


**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

**УТВЕРЖДАЮ**

**И.о. директора ФБУ «Федеральный  
центр анализа и оценки техногенного  
воздействия»**

\_\_\_\_\_  **И.И. Шенников**  
«23» \_\_\_\_\_ 2011 г.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД**

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

**ПНД Ф 14.1:2:4.60-96**

**Методика допущена для целей государственного  
экологического контроля**

**МОСКВА 1996 г.  
(издание 2011 г.)**

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

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

Главный инженер ФБУ «ФЦАО»

 В.С. Талисманов

**Разработчик:**

«Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»)

Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я № 86

Телефон: (495) 943-29-44

Телефон/факс: (495) 781-64-95; факс: (495) 781-64-96

E-mail: [info@fcao.ru](mailto:info@fcao.ru), [www.fcao.ru](http://www.fcao.ru).

---

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.

## 1 ВВЕДЕНИЕ

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

Диапазон измерений от 0,005 до 5 мг/дм<sup>3</sup>.

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

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

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

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

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

## 2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;
- оценке качества проведения испытаний в лаборатории;
- оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

---

<sup>1</sup> В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

**Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений**

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

### **3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ**

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

#### **3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование**

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

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

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

Сушильный шкаф электрический (до 200°C).

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

Бидистиллятор по ТУ 25.11-15-92-81.

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

<sup>2</sup> Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

### 3.2 Посуда

Колбы мерные 2-(50,200)-2 по ГОСТ 1770-74.

Колбы конические Кн-1-250-14/23 ТС по ГОСТ 25336-82.

Пипетки мерные с делениями 0,1 см 3,4(5)-2-1(2); 6(7)-1-5(10);  
3-1-50 по ГОСТ 29227-91.

Стаканы Н-1-150 ТСХ по ГОСТ 25336-82.

Воронки делительные ВД-3-100 ХС по ГОСТ 25336-82.

Воронки делительные ВД-3-1000 ХС по ГОСТ 25336-82.

Цилиндры 1(3)-25; 1(3)-50; 1(3)-100 по ГОСТ 1770-74.

Кварцевые чашки по ГОСТ 19908-90.

Склянки из темного стекла.

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

### Примечания.

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

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

3 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

### 3.3 Реактивы

Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.

Тиосульфат натрия по ГОСТ 244-76.

Четыреххлористый углерод, ГОСТ 20288-74 (продажный реактив перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 76°C).

Дитизон по ГОСТ 10165-79.

Кислота соляная (хлористоводородная) по ГОСТ 3118-77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461-77.

Кислота серная по ГОСТ 4204-77.

Кислота аскорбиновая по ГОСТ 4815-76.

Кислота уксусная по ГОСТ 61-75.

Цитрат натрия по ГОСТ 22280-76.

Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.

Хлороформ по ГОСТ 20015-88.

Натрий уксуснокислый 3-водный (ацетат натрия) по ГОСТ 199-78.

Цианид калия по ГОСТ 8465-79.

Аммоний надсернистый по ГОСТ 20478-75.

Цинк металлический по ГОСТ 3640-79.

#### **Примечания.**

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

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

### **4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ**

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

### **5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

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

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

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

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

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

## **6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ**

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

## **7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ**

Измерения проводятся в следующих условиях:

температура окружающего воздуха ( $20 \pm 5$ )°С;  
атмосферное давление (84,0-106,7) кПа (630-800 мм рт.ст);  
относительная влажность не более 80% при  $t=25$ °С;  
напряжение сети ( $220 \pm 22$ ) В;  
частота переменного тока ( $50 \pm 1$ ) Гц.

## **8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ**

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

### **8.1 Отбор и хранение проб**

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

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

**8.1.2** Пробы воды отбирают в бутылки из полимерного материала или стекла, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 200 см<sup>3</sup>.

**8.1.3** Пробы анализируют не позже, чем через 2 часа после отбора или консервируют следующим образом: к пробе добавляют 5 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты на 1 дм<sup>3</sup> или 2 см<sup>3</sup> хлороформа на 1 дм<sup>3</sup> воды.

