МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ХРОМА В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДИФЕНИЛКАРБАЗИДОМ.

ПНД Ф 14.1:2.52—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 № 224.01.03.026/2004 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 хрома общего, трех- и шестивалентного при массовой концентрации от 0,01 до 1,0 мг/дм^3.

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

Если массовая концентрация ионов хрома в анализируемой пробе ниже минимально определяемой, то допускается концентрирование.

Определению мешают присутствующие в высоких концентрациях (свыше 200 мг/дм^3) Hg^{++} и Hg_2^{++} - ионы. С дифенилкарбазидом вступают в реакцию и окрашивают раствор также ванадий и молибден $^{(+6)}$,оба эти элемента допустимы в концентрациях до 200 мг/дм^3.

Мешает определению также железо (1 мг/дм^3), образующее с этим реактивом соединение, окрашивающее анализируемый раствор в желтобурый цвет. Влияние железа можно частично устранить добавлением фосфорной кислоты, что предусматривается в ходе определения (см.п.9 1.).

Марганец при большом его содержании в пробе при окислении персульфатом может выпасть в осадок в виде гидрата диоксида марганца: осадок тогда отделяют фильтрованием через пористую пластинку или через стеклянную вату (см. п.9.2.).

При определении хрома $^{(+6)}$ на результаты может повлиять то обстоятельство, что хромат и бихромат могут окислять некоторые содержащиеся в пробе вещества в интервале времени между отбором пробы и анализом. В подобных случаях хром определяют непосредственно после отбора пробы.

В водах с высоким содержанием растворенных веществ могут оказывать мешающее влияние повышенные концентрации кальция, которые при использовании серной кислоты в ходе определения дают помутнение, вызванное выделением сульфатов. В таких случаях рекомендуется применять вариант определения, при котором вместо серной кислоты применяют трихлоруксусную кислоту (см п 9 3.).

В нейтральных или водах раздельное определение хрома $^{(+6)}$ и хрома $^{(+3)}$затруднено тем, что при подкислении таких вод, если они (как это обычно бывает) содержат восстановители - соли железа, сульфиты, многие органические вещества и т.п., происходит восстановление хрома $^{(+6)}$ до хрома $^{(+3)}$.

В водах, окрашенных органическими веществами, определить хром $^{(+6)}$ фотометрическим методом трудно даже тогда, когда эти воды имеют кислую реакцию, и поэтому определяют только общее содержание хрома (см. п.9.2).

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов хрома основан на реакции дифенилкарбазида в кислой среде с бихромат - ионами с образованием соединения фиолетового цвета, в котором хром содержится в восстановленной форме в виде хрома $^{(+3)}$, а дифенилкарбазид окислен до дифенилкарбазона.

Измерение проводят при длине волны $\lambda = 540$ нм.

В одной порции пробы проводят окисление хрома $^{(+3)}$ до хрома $^{(+6)}$ персульфатом и определяют суммарное содержание в пробе обеих форм хрома, в другой порции пробы окисление хрома $^{(+3)}$ не проводят и определяют только содержание хрома $^{(+6)}$. По разности между полученными результатами находят содержание хрома $^{(+3)}$.

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 0,01 до 0,1 вкл.	40	10	15
св. 0,1 до 1,0 вкл.	18	5	7

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 = 540 нм.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 и 50 мм.

Весы лабораторные, 2 класса точности, ГОСТ 24104.

Стандартный образец с аттестованным содержанием ионов хрома

Баня водяная, ТУ 10-23-103

Фильтры обеззоленные, ТУ 6-09-1678

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

3.2. Посуда

Колбы мерные, наливные 2-50-2;
2-100-2;
2-500-2;
2-1000-2, ГОСТ 1770.

Пипетки 4(5)-2-1,
4(5)-2-2,
6(7)-2-5,
6(7)-2-10;
3-2-5;
3-2-10;
3-2-25;
3-2-50, **ГОСТ 29227**[@].

Колбы конические КН -2-100-34, ГОСТ 25336.

Бюретка 6-2-2,
1-2-25-0,1, **ГОСТ 29251**[@] .

Цилиндры мерные 2-100;
2-250;
4-100, ГОСТ 1770.

Воронки стеклянные для фильтрования ГОСТ 25336.

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

Калий двухромовокислый, ГОСТ 4220.

