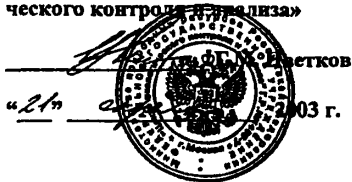


**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»



КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЕТРАЭТИЛСВИНЦА В ПРОБАХ
ПРИРОДНЫХ (В ТОМ ЧИСЛЕ МОРСКИХ) И СТОЧНЫХ ВОД
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С СУЛЬФАРСАЗОМ**

ПНД Ф 14.1:2.193-03

**Методика допущена для целей государственного экологического
контроля**

**МОСКВА
2003 г.**

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает фотометрическую методику количественного химического анализа проб природных (в том числе морских) и сточных вод для определения тетраэтилсвинца (ТЭС) при массовой концентрации от 0,004 до 0,04 мг/дм³ с сульфарсазеном.

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

Процедура разбавления не должна оказывать влияния на метрологические характеристики методики.

1 ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод определения массовой концентрации тетраэтилсвинца основан на том, что при нагревании в присутствии йода происходит его разрушение с образованием свободных ионов свинца, которые образуют с сульфарсазеном при pH=7,0-9,0 окрашенное в желто-оранжевый цвет соединение. Максимум поглощения при длине волны $\lambda = 510$ нм.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

2.1 Методика выполнения измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности $P=0.95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r (δ), %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R (δ), %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ , %
от 0.004 до 0.04 вкл.	18	25	50

2.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1 Средства измерений

- Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны 510 нм
- Кюветы с толщиной поглощающего слоя 20 мм
- Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г, например ВЛР-200 по ГОСТ 24104-2001
- Гири. Общие технические условия по ГОСТ 7328-2001
- Колбы мерные вместимостью 100, 250, 500 см³ по ГОСТ 1770-74
- Пипетки градуированные 2 кл. точности вместимостью 0,5, 1, 2, 5, 10 см³ по ГОСТ 29227-91
- Цилиндры (мензурки) вместимостью 25, 100, 500, 1000 см³ по ГОСТ 1770-74
- Бюретка на 5 см³ по ГОСТ 29252-91
- Пробирки мерные вместимостью 10 см³ по ГОСТ 1770-74
- ГСО с аттестованным содержанием ионов свинца и с погрешностью не более 1% при R=0,95

3.2 Вспомогательные устройства и оборудование

- Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83
- Печь муфельная с температурой нагрева до 600°C
- Колбы конические Кн -1-200 (500) по ГОСТ 25336-82
- Стаканы химические по ГОСТ 25336-82
- Бюксы по ГОСТ 25336-82
- Воронки делительные по ГОСТ 25336-82
- Воронки конусообразные диаметром 35, 56 мм по ГОСТ 25336-82
- Чашки выпарительные фарфоровые вместимостью 250 см³ по ГОСТ 29225-91
- Эксикатор по ГОСТ 25336-82
- Бутыли или склянки для хранения растворов и отбора проб
- Бидистиллятор или аппарат для перегонки воды

3.3 Реактивы и материалы

- Сульфарсазен по ТУ 6-0904681-83
- Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236-77

- Кислота соляная по ГОСТ 3118-77
- Кислота соляная, стандарт-титр по ТУ 6-09-2540-72
- Кислота азотная по ГОСТ 4461-77
- Кислота серная по ГОСТ 4204-77
- Кислота уксусная по ГОСТ 61-75
- Кислота аскорбиновая по ТУ 42-26-68-89
- Натрий хлористый по ГОСТ 4233-77
- Натрий тетраборнокислый, 10-водный по ГОСТ 4199-76
- Натрий сернокислый по ГОСТ 4166-76
- Аммиак водный конц. по ГОСТ 3760-79
- Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117-78
- Йод по ГОСТ 4159-79
- Петролейный эфир (температура кипения 40-70°C, плотность 1,59 г/см³)
- Хлороформ по ГОСТ 20015-88
- Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74
- Метиловый красный, индикатор ТУ 6-09-4070-75
- Дитизон ТУ 6-09-07-1684-89
- Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300-87
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72
- Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181-76
- Фильтры «белая» и «синяя» лента по ТУ 6-09-1678-86

Примечания. 1. Допускается применять средства измерения, устройства, материалы и реактивы, отличные от указанных, но не уступающие им по метрологическим и техническим характеристикам.

