МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

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

ПНД Ф 14.1:2.60—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 № 224.01.03.031/2004 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 очищенных сточных вод для определения в них ионов цинка при массовой концентрации от 0,05 до 0,5 мг/дм^3 фотометрическим методом с дитизоном без разбавления и концентрирования пробы.

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

Если массовая концентрация ионов цинка в анализируемой пробе ниже минимально определяемой по методике концентрации, то допускается концентрирование выпариванием.

[@]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 ИЗМЕРЕНИЙ

Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов цинка основан на взаимодействии его с дифенилтиокарбазоном (дитизоном) в четыреххлористом углероде, в результате которого образуется окрашенный в красный цвет дитизонат цинка.

2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

 [@]Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 12 заседания НТК ГУАК Госкомэкологии России от 07.10.98 г. и протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

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 0,1 вкл.	35	11	14
св 0,1 до 0,5 вкл.	31	9	12

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

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 λ = 535 нм.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Весы лабораторные, 2 класса точности по ГОСТ 24104.

Сушильный шкаф электрический, ОСТ 16.0.801.397.

Плитка электрическая по ГОСТ 14919

Бидистиллятор, ТУ 25.11-15-92-81.

ГСО состава водного раствора с аттестованным содержанием цинка.

ПНД Ф 14.1:2.60-96 *@Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 12 заседания НТК ГУАК Госкомэкологии России от 07.10.98 г. и протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

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**[@].

Стаканы Н-1-150 ТСХ по ГОСТ 25336.

Воронки делительные ВД-3-100 ХС по ГОСТ 25336.

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

Цилиндры 1(3)-25;
1(3)-50,
1(3)-100 по ГОСТ 1770

Кварцевые чашки по **ГОСТ 19908**[@].

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.

3.3. Реактивы

Дистиллированная вода, ГОСТ 6779.

Тиосульфат натрия, ГОСТ 244.

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

Дитизон, ГОСТ 10165.

Соляная кислота, ГОСТ 3118.

Цитрат натрия, ГОСТ 22280

Уксусная кислота, ГОСТ 61.

Аммиак водный, ГОСТ 3760.

Аскорбиновая кислота, ГОСТ 4815.

Хлороформ, **ГОСТ 20015**[@].

Ацетат натрия, ТУ 6-09-246.

Цианид калия, МРТУ 6-09-3799

Кислота серная, ГОСТ 4204.

Аммоний надсернокислый, ГОСТ 20478.

Кислота азотная, ГОСТ 4461.

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

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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 инструкции по эксплуатации спектрофотометра или фотоколориметра.

6. УСЛОВИЯ 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. Пробы воды отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутыли, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 200 $см^3$.

7.2. 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 $см^3$ $CHCl_3$ на 1 $дм^3$ воды.

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

8.2. Приготовление растворов

8.2.1. Приготовление бидистиллированной воды.

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

8.2.2. 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·

[Ф] 1 г дитизона растворяют в 100 см^3 хлороформа[Ф]. 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 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты Содержимое воронки встряхивают в течение 2 минут. После расслоения жидкости хлороформный слой сливают в чистую делительную воронку К хлороформному раствору дитизона приливают новую порцию раствора аммиака, 5 см^3 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты и содержимое воронки встряхивают в течение 2 минут.

[Ф]Операцию очистки дитизона повторяют до тех пор, пока водно-аммиачный раствор не перестанет окрашиваться в оранжевый цвет[Ф].

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 отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают 3 раза 1%-ным раствором аскорбиновой кислоты и сушат на воздухе. Дитизон хранят в темном месте.

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

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

8.2.4. 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.

Концентрированную уксусную кислоту плотностью 1,06 г/см^3 разбавляют дистиллированной водой в отношении 1:7.

Смешивают равные объемы растворов А и Б и проводят экстракцию 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.

8.2.5. 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.

8.2.6. 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.

8.2.7. Приготовление основного раствора цинка из ГСО с аттестованным содержанием цинка.

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией.

1 $см^3$ раствора должен содержать 0,100 мг цинка.

Раствор годен в течение месяца.

8.2.8. Приготовление рабочего раствора цинка.

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 цинка.

Раствор готовят в день проведения анализа.

8.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов цинка от 0,05 до 0,5 мг/$дм^3$. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п. 6 и 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 при анализе ионов цинка

N п/п	Массовая концентрация цинка в градуировочных растворах, мг/дм^3	Аликвотная часть аттестованного раствора (см^3) с концентрацией 0,01 мг/см^3 помещенного в мерную колбу на 50 см^3
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

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:

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

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации цинка в образце для градуировки, мг/дм^3;

C – аттестованное значение массовой концентрации цинка в образце для градуировки, мг/дм^3,

$\sigma_{R_л}$ – 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

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. [G]**Железо (при концентрации выше 0,5 мг/дм^3) осаждают в щелочной среде (12< pH <14) гидроксидом натрия и отфильтровывают. Фильтр нейтрализуют и обрабатывают в соответствии с п. 10.**[G]

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, пероксид 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.

Метод исключительно чувствителен (молярный коэффициент поглощения равен $94*10^3$), 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.

10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Пробу или раствор, полученный после разложения комплексных соединений, 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 дитизона 2 и сильно взбалтывают 4 минуты. Дают слоям разделиться, высушивают трубку воронки изнутри полосками фильтровальной бумаги, сливают нижний слой четыреххлористого углерода в кювету с толщиной слоя 1 см и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 535$ нм (против холостого раствора).

11. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Вычисление результатов измерений массовой концентрации ионов цинка в пробах природных и очищенных сточных вод выполняют с помощью градуировочного графика по формуле:

$$X = Xгр. \cdot P,$$

где Хгр - содержание цинка, найденное по градуировочному графику:

Р - степень разбавления или концентрирования исходной пробы.

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 Р=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
от 0,05 до 0,1 вкл.	31
св 0,1 до 0,5 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 0,05 до 0,1 вкл.	39
св 0,1 до 0,5 вкл.	34

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 цинка в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы массовая концентрация цинка 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 цинка в анализируемой пробе ниже минимально определяемой по методике концентрации, то допускается концентрирование выпариванием или соосаждением цинка с гидроксидом железа. В этом случае одновременно с анализируемой пробой ведут контрольный анализ аттестованного раствора с содержанием ионов цинка 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 цинка в образце для контроля (аттестованном растворе);

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

K - норматив оперативного контроля процедуры анализа.

$K = \Delta''$ - 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

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

где $X'_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации цинка 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 цинка в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11.

Норматив контроля $К$ рассчитывают по формуле

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

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

$$К_К \leq К \qquad (2)$$

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

$$K_к = | C_{ср} - C |$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации цинка 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.

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 № 224.01.03.031 / 2004
CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации ионов цинка 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 0.05 до 0.1 вкл.	35	11	14
св. 0.1 до 0.5 вкл.	31	9	12

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 0.1 вкл.	31	39
св. 0.1 до 0.5 вкл.	25	34

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 02.03.2004 г.

Зам. директора по научной работе И.Е.Добровинский

gost.e-ecolog.ru