Аммоний надсернокислый, ГОСТ 20478

Спирт этиловый, **ГОСТ 18300**[@].

Серная кислота, ГОСТ 4204.

Натрия гидроокись, ГОСТ 4328.

Дифенилкарбазид, ГОСТ 5859.

Фосфорная кислота, ГОСТ 6552.

Азотная кислота, ГОСТ 4461.

Трихлоруксусная кислота, ТУ 6-09-1926-77.

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 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 фотометрического и спектрофотометрического анализов, изучивший инструкцию по работе с соответствующими приборами.

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. Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором СМС, промывают водопроводной водой, обрабатывают раствором азотной кислоты (1:1), тщательно промывают водопроводной, затем 3-4 раза дистиллированной водой.

7.2 Пробы воды (объем не менее 500 $см^3$) отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутыли, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

7.3. Пробы анализируют не позже, чем через 2 часа после отбора; при определении общего содержания хрома допускается консервирование (5 $см^3$ концентрированной HNO_3 на 1 $дм^3$ воды) - срок хранения пробы в течение месяца.

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 спектрофотометра или фотоэлектроколориметра к работе проводят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора Прибор должен быть поверен.

8.2. Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1. Гидроокись натрия, водный раствор.

40 г NaOH растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу на 1 $дм^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Хранят под защитой от контакта с воздухом.

8.2.2. Серная кислота, водный раствор.

27,3 $см^3$ серной кислоты пл 1,84 $г/см^3$ вносят небольшими порциями при перемешивании в 150-200 $см^3$ дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и доводят до метки дистиллированной водой

8.2.3. Серная кислота, разбавленный раствор (1:1).

Смешивают равные объемы серной кислоты и дистиллированной воды, осторожно приливая кислоту в воду.

8.2.4. Фосфорная кислота, концентрированная, 85%- ная.

8.2.5. Азотная кислота, разбавленный, раствор (1:1).

Смешивают равные объемы кислоты и дистиллированной воды, приливая кислоту в воду.

8.2.6. Дифенилкарбазид, 1,0%-ный спиртовой раствор.

Растворяют 0,50 г дифенилкарбазида в 50 $см^3$ этилового спирта. Раствор хранят в темной склянке. Если раствор приобретает при хранении окраску, он непригоден для использования.

8.2.7. Персульфат аммония, 0,1%-ный раствор.

0,1 г персульфата аммония растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор применяют свежеприготовленным.

8.2.8. Трихлоруксусная кислота, раствор.

Растворяют 163,4 г трихлоруксусной кислоты ~ в 500 $см^3$ дистиллированной воды, переносят в мерную колбу на 1 $дм^3$ и доводят до метки этой же водой.

8.2.9. Приготовление основного градуировочного раствора из ГСО с аттестованным содержанием.

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией.

1 $см^3$ раствора должен содержать 1 мг хрома. Срок хранения - один месяц.

8.2.10. Приготовление рабочего градуировочного раствора (I).

Рабочий раствор готовят в день проведения анализа разбавлением основного раствора в 100 раз бидистиллированной водой В 1 $см^3$ раствора содержится 0,010 мг хрома

8.2.11. Приготовление рабочего градуировочного раствора (II).

Раствор готовят в день проведения анализа разбавлением рабочего раствора (I) в 10 раз бидистиллированной водой.

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

Для приготовления реактивов и разбавления пробы используют бидистиллированную воду, полученную в стеклянном приборе.

8.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с концентрациями ионов хрома примерно 0,01 - 1,0 мг/дм^3. Условия анализа, его проведение должны соответствовать описанным в пунктах 6 и 9.1. [*] **или п. 9.3. (если предполагается работать с высоким содержанием кальция в пробах)** [*].

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

Таблица 2

Состав и количество образцов для градуировки при анализе хрома

N п/п	Массовая концентрация ионов хрома в градуировочных растворах, мг/дм^3	Аликвотная часть растворов, помещенных в мерную колбу на 100 см^3	
		Рабочий раствор (II) с концентрацией 0,001 мг/см^3. График 1 (кювета 50 мм)	Рабочий раствор (I) с концентрацией 0,010 мг/см^3. График 2 (кювета 10 мм)
1	0,00	0,00	
2	0,01	1,00	
3	0,02	2,00	
4	0,03	3,00	
5	0,05	5,00	
6	0,08	8,00	
7	0,10	10,00	1,00
8	0,20		2,00
9	0,30		3,00
10	0,50		5,00
11	0,80		8,00
12	1,00		10,00

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.

