

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

"УТВЕРЖДАЮ"



\_\_\_\_\_  
Заместитель Министра  
В.Ф.Костин

\_\_\_\_\_  
1 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.)**

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<sup>3</sup>.

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.

Определение мешают присутствующие в высоких концентрациях (выше 200 мг/дм<sup>3</sup>)  $\text{Hg}^{++}$  и  $\text{Hg}_2^{++}$  - ионы. С дифенилкарбазидом вступают в реакцию и окрашивают раствор также ванадий и молибден <sup>(+6)</sup>, оба эти элемента допустимы в концентрациях до 200 мг/дм<sup>3</sup>.

Мешает определению также железо (1 мг/дм<sup>3</sup>), 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 <sup>(+6)</sup> 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 <sup>(+6)</sup> и хрома <sup>(+3)</sup> 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 <sup>(+6)</sup> до хрома <sup>(+3)</sup>.

В водах, окрашенных органическими веществами, определить хром <sup>(+6)</sup> 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 <sup>(+3)</sup>, а дифенилкарбазид окислен до дифенилкарбазона.

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

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

## 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 <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$ ), $\pm\delta$ , %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %
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  $\lambda = 540$  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<sup>®</sup>.

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

Бюретка 6-2-2,  
1-2-25-0,1, ГОСТ 29251<sup>®</sup>.

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<sup>3</sup> для отбора и хранения проб и реактивов.

### 3.3. Реактивы

Калий двуххромовокислый, ГОСТ 4220.

Аммоний надсернокислый, ГОСТ 20478

Спирт этиловый, ГОСТ 18300<sup>®</sup>.

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  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ ;  
атмосферное давление  $(84,0-106,7)$  кПа  $(630-800)$  мм рт.ст);  
относительная влажность  $(80 \pm 5)\%$ ;  
напряжение сети  $(220 \pm 10)$  В;  
частота переменного тока  $(50 \pm 1)$  Гц

#### 7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб".<sup>а</sup>

##### 7.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутылки 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  $500 \text{ см}^3$ ) отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

7.3. Пробы анализируют не позже, чем через 2 часа после отбора; при определении общего содержания хрома допускается консервирование ( $5 \text{ см}^3$  концентрированной  $\text{HNO}_3$  на  $1 \text{ дм}^3$  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  $1 \text{ дм}^3$  и доводят до метки дистиллированной водой. Хранят под защитой от контакта с воздухом.

#### 8.2.2. Серная кислота, водный раствор.

$27,3 \text{ см}^3$  серной кислоты пл  $1,84 \text{ г/см}^3$  вносят небольшими порциями при перемешивании в  $150\text{--}200 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью  $1 \text{ дм}^3$  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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор применяют свежеприготовленным.

**8.2.8. Трихлоруксусная кислота, раствор.**

Растворяют 163,4 г трихлоруксусной кислоты ~ в 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, переносят в мерную колбу на 1 дм<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>. 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) <sup>а</sup>.**

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 <sup>3</sup>	Аликвотная часть растворов, помещенных в мерную колбу на 100 см <sup>3</sup>	
		Рабочий раствор (II) с концентрацией 0,001 мг/см <sup>3</sup> .	Рабочий раствор (I) с концентрацией 0,010 мг/см <sup>3</sup> .
		График 1 (кювета 50 мм)	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 градуировочный график в координатах оптическая плотность - концентрация в мг/дм<sup>3</sup>

#### 8.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал или при смене партии реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

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

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

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

$C$  – аттестованное значение массовой концентрации хрома в образце для градуировки;

$\sigma_{R_d}$  – 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:  $\sigma_{R_d} = 0,84 \sigma_R$ , 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. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

### 9.1. Определение хрома шестивалентного ( $\text{Cr}^{+6}$ )

Отбирают такой объем предварительно профильтрованной, анализируемой воды, чтобы в нем содержалось от 0,001 до 0,1 мг хрома <sup>(+6)</sup>, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. 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<sup>3</sup> серной кислоты (по п.8.2.3.), 0,3 см<sup>3</sup> фосфорной кислоты (по п.8.2.4.) и доводят объем дистиллированной водой до 100 см<sup>3</sup>, перемешивают и вносят 2 см<sup>3</sup> 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 ( $\text{Cr}^{+6}$ и $\text{Cr}^{+3}$ )

100 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> раствора серной кислоты (по п.8.2.2.) и 5-10 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, разбавляют до метки дистиллированной водой и далее продолжают анализ, как при определении хрома <sup>(+6)</sup>.

Определив суммарное содержание обеих форм хрома и содержание хрома шестивалентного, по разности находят содержание хрома <sup>(+3)</sup>.

### 9.3. Определение содержания хрома <sup>(+6)</sup> при высоком содержании кальция

Отбирают такой объем, предварительно профильтрованной, анализируемой воды (рН ~ 7,0), чтобы в нем содержалось от 0,001 до 0,1 мг хрома <sup>(+6)</sup>, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют 2 см<sup>3</sup> раствора трихлоруксусной кислоты (по п.8.2.8.) и 1 см<sup>3</sup> раствора дифенилкарбазида (по п.8.2.6.)

Объем доводят дистиллированной водой до 100 см<sup>3</sup>, хорошо перемешивают и через 15 мин измеряют оптическую плотность.

### 10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание ионов хрома X (мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле

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

где C - концентрация хрома, найденная по градуировочному графику, мг/дм<sup>3</sup>;

100 - объем, до которого была разбавлена проба, см<sup>3</sup>;

V - объем, взятый для анализа, см<sup>3</sup>.

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 0,01 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 <sup>3</sup>	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  $X_{cp}$  в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:  $X_{cp} \pm \Delta$ ,  $P=0,95$ ,**

где  $\Delta$  - показатель точности методики.

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

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

где  $X_{cp}$  - результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_n$  - 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  $X_{cp}$  в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде  $X_{cp} \pm \Delta'$ ,  $P=0.95$ , где  $\Delta'$  – 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.

$K = \Delta''$

$\Delta''$  – 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  $K_k$  с нормативом контроля  $K$

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле

$$K_k = |X'_{cp} - X_{cp} - C_0|$$

где  $X'_{cp}$  – результат анализа массовой концентрации хрома в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 10;

$X_{cp}$  – 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

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

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия

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

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



## 12.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

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

где  $C_{cp}$  – результат анализа массовой концентрации 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:

$$K = \Delta_n$$

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:  $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$ , 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 регламентируют в Руководстве 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. Красноармейская, 4, каб. 224

Факс: (3432) 502-117  
Телефон: (3432) 502-295  
E-mail: panceva@yandex.ru

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

Dept. 224, 4, Krasnoarmeynaya Str.,  
620219, GSP-824, Ekaterinburg,  
Russia

Факс: (3432) 502-117  
Phone: (3432) 502-295  
E-mail: panceva@yandex.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 <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ <sub>p</sub> , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ <sub>R</sub> , %
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 <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, 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 внутривлабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства: 02.03.2004

Зам. директора по научной работе

И.Е.Добровинский