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

цель анализа, предполагаемые загрязнители:

место, время отбора:

номер пробы;

объем пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

## 8.2 Подготовка прибора к работе

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

## 8.3 Приготовление растворов

### 8.3.1 Приготовление бидистиллированной воды.

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

### 8.3.2 Приготовление раствора дитизона (раствор 1) в четыреххлористом углеороде.

Растворяют 0,10 г дитизона в 1 дм<sup>3</sup> четыреххлористого углеорода. 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<sup>3</sup> приготовленного раствора с 10 см<sup>3</sup> разбавленного (1:99) раствора аммиака. Если нижний слой четыреххлористого углеорода будет лишь слабо окрашен в желтый цвет, реактив в хорошем состоянии, в противном случае реактив очищают следующим образом.

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

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



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

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

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

### ***8.3.4 Приготовление буферного ацетатного раствора.***

Готовят два раствора А и Б.

#### ***Приготовление раствора А.***

В 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды растворяют 68 г ацетата натрия.

#### ***Приготовление раствора Б.***

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

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

Срок хранения 3 месяца.

### ***8.3.5 Приготовление раствора тиосульфата натрия.***

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

Срок хранения 6 месяцев.

### ***8.3.6 Приготовление раствора цитрата натрия.***

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

**8.3.7 Приготовление из ГСО<sup>3</sup> основного градуировочного раствора ионов цинка с массовой концентрацией 0,10 мг/см<sup>3</sup>.**

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. 1 см<sup>3</sup> раствора должен содержать 0,10 мг ионов цинка.

Раствор годен в течение месяца.

**8.3.8 Приготовление рабочего градуировочного раствора ионов цинка с массовой концентрацией 0,01 мг/см<sup>3</sup>.**

10 см<sup>3</sup> основного раствора, приготовленного из ГСО, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и разбавляют до метки бидистиллированной водой. 1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,01 мг ионов цинка.

Раствор готовят в день проведения анализа.

**8.4 Построение градуировочного графика**

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов цинка от 0,05 до 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. Условия измерений, процедура выполнения измерений должны соответствовать п.п. 7 и 9.

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

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

№ р-ра	Массовая концентрация цинка в градуировочных растворах, мг/дм <sup>3</sup>	Аликвотная часть рабочего градуиро- вочного раствора (см <sup>3</sup> ) с массовой концентрацией ионов цинка 0,01 мг/см <sup>3</sup> , помещенного в мерную колбу вместимостью 50 см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>
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

<sup>3</sup> Приготовление градуировочных растворов из хлорида цинка приведено в Приложении Б.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс - величину концентрации вещества в мг/дм<sup>3</sup>.

### 8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене партий реактивов, после проверки или ремонта прибора. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

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

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

$C$  – аттестованное значение массовой концентрации цинка;

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

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

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

## 9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

### 9.1 Устранение мешающих влияний

Висмут, кадмий, медь, свинец, ртуть, никель, кобальт, серебро, олово (II), золото (если присутствуют в количествах меньше 5 мг/дм<sup>3</sup>) 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  $5,0 \text{ мг/дм}^3$ , то пробу рекомендуются разбавить так, чтобы содержание мешающего элемента стало ниже  $5,0 \text{ мг/дм}^3$ . Железо (при концентрации выше  $0,5 \text{ мг/дм}^3$ ) осаждают в щелочной среде ( $12 < \text{pH} < 14$ ) гидроксидом натрия и отфильтровывают. Фильтрат нейтрализуют и обрабатывают в соответствии с п.9.1.

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

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

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

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

## 9.2 Ход анализа

Пробу или раствор, полученный после устранения мешающих влияний по п. 9.1, предварительно разбавляют дистиллированной водой или упаривают в кварцевой чашке так, чтобы в  $10 \text{ см}^3$  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  $10 \text{ см}^3$  подготовленной пробы в делительную воронку вместимостью  $125 \text{ см}^3$ , приливают  $5 \text{ см}^3$  ацетатного буферного раствора,  $1 \text{ см}^3$  раствора тиосульфата натрия и перемешивают. На этой ступени анализа pH раствора должен быть в пределах 4-5,5. Приливают  $10 \text{ см}^3$  раствора 2 дитизона и сильно взбалтывают 4 минуты. Дают слоям разделиться, высушивают трубку воронки изнутри полосками фильтровальной бумаги, сливают нижний слой четыреххлористого углерода в кювету с толщиной поглощающего слоя 10 мм и измеряют оптическую плотность при  $\lambda = 535 \text{ нм}$  (против холостого раствора).