Строят градуировочнй график в координатах оптическая плотность - концентрация в мг/дм^3

ПНД Ф 14.1:2.52-96 [*] Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

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.

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

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

C – аттестованное значение массовой концентрации хрома 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

9.1. Определение хрома шестивалентного (Cr^{+6})

Отбирают такой объем предварительно профильтрованной, анализируемой воды, чтобы в нем содержалось от 0,001 до 0,1 мг хрома $^{(+6)}$, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Пробу нейтрализуют раствором едкого натра (по п.8.2.1.) или раствором серной кислоты (по п 8.2.2.). Необходимое количество щелочи или кислоты устанавливают титрованием отдельной порции пробы. Затем приливают 1 $см^3$ серной кислоты (по п.8 2.3), 0,3 $см^3$ фосфорной кислоты (по п.8.2.4.) и доводят объем дистиллированной водой до 100 $см^3$, перемешивают и вносят 2 $см^3$ раствора дифенилкарбазида (по п.8.2.6.), снова перемешивают и через 10 - 15 мин измеряют оптическую плотность

Из полученной величины вычитают оптическую плотность холостого определения и по графику находят содержание хрома.

9.2. Определение суммарного содержания хрома (Cr^{+6} и Cr^{+3})

100 $см^3$ первоначально неразбавленной, разбавленной или сконцентрированной пробы, содержащей в этом объеме 0,001-0,1 мг хрома, нейтрализуют раствором едкого натра (по п.8.2 1) или раствором серной кислоты (по п.8.2.2.). Необходимое количество щелочи и кислоты определяют титрованием другой порции пробы. Затем прибавляют 0,3 $см^3$ раствора серной кислоты (по п.8.2.2.) и 5-10 $см^3$ раствора персульфата аммония (по п.8.2.7.) и кипятят 20-25 мин (весь персульфат должен разложиться, так как даже следы неразложившегося персульфата аммония мешают последующему фотометрическому определению с дифенилкарбазидом).

Если выпал осадок диоксида марганца, его отфильтровывают через стеклянную фильтрующую пластинку или через стекловату. Раствор выпаривают примерно до 50 $см^3$, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, разбавляют до метки дистиллированной водой и дальше продолжают анализ, как при определении хрома $^{(+6)}$.

Определив суммарное содержание обеих форм хрома и содержание хрома шестивалентного, по разности находят содержание хрома $^{(+3)}$.

9.3. Определение содержания хрома $^{(+6)}$ при высоком содержании кальция

Отбирают такой объем, предварительно профильтрованной, анализируемой воды (pH ~ 7,0), чтобы в нем содержалось от 0,001 до 0,1 мг хрома $^{(+6)}$, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют 2 $см^3$ раствора трихлоруксусной кислоты (по п 8.2.8) и 1 $см^3$ раствора дифенилкарбазида (по п 8 2.6.)

Объем доводят дистиллированной водой до 100 см^3, хорошо перемешивают и через 15 мин измеряют оптическую плотность.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

где C - концентрация хрома, 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 0,01 до 0,1 вкл.	28
св 0,1 до 1,0 вкл	14

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 0,01 до 0,1 вкл	42
св. 0,1 до 1,0 вкл.	20

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

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

K – норматив оперативного контроля процедуры анализа.

$K = \Delta''$

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 хрома 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 хрома в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 10.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

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

где $\Delta_{л,X'_{ср}}$, $\Delta_{л,X_{ср}}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации хрома в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия

$$K_к \le K \qquad (2)$$

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

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:

$$K_к = | C_{ср} - C |$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации хрома 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:

$$K = \Delta_л,$$

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

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (3)$$

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 № 224.01.03.026 / 2004
CERTIFICATE
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации хрома в природных и сточных водах фотометрическим методом с дифенилкарбазидом,*
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 0.01 до 0.1 вкл.	40	10	15
св. 0.1 до 1.0 вкл.	18	5	7

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 0.01 до 0.1 вкл.	28	42
св. 0.1 до 1.0 вкл.	14	20

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 г.

научной работе И.Е.Добровинский

gost.e-ecolog.ru