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 ИОНОВ МЕДИ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ СВИНЦА.

ПНД Ф 14.1:2.48—96

Методика допущена для целей государственного экологического контроля.

Москва 1996г.
(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 № 224.01.03.023/2004 в МВИ внесены изменения ***(Протокол № 1 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ» МПР России от 03.03.2004).***

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб природных и сточных вод для определения в них ионов меди при массовой концентрации от 0,002 до 0,06 мг/дм^3 фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца без разбавления и концентрирования пробы.

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

Мешающие влияния, обусловленные присутствием комплексных цианидов, органических веществ и висмута в концентрации, превышающей 0,03 мг/дм^3, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п. 9).

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов меди основан на взаимодействии диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе с ионами меди в кислой среде (pH=1,0–1,5) с образованием диэтилдитиокарбамата меди, окрашенного в желто-коричневый цвет, с максимумом светопоглощения при $\lambda = 430$ нм.

2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Таблица 1

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 0,005 вкл.	55	18	20
св. 0,005 до 0,01 вкл.	31	10	12
св. 0,01 до 0,06 вкл	20	7	8

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

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

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений, вспомогательное оборудование

Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 430$ нм.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 5 мм.

Весы лабораторные, 2 класса точности, ГОСТ 24104.

Плитка электрическая по ГОСТ 14919.

Изделия с пористыми пластинами для фильтрования растворов и очистки газов по ГОСТ 9775:

пластинки пористые фильтрующие ПОР;

тигли фильтрующие ТФ.

Сушильный шкаф электрический ОСТ 16.0.801.397.

Баня песчаная, ТУ 46-775.

ГСО меди с аттестованным содержанием, погреш. не более 1 %

3.2. Посуда

Колбы мерные 2-100 (500, 1000)-2 ГОСТ 1770

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

Пипетки с делениями 0,1 см 4(5)-2-1(2);

6(7)-1-5(10) **ГОСТ 29227**[Ф]

Пипетки без делений с 1 отметкой 100, 50 $см^3$ **ГОСТ 29169**[Ф]

Стаканы Н-1-150 ТСХ, ГОСТ 25336

Воронки делительные вместимостью 200, 500 $см^3$, ГОСТ 25336

Цилиндры вместимостью 10, 20, 30, 1000 $см^3$, ГОСТ 1770

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

3.3. Реактивы

Вода бидистиллированная по ГОСТ 6509-2502

Аммиак водный по ГОСТ 3760

Натрия N, N - диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864

Медь сернокислая по ГОСТ 4165

Кислота серная по ГОСТ 4204

Кислота соляная по ГОСТ 3118

Кислота азотная по ГОСТ 4461

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288

Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027

Известь хлорная или гипохлорит кальция или гипохлорит натрия

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 (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. Всю посуду, применяемую в процессе анализа и для отбора проб, необходимо мыть разбавленной 1:1 азотной кислотой.

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

7.3. Пробы анализируют в день отбора или консервируют следующим образом: к пробе добавляют 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты на 1 $дм^3$ пробы или 5 $см^3$ соляной кислоты (1:1) на 1 $дм^3$. Пробы, содержащие цианиды, не следует консервировать.

7.4. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в которой 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 ($\lambda = 430$ нм, кюветы с толщиной поглощающего слоя 5 мм.)

8.2. Приготовление растворов

8.2.1. Приготовление раствора серной кислоты (1:1).

Смешивают равные объемы концентрированной серной кислоты и бидистиллированной воды.

8.2.2. Приготовление раствора серной кислоты (1:3).

1 объём концентрированной серной кислоты добавляют при перемешивании к 3 объемам бидистиллированной воды.

8.2.3. Приготовление раствора гипохлорита.

30 г хлорной извести или гипохлорита натрия растворяют в 1 $дм^3$ бидистиллированной воды, 1 $см^3$ раствора должен содержать около 2,5 мг "активного хлора".

8.2.4. Приготовление раствора соляной кислоты.

В мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ наливают 300 $см^3$ бидистиллированной воды, приливают 495 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, перемешивают и доводят бидистиллированной водой до метки.

8.2.5. Приготовление раствора соляной кислоты (1:1).

Смешивают равные объемы концентрированной соляной кислоты и бидистиллированной воды.

8.2.6. Приготовление раствора азотной кислоты (1:1).

Смешивают равные объемы концентрированной азотной кислоты и бидистиллированной воды.

8.2.7. Приготовление раствора диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода.

В делительную воронку вместимостью 500 $см^3$ помещают 50-100 $см^3$ бидистиллированной воды, прибавляют 0,1 г ацетата свинца, перемешивают до его растворения и вводят раствор 0,1 г диэтилдитиокарбамата натрия, растворенного в небольшом количестве бидистиллята. Образуется белый осадок диэтилдитиокарбамата свинца.

Приливают 250 $см^3$ тетрахлорида углерода и взбалтывают, осадок растворяется в тетрахлориде углерода. Водный слой отбрасывают, органический слой фильтруют через сухой бумажный фильтр, собирая его в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$. Разбавив полученный раствор тетрахлоридом углерода до метки, переносят в склянку из темного стекла. В такой склянке реактив может храниться 3 месяца.

8.2.8. Приготовление основного раствора сернокислой меди.

0,200 г медной фольги или медной проволоки растворяют в 10 $см^3$ разбавленной (1.1) азотной кислоты. После растворения приливают 1 $см^3$ концентрированной серной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. Объем раствора доводят при 20° С до 1 $дм^3$.

1 $см^3$ раствора содержит 0,200 мг меди.

Или. 0,393 г сернокислой меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) растворяют в мерной колбе, вместимостью 0,5 $дм^3$ в небольшом количестве воды, подкисленной 1 $см^3$ серной кислоты (1:5), и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. 1 $см^3$ раствора содержит 0,200 мг меди.

Раствор годен в течение 3 месяцев

8.2.9. Приготовление рабочего раствора сернокислой меди (1).

250 см^3 основного раствора разбавляют до объема 1 дм^3. Применяют всегда свежеприготовленный раствор.

1 см^3 раствора содержит 0,05 мг меди.

8.2.10. Приготовление рабочего раствора сернокислой меди (2).

20,0 см^3 рабочего раствора (1) разбавляют до 1 дм^3. Применяют всегда свежеприготовленный раствор.

1 см^3 раствора содержит 0,001 мг меди.

8.2.11. Приготовление основного раствора меди из ГСО с аттестованным содержанием меди.

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

Раствор годен в течение месяца.

8.2.12. Приготовление рабочего раствора меди.

10 см^3 основного раствора, приготовленного из ГСО, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и разбавляют до метки дистиллированной водой. 1 см^3 раствора содержит 0,001 мг меди. Раствор готовят в день проведения анализа.

8.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки определяемого компонента в концентрации 0,002-0,06 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 меди в градуировочных растворах, мг/дм^3.	Аликвотная часть рабочего раствора, с концентрацией 0,001 мг/см^3, помещаемого в мерную колбу на 100 см^3, (см^3).
1	0,000	0,0
2	0,002	0,2
3	0,005	0,5
4	0,010	1,0
5	0,020	2,0
6	0,030	3,0
7	0,040	4,0
8	0,050	5,0
9	0,060	6,0

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 квартал 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 меди в образце для градуировки;

С – аттестованное значение массовой концентрации меди 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. Комплексные цианиды разрушают выпариванием пробы после добавления к ней 0,5 см^3 разбавленной (1.1) серной кислоты и 5 см^3 концентрированной азотной кислоты. К остатку после выпаривания добавляют 1 см^3 концентрированной соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Полученный остаток растворяют в бидистиллированной воде, подогревая смесь, если понадобится. Затем фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель. Такая пробоподготовка служит также для исключения мешающего влияния небольших количеств органических веществ.

9.2. Пробы с высоким содержанием органических веществ, мешающих реакции, необходимо минерализовать выпариванием с азотной и серной кислотами.

