

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

"УТВЕРЖДАЮ"



Заместитель Министра  
В. Ф. Костин

13 марта 1996 г.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД**

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

**ПНД Ф 14.1:2.54—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 № 224.01.03.028/2004 в МВИ внесены изменения (Протокол № 1 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ» МПР России от 03.03.2004).

## ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает фотометрическую методику количественного химического анализа проб природных и очищенных сточных вод для определения в них ионов свинца при массовой концентрации от 0,002 до 0,03 мг/дм<sup>3</sup>.

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

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе органических веществ, ионов меди, цинка, кадмия, никеля, серебра, ртути, висмута устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п.9).

## 1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов свинца основан на взаимодействии свинца с дифенилтиокарбазоном (дитиэном) в четыреххлористом углероде с образованием комплексного соединения, окрашенного в красный цвет. Оптическую плотность раствора комплексного соединения измеряют при  $\lambda = 520$  нм

## 2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 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 0,002 до 0,01 вкл	50	16	19
св. 0,01 до 0,03 вкл	24	9	10

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  $\lambda = 520$  нм

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 20 мм

Весы лабораторные 2 класса точности, ГОСТ 24104

ГСО с аттестованным содержанием ионов свинца

#### 3.2. Посуда

Пипетки 4-2-1;

6-2-5(10);

1-2-1,

2-2-5(10), ГОСТ 29227<sup>Ф</sup>.

Колбы мерные 2-100-2;  
2-250-2;  
2-500-2, ГОСТ 1770.

Цилиндры 1(3)-100;  
1(3)-250,  
1(3)-500,  
1(3)-1000, ГОСТ 1770.

Воронки В-25-38 ХС, ГОСТ 25336.

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

Бюретка 1(2)-2-25-0,1 ГОСТ 29251<sup>а</sup>.

Колбы конические Кн -1-1000-29/32, ГОСТ 25336.

Холодильники ХШ - 1 - 200 - 29/32 ХС, ГОСТ 25336.

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

Баня водяная, ТУ 46-22-606-75.

Выпарительная чаша № 8, ГОСТ 9147.

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

Феноловый красный, ГОСТ 4599.

Аммиак водный, ГОСТ 3760.

Аммоний надсерноокислый, ГОСТ 20478.

Гидроксиламина гидрохлорид, ГОСТ 5456.

Дигизон, ГОСТ 10165.

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

Натрий лимоннокислый, ТУ 6-09-2248-78.

Соляная кислота, ГОСТ 3118

<sup>а</sup> Калий железистосинеродистый трехводный, ГОСТ 4207.<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Аскорбиновая кислота, ГОСТ 4815.<sup>а</sup>

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 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 инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоколориметра.

#### 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>6</sup>

7.1. Бутылки для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором СМС, промывают водопроводной водой, обрабатывают хромовой смесью, тщательно промывают водопроводной, затем 3-4 раза дистиллированной водой

7.2. Пробы воды (объем не менее 1000 см<sup>3</sup>) отбирают в полиэтиленовые бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

7.3. Пробы анализируют не позднее, чем через 2 часа после отбора или консервируют следующим образом: к пробе добавляют 3 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub> на 1 дм<sup>3</sup> воды, или 3 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты на 1 дм<sup>3</sup> воды. Срок хранения законсервированной пробы – 1 месяц.

**Если требуется определить свинец в растворенной форме, пробу фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента» до консервирования<sup>е</sup>.**

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 прибора к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора. Прибор должен быть поверен

### 8.2. Приготовление вспомогательных растворов

#### *Вода бидистиллированная.*

Дважды перегоняют воду в приборе из стекла, не содержащего свинца, и проверяют ее на отсутствие свинца раствором дитизона.

300-500 см<sup>3</sup> воды встряхивают с 20 см<sup>3</sup> раствора дитизона (по п.8.2.9.). Процедуру повторяют до тех пор пока цвет дитизона не будет оставаться зеленым. Избыток дитизона удаляют встряхиванием бидистиллированной воды с четыреххлористым углеродом. Дитизон считают полностью удаленным, если после очередного встряхивания слой растворителя остается бесцветным.

