МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СВИНЦА В ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДИТИЗОНОМ.

ПНД Ф 14.1:2.54—96.

Методика допущена для целей государственного экологического контроля.

Москва 1996 г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

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

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–1-2002 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.01.03.028/2004 в МВИ внесены изменения ***(Протокол № 1 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ» МПР России от 03.03.2004).***

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает фотометрическую методику количественного химического анализа проб природных и очищенных сточных вод для определения в них ионов свинца при массовой концентрации от 0,002 до 0,03 мг/дм^3.

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

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе органических веществ, ионов меди, цинка, кадмия, никеля, серебра, ртути, висмута устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п.9).

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов свинца основан на взаимодействии свинца с дифенилтиокарбазоном (дитизоном) в четыреххлористом углероде с образованием комплексного соединения, окрашенного в красный цвет. Оптическую плотность раствора комплексного соединения измеряют при $\lambda = 520$ 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 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 0,002 до 0,01 вкл	50	16	19
св. 0,01 до 0,03 вкл	24	9	10

Значения показателя точности методики используют при.

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

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

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений, оборудование и материалы

Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны λ = 520 нм

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 20 мм

Весы лабораторные 2 класса точности, ГОСТ 24104

ГСО с аттестованным содержанием ионов свинца

3.2. Посуда

Пипетки 4-2-1;

6-2-5(10);

1-2-1,

2-2-5(10), **ГОСТ 29227**[@].

Колбы мерные 2-100-2;

2-250-2;

2-500-2, ГОСТ 1770.

Цилиндры 1(3)-100;

1(3)-250,

1(3)-500,

1(3)-1000, ГОСТ 1770.

Воронки В-25-38 ХС, ГОСТ 25336.

Воронки делительные ВД-3-1000 ХС, ГОСТ 25336.

Бюретка 1(2)-2-25-0,1 **ГОСТ 29251**[@].

Колбы конические Кн -1-1000-29/32, ГОСТ 25336.

Холодильники ХШ - 1 - 200 - 29/32 ХС, ГОСТ 25336.

Бумага универсальная индикаторная, ТУ-6-09-1181.

Баня водяная, ТУ 46-22-606-75.

Выпарительная чаша № 8, ГОСТ 9147.

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

3.3. Реактивы

Феноловый красный, ГОСТ 4599.

Аммиак водный, ГОСТ 3760.

Аммоний надсернокислый, ГОСТ 20478.

Гидроксиламина гидрохлорид, ГОСТ 5456.

Дитизон, ГОСТ 10165.

Четыреххлористый углерод, ГОСТ 20288 (продажный реактив перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 76°С).

Натрий лимоннокислый, ТУ 6-09-2248-78.

Соляная кислота, ГОСТ 3118

[@] **Калий железистосинеродистый трехводный, ГОСТ 4207.**[@]

[@] **Аскорбиновая кислота, ГОСТ 4815.**[@]

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709

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

4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами 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 (80±5) %;
напряжение сети (220±10) В;
частота переменного тока (50 ±1) Гц

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

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

7.1. Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором СМС, промывают водопроводной водой, обрабатывают хромовой смесью, тщательно промывают водопроводной, затем 3-4 раза дистиллированной водой

7.2. Пробы воды (объем не менее 1000 $см^3$) отбирают в полиэтиленовые бутыли, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

7.3. Пробы анализируют не позднее, чем через 2 часа после отбора или консервируют следующим образом: к пробе добавляют 3 $см^3$ концентрированной HNO_3 на 1 $дм^3$ воды, или 3 $см^3$ ледяной уксусной кислоты на 1 $дм^3$ воды Срок хранения законсервированной пробы – 1 месяц.

[С]**Если требуется определить свинец в растворенной форме, пробу фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента» до консервирования**[С].

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

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

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка прибора к работе

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора. Прибор должен быть поверен

8.2. Приготовление вспомогательных растворов

Вода бидистиллированная.

Дважды перегоняют воду в приборе из стекла, не содержащего свинца, и проверяют ее на отсутствие свинца раствором дитизона.

300-500 $см^3$ воды встряхивают с 20 $см^3$ раствора дитизона (по п.8.2.9.). Процедуру повторяют до тех пор пока цвет дитизона не будет оставаться зеленым Избыток дитизона удаляют встряхиванием бидистиллированной воды с четыреххлористым углеродом Дитизон считают полностью удаленным, если после очередного встряхивания слой растворителя остается бесцветным.

Для приготовления всех реактивов и растворов используют эту воду.

8.2.1. Феноловый красный, спиртовой раствор.

0,1 г индикатора растворяют в 100 см^3 20%-ного раствора спирта-ректификата.

8.2.2. Натрий лимоннокислый, водный раствор.

100 г натрия лимоннокислого растворяют в небольшом количестве воды, помещают в мерную колбу на 500 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой.

