**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

|  |
| --- |
| **УТВЕРЖДАЮ****И.о. директора ФБУ «Федеральныйцентр анализа и оценки техногенноговоздействия»****\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ С.А. Хахалин****«23» марта 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.)**

|  |  |
| --- | --- |
| Главный инженер ФБУ «ФЦАО» | В.С. Талисманов |

**Разработчик:**

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

**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/дм3.

Если массовая концентрация ионов цинка в анализируемой пробе превышает 0,5 мг/м3, то пробу необходимо разбавлять.

Если массовая концентрация ионов цинка в анализируемой пробе ниже 0,05 мг/дм3, то пробу необходимо концентрировать путем упаривания.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе железа с содержанием более 0,5 мг/м3, висмута, кадмия, меди, свинца, ртути, никеля, кобальта, серебра, золота, олова (II), окислителей и органических веществ устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п. [9.1](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i145546)).

Метод исключительно чувствителен (молярный коэффициент поглощения равен 94 ∙ 103), 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 измерений1 - расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата 2 приведены в таблице [1](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i37675). Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении [А](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i237125).

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

1 В соответствии с [ГОСТ Р 8.563-2009](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294855/4294855573.htm) (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

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.

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

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Диапазон измерений, мг/дм3 | Суммарная стандартная относительная неопределенность, *u*, % | Расширенная относительная неопределенность2, *U* при коэффициенте охвата *k* = 2, % |
| *Питьевая вода* |
| 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 |
| *Поверхностные и сточные воды* |
| 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 |

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

2 Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности *Р* = 0,95.

**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 *λ* = 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 °С).

Плитка электрическая лабораторная с регулятором температуры и закрытой спиралью по [ГОСТ 14919-83](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294855/4294855290.htm).

Бидистиллятор по ТУ 25.11-15-92-81.

Государственные стандартные образцы (ГСО) состава раствора ионов цинка с массовой концентрацией 1 мг/см3. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации не более 1 % при *Р* = 0,95.

**(Измененная редакция. Изм. № 1)**

**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](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294855/4294855580.htm).

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](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294855/4294855580.htm).

Воронки делительные ВД-3-100 ХС по [ГОСТ 25336-82](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294855/4294855580.htm).

Воронки делительные ВД-3-1000 ХС по [ГОСТ 25336-82](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294855/4294855580.htm).

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 см3 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](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294846/4294846135.htm).

Тиосульфат натрия по ГОСТ 244-76.

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

Дитизон по ГОСТ 10165-79.

Кислота соляная (хлористоводородная) по ГОСТ 3118-77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461-77.

Кислота серная по [ГОСТ 4204-77](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294855/4294855577.htm).

Кислота аскорбиновая по ГОСТ 4815-76.

Кислота уксусная по ГОСТ 61-75.

Цитрат натрия по ГОСТ 22280-76.

Аммиак водный по [ГОСТ 3760-79](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294855/4294855581.htm).

Хлороформ по ГОСТ 20015-88.

Натрий уксуснокислый 3-водный (ацетат натрия) по [ГОСТ 199-78](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294833/4294833457.pdf).

Цианид калия по [ГОСТ 8465-79](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294821/4294821594.htm).

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478-75.

Цинк металлический по [ГОСТ 3640-79](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294855/4294855576.htm).

**Примечания.**

1 Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации чл.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 *λ* = 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](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294852/4294852510.pdf).

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](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294852/4294852510.pdf).

5.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по [ГОСТ 12.1.004-91](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294852/4294852510.pdf) и иметь средства пожаротушения по [ГОСТ 12.4.009-83](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294852/4294852510.pdf).

5.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с [ГОСТ 12.1.005-88](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294852/4294852510.pdf).

**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 ± 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 ± 22) В;

частота переменного тока (50 ± 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](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294846/4294846366.htm) «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](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294848/4294848414.htm) «Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод».

***8.1.2*** Пробы воды отбирают в бутыли из полимерного материала или стекла, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 200 см3.

***8.1.3*** Пробы анализируют не позже, чем через 2 часа после отбора или консервируют следующим образом: к пробе добавляют 5 см3 концентрированной соляной кислоты на 1 дм3 или 2 см3 хлороформа на 1 дм3 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 бидистилпированной 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 углероде.***

Растворяют 0,10 г дитизона в 1 дм3 четыреххлористого углерода. Раствор хранят в склянке из темного стекла в холодильнике.

Если имеются сомнения в качестве реактива или раствор хранился слишком долго, проводят проверку. Взбалтывают 10 см3 приготовленного раствора с 10 см3 разбавленного (1:99) раствора аммиака. Если нижний слой четыреххлористого углерода будет лишь слабо окрашен в желтый цвет, реактив в хорошем состоянии, в противном случае реактив очищают следующим образом.