Для приготовления всех реактивов и растворов используют эту воду.

**8.2.1. Феноловый красный, спиртовой раствор.**

0,1 г индикатора растворяют в 100 см<sup>3</sup> 20%-ного раствора спиртаректификата.

**8.2.2. Натрий лимоннокислый, водный раствор.**

100 г натрия лимоннокислого растворяют в небольшом количестве воды, помещают в мерную колбу на 500 см<sup>3</sup> и доводят до метки бидистиллированной водой.

Очищают от микроэлементов экстракцией в делительной воронке раствором дитизона (по п.8.2.9.) порциями по 5-10 см<sup>3</sup> до прекращения окраски дитизона. Продолжительность каждой экстракции 1 мин. После этого из раствора извлекают остатки дитизона экстракцией четыреххлористым углеродом порциями по 10 см<sup>3</sup> до полного удаления дитизона, т.е. пока очередная порция четыреххлористого углерода не станет бесцветной. Продолжительность каждой экстракции 1 мин

**8.2.3. Соляная кислота, раствор (1:1).**

500 см<sup>3</sup> соляной кислоты осторожно приливают к 500 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды.

**8.2.4. Калий железистосинеродистый<sup>а</sup>, водный раствор.**

Навеску (1г) калия железистосинеродистого<sup>б</sup> помещают в мерную колбу на 50 см<sup>3</sup>, растворяют в небольшом количестве воды, перемешивают и доводят до метки бидистиллированной водой.

**8.2.5. Гидроксиламин солянокислый, раствор.**

Навеску (10 г) гидроксиламина солянокислого помещают в мерную колбу на 500 см<sup>3</sup>, растворяют в небольшом количестве воды, перемешивают и доводят до метки бидистиллированной водой.

Раствор очищают экстракцией раствором дитизона (по п.8.2.9.) порциями по 5-10 см<sup>3</sup> до прекращения изменения окраски дитизона. Продолжительность каждой экстракции 1 мин. После этого из раствора извлекают остатки дитизона экстракцией четыреххлористым углеродом порциями по 10 см<sup>3</sup> до полного удаления дитизона, т.е. пока очередная порция четыреххлористого углерода не станет бесцветной. Продолжительность каждой экстракции 1 мин.

**8.2.6. Приготовление основного градуировочного раствор свинца.**

Раствор готовят из ГСО с аттестованным содержанием свинца в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией

Раствор устойчив в течение года и хранится в склянке с притертой пробкой при комнатной температуре.

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

**8.2.7. Приготовление рабочего градуировочного раствора свинца.**

Рабочий раствор готовят в день проведения анализа разбавлением основного раствора в 100 раз бидистиллированной водой.

1 см<sup>3</sup> раствора должен содержать 0,001 мг свинца.

**8.2.8. Приготовление основного раствора дитизона.**

0,05 г дитизона очищенного (см. приложение) растворяют в 500 см<sup>3</sup> четыреххлористого углерода. Раствор хранят в темной склянке при 3-5°C в течение нескольких месяцев.

**8.2.9. Приготовление рабочего раствора дитизона.**

⑥ 25 см<sup>3</sup> основного раствора дитизона разбавляют четыреххлористым углеродом и объём доводят до 250 см<sup>3</sup>. Измеряют оптическую плотность полученного раствора ( $\lambda=520$  нм, кювета 20 мм) против четыреххлористого углерода. Прибавляя в колбу по каплям раствор дитизона (по п.8.2.8) или четыреххлористого углерода, устанавливают оптическую плотность, равную 0,350. Раствор готовят в день определения и хранят в темной склянке ⑥.

**8.2.10. Приготовление раствора аммиака, 17%-ный раствор.**

Раствор получают путем изопнистической дистилляции концентрированного раствора аммиака. Для этого на дно эксикатора наливают 1 дм<sup>3</sup> концентрированного аммиака, а на вкладыш ставят выпарительную чашку с 500 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды. Через двое суток аммиак, полученный в чашке, будет иметь концентрацию примерно 17%

**8.3. Построение градуировочного графика**

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки определяемого компонента с концентрациями 0,002-0,03 мг/дм<sup>3</sup>. Условия анализа, его проведение должны соответствовать описанным в пунктах 6 и 9.