Очищают от микроэлементов экстракцией в делительной воронке раствором дитизона (по п.8.2.9.) порциями по 5-10 см^3 до прекращения окраски дитизона. Продолжительность каждой экстракции 1 мин. После этого из раствора извлекают остатки дитизона экстракцией четыреххлористым углеродом порциями по 10 см^3 до полного удаления дитизона, т.е. пока очередная порция четыреххлористого углерода не станет бесцветной. Продолжительность каждой экстракции 1 мин

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

500 см^3 соляной кислоты осторожно приливают к 500 см^3 бидистиллированной воды.

8.2.4. Калий железистосинеродистый[@], водный раствор.

Навеску (1г) **калия железистосинеродистого[@]** помещают в мерную колбу на 50 см^3, растворяют в небольшом количестве воды, перемешивают и доводят до метки бидистиллированной водой.

8.2.5. Гидроксиламин солянокислый, раствор.

Навеску (10 г) гидроксиламина солянокислого помещают в мерную колбу на 500 см^3, растворяют в небольшом количестве воды, перемешивают и доводят до метки бидистиллированной водой.

Раствор очищают экстракцией раствором дитизона (по п.8.2.9.) порциями по 5-10 см^3 до прекращения изменения окраски дитизона. Продолжительность каждой экстракции 1 мин. После этого из раствора извлекают остатки дитизона экстракцией четыреххлористым углеродом порциями по 10 см^3 до полного удаления дитизона, т.е. пока очередная порция четыреххлористого углерода не станет бесцветной. Продолжительность каждой экстракции 1 мин.

8.2.6. Приготовление основного градуировочного раствор свинца.

Раствор готовят из ГСО с аттестованным содержанием свинца в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией

Раствор устойчив в течение года и хранится в склянке с притертой пробкой при комнатной температуре.

1 $см^3$ раствора должен содержать 0,1 мг свинца.

8.2.7. Приготовление рабочего градуировочного раствора свинца.

Рабочий раствор готовят в день проведения анализа разбавлением основного раствора в 100 раз бидистиллированной водой.

1 $см^3$ раствора должен содержать 0,001 мг свинца.

8.2.8. Приготовление основного раствора дитизона.

0,05 г дитизона очищенного (см. приложение) растворяют в 500 $см^3$ четыреххлористого углерода. Раствор хранят в темной склянке при 3-5°С в течение нескольких месяцев.

8.2.9. Приготовление рабочего раствора дитизона.

[@] 25 $см^3$ основного раствора дитизона разбавляют четыреххлористым углеродом и объём доводят до 250 $см^3$. Измеряют оптическую плотность полученного раствора (λ=520 нм, кювета 20 мм) против четыреххлористого углерода. Прибавляя в колбу по каплям раствор дитизона (по п.8.2.8) или четыреххлористого углерода, устанавливают оптическую плотность, равную 0,350. Раствор готовят в день определения и хранят в темной склянке[@].

8.2.10. Приготовление раствора аммиака, 17%-ный раствор.

Раствор получают путем изопиестической дистилляции концентрированного раствора аммиака. Для этого на дно эксикатора наливают 1 $дм^3$ концентрированного аммиака, а на вкладыш ставят выпарительную чашку с 500 $см^3$ бидистиллированной воды. Через двое суток аммиак, полученный в чашке, будет иметь концентрацию примерно 17%

8.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки определяемого компонента с концентрациями 0,002-0,03 $мг/дм^3$. Условия анализа, его проведение должны соответствовать описанным в пунктах 6 и 9.

Состав и количество образцов для градуировки для построения градуировочного графика приведены в таблице 2. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,8 %.

Таблица 2

Состав и количество образцов для градуировки при анализе свинца

N п/п	Массовая концентрация свинца в градуировочных растворах, мг/дм^3	Аликвотная часть рабочего раствора с концентрацией 0,001мг/см^3, помещенного в мерную колбу на 500 см^3
1	0,002	1,0
2	0,004	2,0
3	0,006	3,0
4	0,008	4,0
5	0,010	5,0
6	0,020	10,0
7	0,030	15,0

[@]В качестве холостой пробы используют бидистиллированную воду (п.8.2), которую проводят через весь ход анализа[@].

Растворы готовят в мерных колбах вместимостью 500 см^3 Полученные растворы переносят в конические колбы со шлифом емкостью 1 дм^3, подкисляют 10 см^3 раствором соляной кислоты (по п.8.2.3), прибавляют по 0,5 г персульфата аммония, вставляют в горла колб пробки-холодильники. Кипятят в течение 20 минут. Далее поступают как указано в п. 9.

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 **[@]Из оптической плотности каждого градуировочного раствора вычитают оптическую плотность холостой пробы[@].**

Строят градуировочный график в координатах оптическая плотность - концентрация 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:

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

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

C – аттестованное значение массовой концентрации ионов свинца 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. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

0,5 дм^3 исследуемой воды, предварительно подкисленной (20 см^3 соляной кислоты по п.8.2.3. на 1 дм^3 пробы), помещают в колбу на 1 дм^3, прибавляют 0,5 г персульфата аммония и, вставив в горло колбы пробку-холодильник, кипятят на медленном огне в течение 20 мин., после чего пробу охлаждают под струёй воды.