Растворяют 1 г дитизона в 100 см3 хлороформа. Раствор переносят в делительную воронку на 500 см3, приливают 100 см3 раствора аммиака (1 см3 концентрированного 25 %-ного аммиака разбавляют до 100 см3 бидистиллированной водой) и 5 см3 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 вводно-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 челгыреххлористого 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 см3 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/см3.

Смешивают равные объемы растворов А и Б и проводят экстракцию для избавления от следов цинка раствором 2 дитизона порциями по 10 см3 до тех пор, пока не получится экстракт зеленого цвета. Затем извлекают избыток дитизона, экстрагируя его четыреххлористым углеродом порциями по 5 см3.

Срок хранения 3 месяца.

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

Растворяют 25 г тиосульфата натрия в 100 см3 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 см3 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 ГСО3 основного градуировочного раствора ионов цинка с массовой концентрацией 0,10 мг/см3.***

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

3 Приготовление градуировочных растворов из хлорида цинка приведено в Приложении [Б](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i276394).

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. 1 см3 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/см3.***

10 см3 основного раствора, приготовленного из ГСО, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см3 и разбавляют до метки бидистиллированной водой. 1 см3 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/дм3, Условия измерений, процедура выполнения измерений должны соответствовать п.п. [7](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i92611) и [9](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i133752).

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/дм3 | Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора (см3) с массовой концентрацией ионов цинка 0,01 мг/см3, помещенного в мерную колбу вместимостью 50 см3, см3 |
| 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/дм3.

**8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики**

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене партий реактивов, после поверки или ремонта прибора. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице [2](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i118277)).

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

|  |  |
| --- | --- |
| |*X* - *С*| ≤ 0,01 ∙ 1,96 ∙ *С ∙ uI*/(*ТОЕ*), | (1) |

где *X* - результат контрольного измерения массовой концентрации ионов цинка в образце для градуировки;

*С* - аттестованное значение массовой концентрации цинка;

*uI*/(*ТОЕ*) - стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, %.

Значения *uI*/(*ТОЕ*) приведены в Приложении [А](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i237125).

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/дм3) 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 мг/дм3, то пробу рекомендуется разбавить так, чтобы содержание мешающего элемента стало ниже 5,0 мг/дм3. Железо (при концентрации выше 0,5 мг/дм3) осаждают в щелочной среде (12 < pH < 14) гидроксидом натрия и отфильтровывают. Фильтрат нейтрализуют и обрабатывают в соответствии с п. [9.1](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i145546).

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 см3 концентрированной серной кислоты, 2 см3 концентрированной азотной кислоты и 0,5 см3 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](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i145546), предварительно разбавляют дистиллированной водой или упаривают в кварцевой чашке так, чтобы в 10 см3 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 см3 подготовленной пробы в делительную воронку вместимостью 125 см3, приливают 5 см3 ацетатного буферного раствора, 1 см3 раствора тиосульфата натрия и перемешивают. На этой ступени анализа pH раствора должен быть в пределах 4 - 5,5. Приливают 10 см3 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 *λ* = 535 нм (против холостого раствора).

**10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ**

Массовую концентрацию ионов цинка, *X* (мг/дм3) вычисляют по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
| *X*= *а* ∙ *K*, | (2) |

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

*K* - коэффициент разбавления или концентрирования исходной пробы.

При необходимости за результат измерений *Xср* принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений *X1* и *X2*

|  |  |
| --- | --- |
| https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.files/x001.png | (3) |

для которых выполняется следующее условие:

|  |  |
| --- | --- |
| https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.files/x002.png | (4) |

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

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

|  |  |
| --- | --- |
| Диапазон измерений, мг/дм3 | Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), *r*, % |
| *Питьевая вода* |
| От 0,005 до 0,05 включ. | 32 |
| Св. 0,05 до 0,5 включ. | 25 |
| Св. 0,5 до 5 включ. | 17 |
| *Поверхностная и сточная вода* |
| 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](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i175146)) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 [ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294846/4294846362.htm).

**11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ**

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: *X* ± = 0,01 ∙ *U ∙ Х*, мг/дм3,

где *X* - результат измерений массовой концентрации, установленный по п. [10](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i165615), мг/дм3;

*U* - значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2).

Значение *U* приведено в таблице [1](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i37675).

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: *X* ± 0,01 ∙ *Uл* ∙ *X*, мг/дм3, *Р* = 0,95, при условии *Uл* < *U*, где *Uл* - значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата 2), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

**Примечание.**

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](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294846/4294846362.htm).