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

Таблица 2

Состав и количество образцов для градуировки при анализе свинца

N п/п	Массовая концентрация свинца в градуировочных растворах, мг/дм <sup>3</sup>	Аликвотная часть рабочего раствора с концентрацией 0,001 мг/см <sup>3</sup> , помещенного в мерную колбу на 500 см <sup>3</sup>
1	0,002	1,0
2	0,004	2,0
3	0,006	3,0
4	0,008	4,0
5	0,010	5,0
6	0,020	10,0
7	0,030	15,0

<sup>а</sup>В качестве холостой пробы используют бидистиллированную воду (п.8.2), которую проводят через весь ход анализа<sup>б</sup>.

Растворы готовят в мерных колбах вместимостью 500 см<sup>3</sup>. Полученные растворы переносят в конические колбы со шрифом емкостью 1 дм<sup>3</sup>, подкисляют 10 см<sup>3</sup> раствором соляной кислоты (по п.8.2.3), прибавляют по 0,5 г персульфата аммония, вставляют в горла колб пробки-холодильники. Кипятят в течение 20 минут. Далее поступают как указано в п. 9.

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 <sup>а</sup>Из оптической плотности каждого градуировочного раствора вычитают оптическую плотность холостой пробы<sup>б</sup>.

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 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:

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

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

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

$\sigma_{R_x}$  – 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. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

0,5 дм<sup>3</sup> исследуемой воды, предварительно подкисленной (20 см<sup>3</sup> соляной кислоты по п.8.2.3. на 1 дм<sup>3</sup> пробы), помещают в колбу на 1 дм<sup>3</sup>, прибавляют 0,5 г персульфата аммония и, вставив в горло колбы пробку-холодильник, кипятят на медленном огне в течение 20 мин., после чего пробу охлаждают под струей воды.

К охлажденной пробе приливают ~ 15 см<sup>3</sup> аммиака (по п.8.2.10), затем по каплям доводят кислотность среды до рН=2 (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Пробу переносят в делительную воронку емкостью 1 дм<sup>3</sup> и экстрагируют 10 см<sup>3</sup> раствора дитизона (по п.8.2.9) в течение 2 минут. После расслоения водной и органической фаз экстракт сливают и отбрасывают. Повторяют экстракцию до тех пор, пока слой органического растворителя не перестанет изменять окраску.

К очищенной пробе прибавляют 5-6 капель раствора фенолового красного (по п.8.2.1) и, приливая по каплям аммиак (по п.8.2.10), нейтрализуют пробу до оранжевой окраски (рН=6,8-7,3). Затем приливают 5 см<sup>3</sup> раствора калия <sup>62</sup>железистосинеродистого <sup>63</sup>(по п.8.2.4), 5 см<sup>3</sup> раствора солянокислого гидросиламина (по п.8.2.5), 5 см<sup>3</sup> раствора лимоннокислого натрия (по п.8.2.2) и встряхивают содержимое воронки в течение 30 сек. Затем прибавляют по каплям аммиак (по п.8.2.10) до появления малиновой окраски и избыток ~5 капель (рН=8,0-8,5). Приливают 10 см<sup>3</sup> раствора дитизона (по п.8.2.9) и экстрагируют свинец в течение 2 минут. После расслоения сливают окрашенный слой органического растворителя в кювету, фильтруя его через воронку с небольшим слоем ваты. Измеряют оптическую плотность раствора при длине волны  $\lambda = 520$  нм в кювете с толщиной слоя 20 мм против четыреххлористого углерода. <sup>64</sup>Вычитают оптическую плотность холостой пробы (см.п.8.3) <sup>65</sup>. Содержание свинца находят по градуировочному графику.