2. Все реактивы должны иметь квалификацию “хч” или “чда”.

4 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

4.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

4.3 Организация обучения персонала безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

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

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образова-

ние или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и уложившегося в нормативы контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях.

- Температура окружающего воздуха $(20 \pm 5)^\circ \text{C}$.
- Атмосферное давление $(84,0-106,7)$ кПа.
- Влажность воздуха не более 80 % при $t=25^\circ \text{C}$.
- Частота переменного тока (50 ± 1) Гц.
- Напряжение в сети (220 ± 22) В.

7 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

7.1 Отбор проб производят в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб".

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

7.3 Пробы воды отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутылки, подготовленные по п.7.2 и предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 1000 см^3 . Пробы анализируют не позднее, чем через 2 часа после отбора или консервируют, прибавляя 3 см^3 концентрированной азотной кислоты или 3 см^3 ледяной уксусной кислоты на 1 дм^3 пробы. Консервированная проба может храниться в течение месяца при температуре 4°C .

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 составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа;
- место и время отбора;
- номер пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка прибора

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

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1 Вода бидистиллированная

Дважды перегоняют воду в приборе из стекла, не содержащего свинца, проверяют на чистоту и дополнительно очищают дитизоном следующим образом.

В делительную воронку вместимостью 500 см³ наливают 300 см³ перегнанной воды, 10-20 см³ 0,001% раствора дитизона в четыреххлористом углеводе (по п.8.3.2) и встряхивают в течение 2-х минут. Экстракцию повторяют до тех пор, пока зеленый цвет дитизинового раствора не перестанет изменяться. Затем в очищенную воду добавляют 10 см³ четыреххлористого углерода и встряхивают для очистки воды от следов дитизона.

Для приготовления всех реактивов и проведения анализа используют эту воду. Очищенную бидистиллированную воду не хранят, используют свежеприготовленной.

8.2.2 Очистка дитизона

1,0 г сухого препарата, взвешенного в бюксе или стаканчике, растворяют в 100 см³ хлороформа и помещают в делительную воронку вместимостью 500 см³. Добавляют 10 см³ 3 % раствора аскорбиновой кислоты и 100 см³ водного раствора аммиака (1:100). Смесь встряхивают в течение 2 минут, затем дают отстояться для разделения слоев. Дитизон переходит в водный слой и окрашивает его в красновато-оранжевый цвет. Нижний хлороформенный слой сливают в другую делительную воронку. При этом необходимо следить за тем, чтобы в оранжевом водном аммиачном растворе не осталось капель хлороформа. Водный аммиачный раствор сливают в отдельную колбу. К хлороформенному слою приливают новую порцию 3 % раствора аскорбиновой кислоты и водного раствора аммиака (1:100) и вновь встряхивают в течение 2 минут. Операцию извлечения дитизона повторяют до тех пор, пока новые порции водно-аммиачного раствора не окрасятся в желтый цвет (5-6 извлечений).

Собранные аммиачные экстракты, содержащие дитизон, помещают в делительную воронку вместимостью 1 дм³ и осторожно при перемешивании нейтрализуют раствором соляной кислоты (1:1), пока дитизон не выпадет в виде темных хлопьев, а цвет раствора из оранжевого не перейдет в бледно-зеленый.

Полученный дитизон фильтруют через бумажный фильтр «белая лента», осадок на фильтре 2-3 раза промывают 1% раствором аскорбиновой кислоты, собирая осадок струей в нижнюю часть фильтра, затем высушивают на воздухе. Сухой дитизон имеет мелкокристаллическую структуру и легко отделяется от фильтра.

Сухой очищенный дитизон хранят в бюксе с притертой пробкой в темном месте. Срок хранения 1 год. Все работы с дитизоном проводят в вытяжном шкафу.

8.3 Приготовление растворов

8.3.1 Приготовление 0,01 % раствора дитизона

Навеску 0,01 г воздушно-сухого очищенного дитизона помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в небольшом количестве четыреххлористого углерода и доводят до метки четыреххлористым углеродом.

Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Срок хранения 1 месяц при температуре 4°C.

8.3.2 Приготовление 0,001 % раствора дитизона

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 5 см³ 0,01% раствора дитизона (п.8.3.1) и доводят до метки четыреххлористым углеродом.

Раствор готовят в день применения.