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

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры *Kк*, с нормативом контроля *K*.

Результат контрольной процедуры *Kк* рассчитывают по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
| https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.files/x003.png, | (5) |

где  - результат анализа массовой концентрации ионов цинка в пробе с известной добавкой - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию ([4](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i175146)).

*Хср* - результат анализа массовой концентрации ионов цинка в исходной пробе - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию ([4](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i175146)).

С*д* - величина добавки.

Норматив контроля *K* рассчитывают по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
| https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.files/x005.png | (6) |

где ,  - стандартные отклонения промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации ионов цинка в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно, мг/дм3.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

|  |  |
| --- | --- |
| *Kк* ≤ *K* | (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 *Kк* с нормативом контроля *K*.

Результат контрольной процедуры *K*, рассчитывают по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
| *Kк* = |*Cср* - *C*|, | (8) |

где *Cср* - результат анализа массовой концентрации цинка в образце для контроля - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений ионов цинка, расхождение между которыми удовлетворяет условию ([4](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i175146));

*С* - аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля *K* рассчитывают по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
| *K* = *2σI(ТОЕ)*, | (9) |

где *σI(ТОЕ)* - стандартное отклонение промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации ионов цинка в образце для контроля, мг/дм3.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

|  |  |
| --- | --- |
| *Kк* ≤ *K* | (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/дм3 | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), *R*, % |
| *Питьевая вода* |
| От 0,005 до 0,05 включ. | 41 |
| Св. 0,05 до 0,5 включ. | 33 |
| Св. 0,5 до 5 включ. | 24 |
| *Поверхностная и сточная вода* |
| 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 использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 [ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294846/4294846362.htm)

**ПРИЛОЖЕНИЕ А
(информационное)**

**Таблица А.1 - Бюджет неопределенности измерений**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Источник неопределенности | Оценка типа | Стандартная относительная неопределенность[4](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i248596), % |
| (от 0,005 - 0,05) мг/дм3 | (св. 0,05 - 0,5) мг/дм3 | (св. 0,5 - 5) мг/дм3 |
| Приготовление градуировочных растворов, *u1*, % | B | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, *u2*, % | B | 2,2 | 1,7 | 1,7 |
| Подготовка проб к анализу, *u3*, % | B | 1,7 | 1,5 | 1,5 |
| Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[5](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i254127), *ur* (*σr*), % | A | 14 (12)\* | 10 (9)\* | 8,5 (6)\* |
| Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[5](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i254127), *uI(TOE)* (*σI(TOE)*), % | A | 16 (14)\* | 13 (11)\* | 11 (8)\* |
| Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, *uR*(*σR*), % | A | 18 (16)\* | 14 (12)\* | 12 (9)\* |
| Суммарная стандартная относительная неопределенность, *uc*, % | 23 (19)\* | 17 (15)\* | 14 (10)\* |
| Расширенная относительная неопределенность, (*Uотн.*) при *k* = 2, % | 46 (38)\* | 34 (30)\* | 28 (20)\* |
| **Примечания.**1 Оценка (неопределенности) типа A получена путем статистического анализа ряда наблюдений.2 Оценка (неопределенности) типа B получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\* Значения в скобках представлены дли питьевой воды. |

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

4 Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности *Р* = 0,95.

5 Согласно [ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294845/4294845439.htm) 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 см3 разбавленной (1:1) соляной кислоты и доводят до метки бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 дм3.

1 см3 раствора содержит 0,10 мг цинка.

Раствор годен в течение месяца.

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

Помещают 10 см3 основного градуировочного раствора в мерную колбу вместимостью 100 см3 и разбавляют до метки бидистиллированной водой.

1 см3 раствора содержит 0,01 мг цинка.

Раствор готовят в день проведения анализа.

**Содержание**

|  |
| --- |
| [1 Введение](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i16451)[2 Приписанные характеристики показателей точности измерений](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i25159)[3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i45281)[4 Метод измерений](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i53268)[5 Требования безопасности, охраны окружающей среды](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i65078)[6 Требования к квалификации операторов](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i76167)[7 Требования к условиям измерений](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i87787)[8 Подготовка к выполнению измерений](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i107457)[9 Выполнение измерений](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i128226)[10 Обработка результатов измерений](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i157583)[11 Оформление результатов измерений](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i183259)[12 Контроль точности результатов измерений](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i197612)[13 Проверка приемлемости результатов, полученных в двух лабораториях](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i217215)[Приложение А (информационное)](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i228201)[Приложение Б](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm#i265700) |