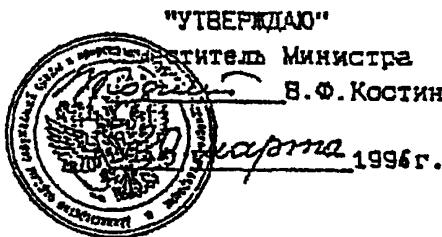


**МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ  
РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**



**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД**

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

**ПИД Ф 14.1:2.60—96**

**Методика допущена для целей государственного экологического контроля.**

**Москва 1996г.  
(издание 2004 г.)**

**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 НТК 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<sup>3</sup> 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<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 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, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

**Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики**

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности Р=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ <sub>R</sub> , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ <sub>R</sub> , %
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  $\lambda = 535$  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 <sup>©</sup>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<sup>3</sup>, 4(5)-2-1(2),

6(7)-1-5(10);

3-1-50 по ГОСТ 29227<sup>©</sup>.

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<sup>©</sup>.

Склянки из темного стекла

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

### **3.3. Реактивы**

Дистиллированная вода, ГОСТ 6779.

Тиосульфат натрия, ГОСТ 244.

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

Дигизон, 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<sup>©</sup>.

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 реагенты 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 реагентами 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  $(20\pm5)^\circ\text{C}$ ;

атмосферное давление  $(84,0\text{--}106,7)$  кПа ( $630\text{--}800$  мм.рт.ст),

относительная влажность  $(80\pm5)\%$ ;

напряжение сети  $(220\pm10)$  В,

частота переменного тока  $(50\pm1)$  Гц

## 7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями <sup>Ф</sup>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<sup>3</sup>.

**7.2.** 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> СНСl<sub>3</sub> на 1 дм<sup>3</sup> 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 (рассмотр 1) в четыреххлористом углероде.*

Растворяют 0,10 г дитизона в 1 дм<sup>3</sup> четыреххлористого углерода. Раствор хранят в склянке из темного стекла в холодильнике.

Если имеются сомнения в качестве реагента 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 углерода будет лишь слабо окрашен в желтый цвет, реагент в хорошем состоянии, в противном случае реагент очищают следующим образом:

ПНД Ф 14.1:2.60-96 <sup>Ф</sup>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.

<sup>6</sup> 1 г дитизона растворяют в 100 см<sup>3</sup> хлороформа<sup>6</sup>. 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> дистиллированной водой) и 5 см<sup>3</sup> 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты. Содержимое воронки встряхивают в течение 2 минут. После расложения жидкости хлороформный слой сливают в чистую делительную воронку. К хлороформному раствору дитизона приливают новую порцию раствора аммиака, 5 см<sup>3</sup> 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты и содержимое воронки встряхивают в течение 2 минут.

<sup>6</sup>Операцию очистки дитизона повторяют до тех пор, пока водно-аммиачный раствор не перестанет окрашиваться в оранжевый цвет<sup>6</sup>.

Все порции водного раствора дитизона фильтруют в колбу на 1 дм<sup>3</sup>. 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 (рассмотр 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<sup>3</sup> дистиллированной воды растворяют 68 г ацетата натрия.

#### Приготовление раствора Б.

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

Смешивают равные объемы растворов А и Б и проводят экстракцию 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>.

#### *8.2.5. 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.

#### *8.2.6. 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.

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

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией.

1 см<sup>3</sup> раствора должен содержать 0,100 мг цинка.

Раствор годен в течение месяца.

#### *8.2.8. Приготовление рабочего раствора цинка.*

10 см<sup>3</sup> основного раствора, приготовленного из ГСО, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и разбавляют до метки дистиллированной водой.

1 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>. 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 <sup>3</sup>	Аликвотная часть аттестованного раствора (см <sup>3</sup> ) с концентрацией 0,01 мг/см <sup>3</sup> помещенного в мер- ную колбу на 50 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

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>.

#### 8.4. 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:

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

ПНД Ф 14.1:2.60-96 <sup>Ф</sup>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.