8.3.3 Приготовление очищенного водного раствора аммиака (1:1)

Аммиак очищают изопиестической дистилляцией: очищенную дистиллированную воду насыщают концентрированным аммиаком в плотно закрытом эксикаторе. Для этого наливают 500 см³ концентрированного аммиака на дно эксикатора, на вкладыш эксикатора ставят выпарительную чашку с 250 см³ очищенной воды. Эксикатор закрывают на 2 суток, полученный в чашке очищенный аммиак будет разбавлен приблизительно 1:1 (или приблизительно 17%). Аммиак проверяют на чистоту дитизоном. Для этого берут 100 см³ очищенной воды, в нее добавляют 1 см³ очищенного аммиака, 0,5 см³ 0,001% раствора дитизона в четыреххлористом углероде и экстрагируют. Дитизон должен иметь бледно-зеленый или желтый, но не розовый цвет.

8.3.4 Приготовление водного раствора аммиака (1:100)

В 100 см³ бидистиллированной воды вносят 1 см³ очищенного аммиака (1 1) и хорошо перемешивают.

Используют свежеприготовленный раствор.

8.3.5 Приготовление 3% раствора аскорбиновой кислоты

Навеску 3 г аскорбиновой кислоты растворяют в 97 см³ бидистиллированной воды.

Используют свежеприготовленный раствор.

8.3.6 Приготовление 1% раствора аскорбиновой кислоты

Получают разбавлением 3% раствора аскорбиновой кислоты в три раза. Используют свежеприготовленный раствор.

8.3.7 Приготовление 2% раствора уксусной кислоты

В мерную колбу вместимостью 100 см³ приливают 50 см³ бидистиллированной воды, добавляют 1,9 см³ ледяной уксусной кислоты и доводят до метки бидистиллированной водой.

Срок хранения один месяц.

8.3.8 Приготовление спиртового раствора метилового красного

Навеску 0,2 г метилового красного помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки 60% этиловым спиртом.

Раствор хранят до внешних изменений в склянке из темного стекла.

8.3.9 Приготовление 3% раствора аммония уксуснокислого

Навеску 3 г аммония уксуснокислого помещают в коническую колбу и растворяют в 97 см³ бидистиллированной воды. Раствор должен иметь нейтральную или слабокислую среду (по метиловому красному), в противном случае его нейтрализуют добавлением по каплям 2% раствора уксусной кислоты. Срок хранения раствора 3 месяца.

8.3.10 Приготовление 5% раствора йода

Навеску 5 г кристаллического йода помещают в коническую колбу и растворяют в 95 см³ петролейного эфира.

Срок хранения 2 месяца.

8.3.11 Приготовление 0,1 н раствора натрия тетраборнокислого

Навеску 19,07 г натрия тетраборнокислого помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в небольшом количестве свежeproкипяченной и охлажденной бидистиллированной воде и доводят до метки такой же водой.

8.3.12 Приготовление раствора сульфарсазена

Навеску 0,05 г сульфарсазена помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки 0,1 н раствором натрия тетраборнокислого.

Раствор устойчив в течение двух недель.

8.3.13 Приготовление раствора соляной кислоты (1:1)

Раствор получают путем разбавления концентрированной соляной кислоты (плотность $1,19 \text{ г/см}^3$) бидистиллированной водой в соотношения 1:1. Затем кислоту перегоняют в стеклянном перегонном аппарате.

8.3.14 Приготовление 0,1 н раствора соляной кислоты

$16,3 \text{ см}^3$ перегнанной соляной кислоты (1:1) по п.8.3.13 вносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 , доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Раствор можно приготовить из стандарт-титра.

8.3.15 Приготовление раствора соляной кислоты (1:20)

Готовят путем добавления к 20 частям бидистиллированной воды 1 части концентрированной соляной кислоты. Раствор тщательно перемешивают.

8.3.16 Приготовление основного градуировочного раствора

В качестве основного градуировочного раствора с массовой концентрацией $1,00 \text{ мг/см}^3$ используют ГСО состава свинца или готовят градуировочный раствор из соли.

Навеску $1,0240 \text{ г}$ свинца азотнокислого переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 , растворяют в 3% растворе аммония уксуснокислого и доводят до метки этим же раствором. Концентрация в 1 см^3 полученного раствора соответствует 1 мг тетраэтилсвинца. Срок хранения 1 год.