## 10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

$$X = \frac{C \cdot 500}{V},$$

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

500 - 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 вероятности  $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r$ , %
от 0,002 до 0,01 вкл.	45
св. 0,01 до 0,03 вкл.	25

При невыполнении условия (1) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

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

Таблица 4

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

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), $R$ , %
от 0,002 до 0,01 вкл.	53
св. 0,01 до 0,03 вкл.	28

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 ионов свинца в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы массовая концентрация ионов свинца 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  $\pm \Delta'$  - значение характеристики погрешности результатов анализа, откорректированное на величину погрешности взятия аликвоты.

11.3. Если массовая концентрация ионов свинца в анализируемой пробе ниже минимально определяемой по методике концентрации, то допускается концентрирование. В этом случае одновременно с анализируемой пробой ведут анализ аттестованного (стандартного) раствора с содержанием ионов свинца, соответствующим содержанию их в исходной рабо-

Переиздание 2004 г.

чей пробе Результат анализа исходной рабочей пробы признают удовлетворительным, если выполняется следующее условие:

$$|X - C| < K,$$

где  $X$  - результат контрольного измерения массовой концентрации ионов свинца в образце для контроля (стандартном растворе);

$C$  - аттестованное значение массовой концентрации ионов свинца 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  $K_x$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_x$  рассчитывают по формуле:

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

где  $X'_{cp}$  - результат анализа массовой концентрации ионов свинца 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 ионов свинца в исходной пробе - среднее арифметическое двух результатов параллельных

определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 10

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{\lambda, X_{cp}}^2 + \Delta_{\lambda, X_{cp}}^2},$$

где  $\Delta_{\lambda, X_{cp}}$ ,  $\Delta_{\lambda, X_{cp}}$  - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации ионов свинца 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:  $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$ , 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  $K_x$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_x$  рассчитывают по формуле:

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

где  $C_{cp}$  - результат анализа массовой концентрации ионов свинца 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:  $\Delta_x = 0,84 \cdot \Delta$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

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

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

Приложение 1 (обязательное).

### ОЧИСТКА ДИТИЗОНА.

В 100 см<sup>3</sup> четыреххлористого углерода растворяют 1,0 г дитизона. 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 аммиака, разбавленного до 100 см<sup>3</sup> бидистиллированной водой) и 5 см<sup>3</sup> 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты. Содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин. После расслоения жидкости органический слой сливают в чистую делительную воронку. Водный раствор дитизона фильтруют в колбу на 1 дм<sup>3</sup> через бумажный фильтр, предварительно промытый раствором соляной кислоты (1:20) и бидистиллированной водой. К органическому раствору дитизона приливают новую порцию раствора аммиака и раствора аскорбиновой кислоты, и содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин. Операцию очистки дитизона повторяют 5-6 раз до тех пор, пока водно-аммиачный раствор не будет окрашиваться в оранжевый цвет. 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 фильтруют через бумажный фильтр, промывают 3 раза 1%-ным раствором аскорбиновой кислоты и сушат на воздухе. Дитизон хранят в темном месте.

**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: [rupecve@sunim.ru](mailto:rupecve@sunim.ru)

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

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

Fax: (3432) 502-117  
Phone: (3432) 502-295  
E-mail: [rupecve@sunim.ru](mailto:rupecve@sunim.ru)

**СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03.028 / 2004  
CERTIFICATE**

**об аттестации методики выполнения измерений**

Методика выполнения измерений массовой концентрации свинца в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом с диффузором,

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 0.002 до 0.01 вкл	50	16	19
св. 0.01 до 0.03 вкл	24	9	10

**2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0,95**

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0.002 до 0.01 вкл	45	53
св. 0.01 до 0.03 вкл	25	28

**3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:**

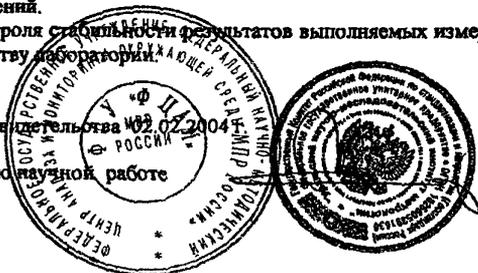
- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

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

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

**4. Дата выдачи свидетельства № 224.01.03.028 / 2004**

Зам директора по научной работе



И.Е. Добровинский