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

$C$  – аттестованное значение массовой концентрации цинка в образце для градуировки,  $\text{мг}/\text{дм}^3$ ,

$\sigma_{R_x}$  – 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:  $\sigma_{R_x} = 0,84 \sigma_R$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения  $\sigma_R$  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  $5 \text{ мг}/\text{дм}^3$ ) при  $\text{pH}$  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 выше  $5,0 \text{ мг}/\text{дм}^3$ , то пробу рекомендуется разбавить так, чтобы содержание мешающего элемента стало ниже  $5,0 \text{ мг}/\text{дм}^3$ . Железо (при концентрации выше  $0,5 \text{ мг}/\text{дм}^3$ ) осаждают в щелочной среде ( $12 < \text{pH} < 14$ ) гидроксидом натрия и отфильтровывают. Фильтр нейтрализуют и обрабатывают в соответствии с п. 10.

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<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, 2 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и 0,5 см<sup>3</sup> 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 реагентом и т.д.

Метод исключительно чувствителен (молярный коэффициент поглощения равен 94\*10<sup>3</sup>), поэтому следует особо тщательно следить за чистотой реагентов 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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> подготовленной пробы в делительную воронку вместимостью 125 см<sup>3</sup>, приливают 5 см<sup>3</sup> ацетатного буферного раствора, 1 см<sup>3</sup> раствора тиосульфата натрия и перемешивают. На этой ступени анализа pH раствора должен быть в пределах 4-5,5. Приливают 10 см<sup>3</sup> 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).

ПНД Ф 14.1:2.60-96 <sup>a</sup>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.

## 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:

$$X = X_{\text{гр.}} \cdot P,$$

где  $X_{\text{гр.}}$  - содержание цинка, найденное по градуировочному графику:

$P$  - степень разбавления или концентрирования исходной пробы.

За результат анализа  $X_{cp}$  принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

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

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

Таблица 3

Значения предела повторяемости при вероятности  $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	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

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.

Таблица 4

Значения предела воспроизводимости при вероятности Р=0,95

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел воспроизводимости (относительное зна- чение допускаемого расхождения между двумя ре- зультатами измерений, полученными в разных лабо- раториях), 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  $X_{\varphi}$  в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:  $X_{\varphi} \pm \Delta$ , Р=0,95,

где  $\Delta$  - показатель точности методики.

Значение  $\Delta$  рассчитывают по формуле:  $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X_{\varphi}$ .

Значение  $\delta$  приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:  $X_{\varphi} \pm \Delta_s$ , Р=0,95, при условии  $\Delta_s < \Delta$ , где  $X_{\varphi}$  – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_s$  - значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечивающее 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.

ПНД Ф 14.1:2.60-96 <sup>a</sup>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.

Результат анализа  $X_{cp}$  в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:  $X_{cp} \pm \Delta'$ ,  $P=0,95$ ,  
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  $K_k$  с нормативом контроля  $K$ .

ПНД Ф 14.1:2.60-96 <sup>a</sup>*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.*

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле

$$K_k = | X'_{cp} - X_{cp} - C_d |$$

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

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

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

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

где  $\Delta_{n, X'_{cp}}$ ,  $\Delta_{n, X_{cp}}$  – 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  $\Delta_n = 0,84 \Delta$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (2)$$

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  $K_k$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле

$$K_k = | C_{cp} - C |$$

где  $C_{cp}$  – 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:

$$K = \Delta_n,$$

где  $\pm \Delta_n$  – 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.  $\Delta_n = 0,84 \Delta$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (3)$$

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 регламентируются Руководством по качеству лаборатории.

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ**

**ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР»**

620219, Екатеринбург,  
ГСП-824,  
ул. Красногорская, 4, каб. 224

Факс: (3432) 502-117  
Телефон: (3432) 502-295  
E-mail: rancov@unim.ru

**«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE**

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

**С В И Д Е Т Е Л Ь С Т В О № 224.01.03.031 / 2004  
С Е R T I F I C A T E**

**об аттестации методики выполнения измерений**

**Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов цинка в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом с дигизоном,**

**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 <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности Р=0.95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ <sub>р</sub> , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ <sub>R</sub> , %
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 Р=0.95**

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, получаемыми 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 регламентируются Руководством по качеству лаборатории.

**4. Дата выдачи санитарности: 02.05.2004 г.**

Зам. директора по научной работе

И.Е. Добровинский

