона и сильно взбалтывают 4 минуты. Дают слоям разделиться, высушивают трубку воронки изнутри полосками фильтровальной бумаги, сливают нижний слой четыреххлористого углерода в кювету с толщиной поглощающего слоя 10 мм и измеряют оптическую плотность при λ = 535 нм (против холостого раствора).

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию ионов цинка, X (мг/дм^3) вычисляют по формуле:

$$X = a \cdot K, \qquad (2)$$

где a - содержание ионов цинка, найденное по градуировочному графику;

K – коэффициент разбавления или концентрирования исходной пробы.

При необходимости за результат измерений $X_{ср}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (3)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot X_{ср} \qquad (4)$$

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, %
Питьевая вода	
От 0,005 до 0,05 включ.	32
Св. 0,05 до 0,5 включ.	25
Св. 0,5 до 5 включ.	17
Поверхностная и сточная вода	
От 0,005 до 0,05 включ.	39
Св. 0,05 до 0,5 включ.	28
Св. 0,5 до 5 включ.	24

При невыполнении условия (4) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm = 0{,}01 \cdot U \cdot X$, мг/дм^3,

где X – результат измерений массовой концентрации, установленный по п.10, мг/дм^3;

U – значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2).

Значение U приведено в таблице 1.

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm 0{,}01 \cdot U_л \cdot X$, мг/дм^3, P=0,95, при условии $U_л < U$, где $U_л$ - значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата 2), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание.

При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

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

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

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений;

- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности и правильности.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений и алгоритмы контрольных процедур, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов анализа возлагают на лицо, ответственное за систему качества в лаборатории.

Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right|, \qquad (5)$$

где $X'_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов цинка в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4).

$X_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов цинка в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4).

$C_д$ – величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 2\sqrt{\sigma^2_{I(TOE)_{X'_{ср}}} + \sigma^2_{I(TOE)_{X_{ср}}}}, \qquad (6)$$

где $\sigma^2_{I(TOE)_{X'_{ср}}}, \sigma^2_{I(TOE)_{X_{ср}}}$ - стандартные отклонения промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации ионов цинка в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно, мг/дм^3.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (7)$$

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.3 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | C_{ср} - C |, \qquad (8)$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации цинка в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений ионов цинка, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4);

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 2\sigma_{I(ТОБ)}, \qquad (9)$$

где $\sigma_{I(ТОБ)}$ - стандартное отклонение промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации ионов цинка в образце для контроля, мг/дм^3.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (10)$$

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

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ДВУХ ЛАБОРАТОРИЯХ

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, %
Питьевая вода	
От 0,005 до 0,05 включ.	41
Св. 0,05 до 0,5 включ.	33
Св. 0,5 до 5 включ.	24
Поверхностная и сточная вода	
От 0,005 до 0,05 включ.	50
Св. 0,05 до 0,5 включ.	39
Св. 0,5 до 5 включ.	33

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность[4], %		
		(от 0,005 – 0,05) мг/дм^3	(св. 0,05 – 0,5) мг/дм^3	(св. 0,5 – 5) мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	B	2,2	1,7	1,7
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	1,7	1,5	1,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[5], u_r (σ_r), %	A	14 (12)*	10 (9)*	8,5 (6)*
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[5], $u_{I(TOE)}$ ($\sigma_{I(TOE)}$), %	A	16 (14)*	13 (11)*	11 (8)*
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	A	18 (16)*	14 (12)*	12 (9)*
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		23 (19)*	17 (15)*	14 (10)*
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		46 (38)*	34 (30)*	28 (20)*

Примечания.

1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.

2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

* Значения в скобках представлены для питьевой воды.

---

[4] Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.

[5] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Приготовление градуировочных растворов из металлического цинка или хлорида цинка

Б.1 Приготовление основного градуировочного раствора

Растворяют 0,100 г металлического цинка в 1 $см^3$ разбавленной (1:1) соляной кислоты и доводят до метки бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$.

1 $см^3$ раствора содержит 0,10 мг цинка.

Раствор годен в течение месяца.

Б.2 Приготовление рабочего градуировочного раствора

Помещают 10 $см^3$ основного градуировочного раствора в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и разбавляют до метки бидистиллированной водой.

1 $см^3$ раствора содержит 0,01 мг цинка.

Раствор готовят в день проведения анализа.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ (РОСПРИРОДНАДЗОР)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 010/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации ионов цинка в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с дитизоном,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава питьевых, поверхностных и сточных вод,

разработанная ФБУ «ФЦАО» 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:4.60-96 «Методика измерений массовой концентрации ионов цинка в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с дитизоном», 2011 г., на 20 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с **Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.**

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 листах.

И.о. директора ФБУ «ФЦАО» **С.А. Хахалин**

Дата выдачи: 15.03.2011 г.

125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1, тел.: (495) 943-29-44, www.fcao.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел.: 948-6080, 505-7617, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 010/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации ионов цинка в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с дитизоном на 2 листах

1 Показатели точности измерений[1] приведены в таблице 1

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,005 до 0,05 включ.	23 (19)*	46 (38)*
Св. 0,05 до 0,5 включ.	17 (15)*	34 (30)*
Св. 0,5 до 5 включ.	14 (10)*	28 (20)*

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации цинка

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации цинка

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		(от 0,005 - 0,05) мг/дм^3	(св. 0,05 - 0,5) мг/дм^3	(св. 0,5 – 5) мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	B	2,2	1,7	1,7
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	1,7	1,5	1,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r, %	A	14 (12)*	10 (9)*	8,5 (6)*
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, $u_{I(TOB)}$, %	A	16 (14)*	13 (11)*	11 (8)*
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	A	18 (16)*	14 (12)*	12 (9)*
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		23 (19)*	17 (15)*	14 (10)*
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		46 (38)*	34 (30)*	28 (20)*

Примечания.

1 *Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.*

2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

*Значения в скобках представлены для питьевой воды.

---

[1] В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

[2] Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.

[3] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях промежуточной прецизионности.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 010/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации ионов цинка в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с дитизоном на 2 листах

3 Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Таблица 3 - Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности P = 0,95,%		
		(от 0,005 - 0,05) мг/дм^3	(св. 0,05 - 0,5) мг/дм^3	(св. 0,5 – 5) мг/дм^3
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r		
		39 (32)*	28 (25)*	24 (17)*
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R[4]		
		50 (41)*	39 (33)*	33 (24)*

* Значения в скобках представлены для питьевой воды.

Эксперт в области аттестации
методик (методов измерений)
Сертификат № RUM 02.33.00389
Дата выдачи: 24.11.2009 г.

Т.Н. Попова

[4] Результаты измерений на идентичных образцах исследуемого объекта, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости (R) в среднем не чаще 0 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений. Это проверено по экспериментальным данным, полученным в десяти лабораториях, при разработке данной методики.

gost.e-ecolog.ru