## 10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию ионов цинка,  $X$  (мг/дм<sup>3</sup>) вычисляют по формуле:

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

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

$K$  - коэффициент разбавления или концентрирования исходной пробы.

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

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (3)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot g \cdot X_{cp} \quad (4)$$

где  $g$  - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 3.

**Таблица 3 - Значения предела повторяемости при вероятности  $P=0,95$**

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %
<i>Питьевая вода</i>	
От 0,005 до 0,05 включ.	32
Св. 0,05 до 0,5 включ.	25
Св. 0,5 до 5 включ.	17
<i>Поверхностная и сточная воды</i>	
От 0,005 до 0,05 включ.	39
Св. 0,05 до 0,5 включ.	28
Св. 0,5 до 5 включ.	24

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

## 11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:  $X \pm 0,01 \cdot U \cdot X$ , мг/дм<sup>3</sup>,

где  $X$  – результат измерений массовой концентрации, установленный по п.10, мг/дм<sup>3</sup>;

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

Значение  $U$  приведено в таблице 1.

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

### П р и м е ч а н и е.

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

- количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата измерений;
- способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

## 12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

### 12.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

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

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

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

## **12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок**

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

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

$$K_k = | X'_{cp} - X_{cp} - C_d |, \quad (5)$$

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

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

$C_d$  – величина добавки.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = 2 \sqrt{\sigma_{I(ТОЕ)_{X'_{cp}}}^2 + \sigma_{I(ТОЕ)_{X_{cp}}}^2}, \quad (6)$$

где  $\sigma_{I(ТОЕ)_{X'_{cp}}}^2, \sigma_{I(ТОЕ)_{X_{cp}}}^2$  – стандартные отклонения промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации ионов цинка в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно, мг/дм<sup>3</sup>.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (7)$$

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

### 12.3 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры  $K_x$  рассчитывают по формуле:

$$K_x = | C_{cp} - C |, \quad (8)$$

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

$C$  – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = 2\sigma_{I(ГОБ)}, \quad (9)$$

где  $\sigma_{I(ГОБ)}$  – стандартное отклонение промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации ионов цинка в образце для контроля, мг/дм<sup>3</sup>.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_x \leq K \quad (10)$$

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

### 13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ДВУХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.



**Таблица 4 - Значения предела воспроизводимости при вероятности  $P=0,95$**

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхож- дения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
<i>Питьевая вода</i>	
От 0,005 до 0,05 включ.	41
Св. 0,05 до 0,5 включ.	33
Св. 0,5 до 5 включ.	24
<i>Поверхностная и сточная вода</i>	
От 0,005 до 0,05 включ.	50
Св. 0,05 до 0,5 включ.	39
Св. 0,5 до 5 включ.	33

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

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### (информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оцен- ка типа	Стандартная относительная неопределенность <sup>4</sup> , %		
		(от 0,005 – 0,05) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 0,05 – 0,5) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 0,5 – 5) мг/дм <sup>3</sup>
Приготовление градуировочных растворов, $u_1$ , %	В	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, $u_2$ , %	В	2,2	1,7	1,7
Подготовка проб к анализу, $u_3$ , %	В	1,7	1,5	1,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>5</sup> , $u_r(\sigma_r)$ , %	А	14 (12)*	10 (9)*	8,5 (6)*
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности <sup>5</sup> , $u_{I(ТОЕ)}(\sigma_{I(ТОЕ)})$ , %	А	16 (14)*	13 (11)*	11 (8)*
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_R(\sigma_R)$ , %	А	18 (16)*	14 (12)*	12 (9)*
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		23 (19)*	17 (15)*	14 (10)*
Расширенная относительная неопределенность, ( $U_{отн.}$ ) при $k = 2$ , %		46 (38)*	34 (30)*	28 (20)*
<p><b>П р и м е ч а н и я.</b></p> <p>1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.</p> <p>2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.</p> <p>* Значения в скобках представлены для питьевой воды.</p>				

<sup>4</sup> Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

<sup>5</sup> Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Приготовление градуировочных растворов из металлического цинка или хлорида цинка

#### *Б.1 Приготовление основного градуировочного раствора*

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

1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,10 мг цинка.