К охлажденной пробе приливают ~ 15 см^3 аммиака (по п.8.2.10), затем по каплям доводят кислотность среды до pH=2 (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Пробу переносят в делительную воронку емкостью 1 дм^3 и экстрагируют 10 см^3 раствора дитизона (по п.8.2.9) в течение 2 минут. После расслоения водной и органической фаз экстракт сливают и отбрасывают. Повторяют экстракцию до тех пор, пока слой органического растворителя не перестанет изменять окраску.

К очищенной пробе прибавляют 5-6 капель раствора фенолового красного (по п.8 2.1) и, приливая по каплям аммиак (по п.8.2.10), нейтрализуют пробу до оранжевой окраски (pH=6,8-7,3). Затем приливают 5 см^3 раствора калия **Ⓘжелезистосинеродистого**Ⓘ (по п.8.2.4), 5 см^3 раствора солянокислого гидроксиламина (по п.8.2.5), 5 см^3 раствора лимоннокислого натрия (по п.8.2.2) и встряхивают содержимое воронки в течение 30 сек. Затем прибавляют по каплям аммиак (по п.8.2.10) до появления малиновой окраски и избыток ~5 капель (pH=8,0-8,5). Приливают 10 см^3 раствора дитизона (по п 8.2.9) и экстрагируют свинец в течение 2 минут. После расслоения сливают окрашенный слой органического растворителя в кювету, фильтруя его через воронку с небольшим слоем ваты. Измеряют оптическую плотность раствора при длине волны $\lambda = 520$ нм в кювете с толщиной слоя 20 мм против четыреххлористого углерода. **ⒾВычитают оптическую плотность холостой пробы (см.п.8.3)**Ⓘ. Содержание свинца находят по градуировочному графику.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

$$X = \frac{C \cdot 500}{V},$$

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

500 - 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:

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

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

Таблица 3

Значения предела повторяемости вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
от 0,002 до 0,01 вкл.	45
св. 0,01 до 0,03 вкл.	25

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 0,002 до 0,01 вкл.	53
св. 0,01 до 0,03 вкл.	28

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

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

11.1. 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).

11.2. В том случае, если массовая концентрация ионов свинца в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы массовая концентрация ионов свинца 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.

11.3. Если массовая концентрация ионов свинца в анализируемой пробе ниже минимально определяемой по методике концентрации, то допускается концентрирование В этом случае одновременно с анализируемой пробой ведут анализ аттестованного (стандартного) раствора с содержанием ионов свинца, соответствующим содержанию их в исходной рабо-

чей пробе Результат анализа исходной рабочей пробы признают удовлетворительным, если выполняется следующее условие:

$$|X - C| < K,$$

где X - результат контрольного измерения массовой концентрации ионов свинца в образце для контроля (стандартном растворе);

C - аттестованное значение массовой концентрации ионов свинца в образце для контроля (стандартном растворе);

K – норматив оперативного контроля процедуры анализа.

K= Δ"

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

12. 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).

12.1. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

где $X'_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов свинца в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 10

$X_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов свинца в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных

определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 10

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

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

где $\Delta_{л,X'_{ср}}$, $\Delta_{л,X_{ср}}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации ионов свинца 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:

$$K_K \leq K \qquad (2)$$

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

12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| C_{ср} - C \right|$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов свинца 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 K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_{л3}$$

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:

$$K_к \leq K \qquad (3)$$

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

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

Приложение 1 (обязательное).

ОЧИСТКА ДИТИЗОНА.

В 100 см^3 четыреххлористого углерода растворяют 1,0 г дитизона Раствор переносят в делительную воронку на 500 см^3, приливают 100 см^3 раствора аммиака (1 см^3 концентрированного аммиака, разбавленного до 100 см^3 бидистиллированной водой) и 5 см^3 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты Содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин. После расслоения жидкости органический слой сливают в чистую делительную воронку. Водный раствор дитизона фильтруют в колбу на 1 дм^3 через бумажный фильтр, предварительно промытый раствором соляной кислоты (1:20) и бидистиллированной водой. К органическому раствору дитизона приливают новую порцию раствора аммиака и раствора аскорбиновой кислоты, и содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин. Операцию очистки дитизона повторяют 5-6 раз до тех пор, пока водно-аммиачный раствор не будет окрашиваться в оранжевый цвет. Все порции водного раствора дитизона фильтруют в колбу на 1 дм^3. Приливают соляную кислоту (1:1) до выпадения дитизона в осадок. При этом водный слой приобретает бледно-зеленоватый цвет. Осадок фильтруют через бумажный фильтр, промывают 3 раза 1%-ным раствором аскорбиновой кислоты и сушат на воздухе. Дитизон хранят в темном месте.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03.028 / 2004

CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации свинца в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом с дитизоном,*

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 0.002 до 0.01вкл	50	16	19
св. 0.01 до 0.03 вкл	24	9	10

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 0.002 до 0 01вкл	45	53
св. 0.01 до 0 03 вкл	25	28

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.Е.Добровинский

gost.e-ecolog.ru