К отмеренному объему пробы приливают 1-2 см^3 концентрированной серной кислоты, 3-5 см^3 концентрированной азотной кислоты, выпаривают до появления белого дыма серной кислоты. Если полученный раствор будет непрозрачным и окрашенным, прибавляют еще 5 см^3 азотной кислоты и вновь выпаривают до появления паров серной кислоты. Операцию повторяют до тех пор, пока раствор не станет прозрачным и бесцветным. Раствор выпаривают досуха Затем поступают так, как указано в п.9.1.

9.3. Комплексные цианиды можно также разрушить гипохлоритом. К пробе объемом 200 см^3 прибавляют 20 см^3 раствора гипохлорита (п. 8.2.3.), дают постоять 5 минут, затем прибавляют 5 см^3 разбавленной (1:3) серной кислоты, раствор кипятят 20 минут и охлаждают.

9.4. При содержании висмута выше 0,03 мг/дм^3 , полученный раствор диэтилдитиокарбамата в органическом растворителе взбалтывают в течение 0,5 минут с 25 см^3 5-6 н раствора соляной кислоты. Соединение висмута разрушается, висмут переходит в водный раствор, а соединение меди остается в органическом растворителе.

10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

В делительную воронку вместимостью 200 см^3 помещают такой объем раствора, полученного после предварительной обработки пробы (см. п.п.9.1-9.4), чтобы в нем содержалось от 0,2 до 6 мкг меди(*).

Раствор разбавляют примерно до 100 см^3, приливают 5 капель разбавленной 1:1 солянной кислоты и вводят из бюретки точно 4 см^3 раствора диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода. Смесь энергично встряхивают 2 минуты. После разделения слоев сливают органический слой в кювету, снабженную крышкой, и возможно быстрее определяют оптическую плотность при $\lambda = 430$ нм по отношению к тетрахлориду углерода.

Таким же образом анализируют холостую пробу. Величину оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности пробы. Толщина оптического слоя в кювете 5 мм Содержание меди находят по градуировочному графику. При анализе проб воды выполняют не менее двух параллельных определений.

(*) *Если анализируемая проба сточной воды не содержит ни цианидов, ни каких-либо еще веществ, образующих с медью комплексные соединения, то предварительную обработку можно не проводить и взять для анализа пробу непосредственно в объеме, содержащем указанные количества меди.*

11. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание меди (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{A \cdot 100}{V},$$

где A - концентрация меди, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

100 - 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 0,002 до 0,005 вкл.	50
св. 0,005 до 0,01 вкл.	28
св. 0,01 до 0,06 вкл.	20

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, полученных в разных лабораториях), R, %
от 0,002 до 0,005 вкл.	56
св. 0,005 до 0,01 вкл.	34
св. 0,01 до 0,06 вкл.	22

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

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

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

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X_{ср}$. Значение δ приведено в таблице 1.

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

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

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

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

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

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

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

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

где $\pm \Delta'$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, откорректированное на величину погрешности взятия аликвоты.

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

13.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

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

где $X'_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации меди 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 меди 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 меди 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. $\Delta_л = 0{,}84\ \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (2)$$

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \left| C_{ср} - C \right|$$

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

C – аттестованное значение образца для контроля

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_л,$$

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

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84\ \Delta$, 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 (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.

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: pancva@uniim.ru	Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia	Fax: (3432) 502-117 Phone: (3432) 502-295 E-mail: pancva@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03.023 / 2004
CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации ионов меди в природных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца,*
разработанная *ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва),*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

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

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

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
от0.002до 0.005вкл	55	18	20
св.0.005 до 0.01вкл	31	10	12
св. 0.01 до 0.06вкл.	20	7	8

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от0.002до 0.005вкл	50	56
св.0.005 до 0.01вкл	28	34
св. 0.01 до 0.06вкл.	20	22

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры 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

гора по научной работе И.Е.Добровинский

gost.e-ecolog.ru