Раствор годен в течение месяца.

#### *Б.2 Приготовление рабочего градуировочного раствора*

Помещают 10 см<sup>3</sup> основного градуировочного раствора в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и разбавляют до метки бидистиллированной водой.

1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,01 мг цинка.

Раствор готовят в день проведения анализа.



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

## СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 010/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации ионов цинка в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с дитизоном, предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава питьевых, поверхностных и сточных вод,

разработанная ФБУ «ФЦАО» 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1 и содержащаяся в ПНД Ф 14.1.2:4.60-96 «Методика измерений массовой концентрации ионов цинка в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с дитизоном», 2011 г., на 20 листах.

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

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

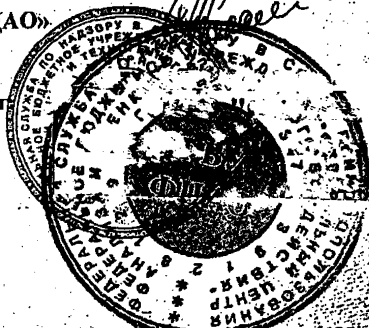
В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 листах.

И.о. директора ФБУ «ФЦАО»

С.А. Хаталин

Дата выдачи: 15.03.2011 г.



125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1, тел.: (495) 945-29-44, [www.fc-ao.ru](http://www.fc-ao.ru)

## ПРИЛОЖЕНИЕ

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

1 Показатели точности измерений<sup>1</sup> приведены в таблице 1

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

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

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации цинка

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации цинка

Источник неопределенности	Оцен-ка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		(от 0,005 - 0,05) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 0,05 - 0,5) мг/дм <sup>3</sup>	(св. 0,5 - 5) мг/дм <sup>3</sup>
Приготовление градуировочных растворов, $u_1$ , %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, $u_2$ , %	B	2,2	1,7	1,7
Подготовка проб к анализу, $u_3$ , %	B	1,7	1,5	1,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>3</sup> , $u_r$ , %	A	14 (12) <sup>*</sup>	10 (9) <sup>*</sup>	8,5 (6) <sup>*</sup>
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, $u_{I(тов)}$ , %	A	16 (14) <sup>*</sup>	13 (11) <sup>*</sup>	11 (8) <sup>*</sup>
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	A	18 (16) <sup>*</sup>	14 (12) <sup>*</sup>	12 (9) <sup>*</sup>
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		23 (19) <sup>*</sup>	17 (15) <sup>*</sup>	14 (10) <sup>*</sup>
Расширенная относительная неопределенность, ( $U_{опт.}$ ) при $k = 2$ , %		46 (38) <sup>*</sup>	34 (30) <sup>*</sup>	28 (20) <sup>*</sup>
<b>Примечания.</b> 1 Оценка (неопределенности) типа A получена путем статистического анализа ряда наблюдений. 2 Оценка (неопределенности) типа B получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.				

<sup>\*</sup>Значения в скобках представлены для питьевой воды.

<sup>1</sup> В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

<sup>2</sup> Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

<sup>3</sup> Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях промежуточной прецизионности.

## ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

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

## 3 Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Таблица 3 - Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности P = 0,95, %		
		(от 0,005 - 0,05) мг/дм³	(св. 0,05 - 0,5) мг/дм³	(св. 0,5 - 5) мг/дм³
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r		
		39 (32)*	28 (25)*	24 (17)*
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R*		
		50 (41)*	39 (33)*	33 (24)*

\* Значения в скобках представлены для питьевой воды.

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



Т.Н. Попова

<sup>4</sup> Результаты измерений на идентичных образцах исследуемого объекта, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости ( $R$ ) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений. Это проверено по экспериментальным данным, полученным в десяти лабораториях, при разработке данной методики.