8.3.17 Приготовление рабочего градуировочного раствора

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 помещают 10 см^3 основного стандартного раствора азотнокислого свинца и доводят бидистиллированной водой до метки. Концентрация в 1 см^3 полученного раствора содержится $0,01 \text{ мг}$ тетраэтилсвинца. Применяют свежеприготовленный раствор.

8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика готовят образцы для градуировки с массовой концентрацией тетраэтилсвинца $0,004 - 0,04 \text{ мг/дм}^3$. Условия анализа должны соответствовать п.6.

Градуировочные растворы готовят в мерных пробирках вместимостью 10 см³. Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 2. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5%.

Таблица 2
Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора с концентрацией 0,01 мг/см ³ , помещаемая в мерную пробирку вместимостью 10 см ³ , (см ³)	Масса ТЭС в 10 см ³ градуировочного раствора, что соответствует содержанию ТЭС в 500 см ³ пробы, мг	Массовая концентрация ТЭС в градуировочных растворах, мг/дм ³
1	0,0	0,0	0,0
2	0,2	0,002	0,004
3	0,4	0,004	0,008
4	0,6	0,006	0,012
5	0,8	0,008	0,016
6	1,0	0,010	0,02
7	1,5	0,015	0,03
8	2,0	0,020	0,04

В пробирки добавляют 0,2 см³ 0,1 н раствора соляной кислоты, разбавляют до 9,5 см³ 0,1н раствором натрия тетраборнокислого, приливают 0,5 см³ раствора сульфарсазена (по п.8.3.12). Через 10 мин измеряют оптическую плотность при длине волны 510 нм.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочных графиков каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. При построении градуировочных графиков 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 1 раза в квартал и при смене партий 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 градуировочного образца следующего условия:

$$|X - C| \leq 0,01 \cdot C \cdot K_{гр}, \text{ где}$$

X – результат контрольного измерения содержания тетраэтилсвинца в образце для градуировки, мг/дм³;

C – аттестованное значение массовой концентрации тетраэтилсвинца в образце для градуировки, мг/дм³;

K_{гр} – норматив оперативного контроля градуировочной характеристики, (K_{гр} = 18% при P=0,95).

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

В делительную воронку помещают 500 см³ (или меньший объем, доведенный до 500 см³) анализируемой пробы, прибавляют около 30 г хлористого натрия, 30 см³ петролейного эфира, сильно встряхивают в течение 5 минут и дают жидкости расслоиться. Через 20 минут отделяют слой петролейного эфира, а водный слой вторично взбалтывают с такой же порцией петролейного эфира. Эфирные вытяжки соединяют, фильтруют через очищенный соляной кислотой (1:20) и промытый дистиллированной водой бумажный фильтр «синяя лента» и промывают последний эфиром. Если образуется стойкая эмульсия, объединенный экстракт высушивают добавлением безводного натрия сернокислого для того, чтобы избавиться от воды, попавшей с эмульсией.

Затем раствор ТЭС в петролейном эфире переносят в фарфоровую чашку, прибавляют 4 см³ 5% раствора йода в петролейном эфире и выпаривают растворитель на водяной бане. Охлаждают, приливают к остатку в чашке 1 см³ концентрированной серной кислоты, переносят чашку на электрическую плитку и выпаривают содержимое чашки досуха. (Плитка с закрытой спиралью и температурой не выше 500°C).

Помещают чашку в муфельную печь и прокаливают при температуре 500-600°C до сгорания всех углистых частиц. Охлаждают, растворяют остаток в 2 см³ 3% раствора уксуснокислого аммония, количественно переносят полученный расгор в градуированную пробирку емкостью 10 см³, фильтруют через маленький бумажный фильтр «синяя лента». Промывают чашку и фильтр 0,1 н раствором тетрабората натрия, присоединяя промывные воды к раствору в пробирке. Приливают 0,2 см³ 0,1 н раствора соляной кислоты, доводят объем жидкости до 9,5 см³ 0,1 н раствором натрия тетраборнокислого и приливают 0,5 см³ раствора сульфарсазена.

Проводят «холостой» опыт с тем же объемом бидистиллированной воды, что и проба через весь ход анализа.

Через 10 минут измеряют оптическую плотность полученного окрашенного раствора в кювете с толщиной оптического слоя 20 мм при длине волны $\lambda=510$ нм на фоне «холостой пробы».

10 ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Результат параллельного определения- содержание тетраэтилсвинца находят по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 500}{V}, \text{ мг/дм}^3,$$

где: C – содержание ТЭС, найденное по градуировочному графику, мг/дм³;

V – объем пробы, взятой для анализа, см³.

500 – объем, до которого доводится проба, см³.

За результат измерения содержания тетраэтилсвинца в пробе принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости. Значения предела повторяемости (r) для двух результатов параллельных определений приведены в таблице 3.

При превышении предела повторяемости (r) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом размах ($X_{\max} - X_{\min}$) результатов четырех параллельных определений равен или меньше предела повторяемости r^* , то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значения предела повторяемости (r^*) для четырех результатов параллельных определений приведены в таблице 3.

Если размах ($X_{\max} - X_{\min}$) больше r^* , то за результат анализа может быть принята медиана. При четном числе вариантов медиану находят как среднее арифметическое из двух центральных величин.

$$X = \frac{X_2 + X_3}{2}, \quad X_1 < X_2 < X_3 < X_4$$

Таблица 3

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости при доверительной вероятности $P=0.95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), г, мг/дм ³	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), г*, мг/дм ³
от 0.004 до 0.04 вкл.	0.50 \bar{X}	0.65 \bar{X}

\bar{X} - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации тетраэтилсвинца.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат измерения \bar{X} в документах, выдаваемых лабораторией, может быть представлен в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta, P=0.95,$$

Значение Δ приведено в таблице 1.

Допустимо представлять результат в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta_l, P=0.95, \text{ при условии } \Delta_l < \Delta,$$

где Δ_l - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_l = 0.84 \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

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

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6

Таблица 4

Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности $P=0.95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R , мг/дм ³
от 0.004 до 0.04 вкл.	$0.69 \bar{X}$

\bar{X} - среднее арифметическое значение двух результатов измерений массовой концентрации тетраэтилсвинца, полученных в разных лабораториях.

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

13.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

13.2 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок.

13.2.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_x с нормативом контроля K_n .

13.2.2 Результат контрольной процедуры K_x рассчитывают по формуле:

$$K_x = |\bar{X}' - \bar{X} - C|$$

где \bar{X}' - результат контрольного измерения содержания тетраэтилсвинца в пробе с известной добавкой - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости γ .

Значение γ приведено в таблице 3;

\bar{X} - результат контрольного измерения содержания тетраэтилсвинца в рабочей пробе - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости γ ;

C - величина добавки.

**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

Факс (3432) 502-039
Телефон: (3432) 502-618
E-mail: urim@urim.ru

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

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

Факс (3432) 502-039
Phone (3432) 502-618
E-mail: urim@urim.ru

**СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03.050 / 2003
CERTIFICATE**

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений массовой концентрации тетраэтилсвинца в пробах природных (в том числе морских) и сточных вод фотометрическим методом с сульфарсазеном, разработанная ГУП «Государственная Инспекция Аналитического Контроля» (г. Владивосток) 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, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности $P=0.95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r \left(\overset{\circ}{\delta} \right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R \left(\overset{\circ}{\delta} \right)$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ , %
от 0.004 до 0.04 вкл.	18	25	50

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности $P=0.95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), г, мг/дм ³	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R , мг/дм ³
от 0.004 до 0.04 вкл.	0.50 \bar{X}	0.69 \bar{X}

\bar{X} – среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений массовой концентрации тетраэтилсвинца,

\bar{X} – среднее арифметическое значение двух результатов измерений массовой концентрации тетраэтилсвинца, полученных в разных лабораториях.

При реализации методов в лаборатории обеспечивают

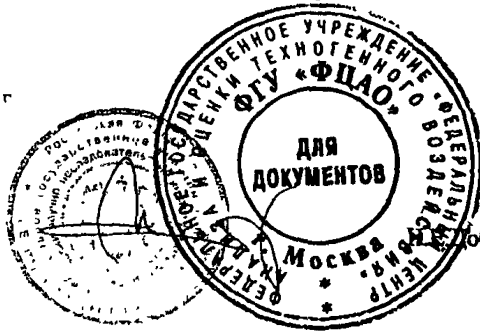
- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

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

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

4 Дата выдачи свидетельства 04 04 2003 г.
Срок действия до 04 04 2008 г.

Зам директора по научной работе



Добровинский