



МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ
РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

«УТВЕРЖДАЮ»
Заместитель Министра
_____ В.Ф. Костин
20 марта 1996 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД
МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
ИОНОВ КАДМИЯ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДИТИЗОНОМ

ПНД Ф 14.1:2.45-96

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

Москва 1996 г.
(издание 2004 г.)

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.01.03.020/2004 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 кадмия при массовой концентрации от 0,01 до 0,50 мг/дм³ фотометрическим методом с дитизоном.

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

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе серебра, меди, никеля, кобальта, цианидов, ртути, органических веществ, дающих стойкую эмульсию воды в четыреххлористом углероде, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п. 9).

Если в пробе соотношение Zn : Cd превышает 500 : 1, то для определения ионов кадмия необходимо использовать другую методику.



1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов кадмия основан на взаимодействии кадмия с дитизином с образованием окрашенного в малиново-розовый цвет комплекса, экстрагируемого четыреххлористым углеродом. Максимум светопоглощения комплекса при $\lambda = 515$ нм.

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

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

| Диапазон измерений, мг/дм ³ | Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$), $\pm\delta$, % | Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости) σ_r , % | Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , % |
|--|--|---|--|
| от 0,01 до 0,025 вкл. | 47 | 13 | 18 |
| св. 0,025 до 0,5 вкл. | 29 | 8 | 11 |

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, вспомогательное оборудование

Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 515$ нм.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

Весы лабораторные, 2 класса точности, по ГОСТ 24104.

Плитка электрическая по ГОСТ 14919.

ГСО с аттестованным содержанием кадмия с погрешностью не более 1 %, при $P = 0,95$.

3.2. Посуда

Колбы мерные 2-25(50; 100)-2;

2-1000-2 ГОСТ 1770

Колбы конические Кн-1-200(500) ГОСТ 19908

Пипетки мерные 6(7)-2-5(10);

4(5)-2-2,2-2-25 ГОСТ 29227^(*)

ПНД Ф 14.1:2.45-96 ^(*) Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ «ЦЭКА» МПР России от 30 мая 2001 г.

Стаканчики для взвешивания Н-1-50 ТХС ГОСТ 25336

Цилиндры мерные 1-100;

3-100 ГОСТ 1770



Выпарительные чашки ГОСТ 9147
Воронки делительные ВД-1-100(250) ХС;
ВД-3-1000 ХС ГОСТ 25336
Полиэтиленовые бутылки для хранения растворов.

3.3. Реактивы

Соляная кислота, ГОСТ 3118
Серная кислота, ГОСТ 4204(*)
Азотная кислота, ГОСТ 4461(*)

ПНД Ф 14.1:2.45-96 (*) Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ «ЦЭКА» МПР России от 30 мая 2001 г.

Натрия гидроокись, ГОСТ 4328
Дитизон, ГОСТ 10165
Углерод четыреххлористый, ГОСТ 20288
Диметилглиоксим, ГОСТ 5828
Спирт этиловый ректификованный технический, ГОСТ 18300
Хлороформ, ТУ 6-09-06-800
Аммиак водный, ГОСТ 3760
Калий-натрий виннокислый (соль сегнетова), ГОСТ 5845
Фильтры обеззоленные, ТУ 6-09-1181
Вода дистиллированная, ГОСТ 6709
Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09-1181
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 ± 5) °С;
атмосферное давление (84,0 - 106,7) кПа (630 - 800 мм. рт. ст);
относительная влажность (80 ± 5) %;
напряжение сети (220 ± 10) В;
частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб». (*)

ПНД Ф 14.1:2.45-96 (*) Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ «ЦЭКА» МПР России от 30 мая 2001 г.



7.1. Посуда для отбора проб и проведения анализа должна быть очищена. Для этого в посуду, чисто вымытую хромовой смесью, содой, хлористоводородной кислотой и промытую дистиллированной водой, вносят 5 - 10 см³ 0,001 % раствора дитизона в четыреххлористом углероде, встряхивают в течение 1 мин, дают постоять и розовый раствор выливают.

Операцию продолжают до тех пор, пока цвет раствора дитизона не перестанет изменяться. После этого посуду промывают четыреххлористым углеродом и бидистиллированной водой.

7.2. Пробы воды отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутылки (подготовленные по п. 7.1), предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 300 см³.

7.3. Пробы анализируют в день отбора или консервируют, прибавляя 5 см³ концентрированной азотной кислоты на 1 дм³ пробы.

7.4. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указываются:

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

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка прибора

Подготовку спектрофотометра или фотоэлектроколориметра к работе проводят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора.

8.2. Подготовка посуды

Вся посуда должна быть подготовлена по п. 7.1.

8.3. Приготовление растворов

8.3.1. Приготовление 10 % раствора гидроокиси натрия.

Навеску гидроокиси натрия (10 г) помещают в коническую колбу и растворяют в 90 см³ бидистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

8.3.2. Приготовление 2 %-го раствора гидроокиси натрия.

Навеску 2 г гидроокиси натрия помещают в коническую колбу и растворяют в 98 см³ бидистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

(*) 8.3.3 Приготовление 5 %-го раствора гидроокиси натрия.

Навеску гидроокиси натрия (5 г) помещают в коническую колбу и растворяют в 95 см³ бидистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. (*)

ПНД Ф 14.1:2.45-96 (*) *Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ «ЦЭКА» МПР России от 30 мая 2001 г.*

8.3.4. Приготовление раствора калия-натрия виннокислого (сегнетова соль).

Навеску 50 г сегнетовой соли помещают в коническую колбу и растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды, далее переносят в мерную колбу на 250 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой. Переносят в делительную воронку на 500 см³ и экстрагируют порциями по 10 см³ раствора дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока зеленая окраска раствора дитизона не перестанет изменяться. Оставшийся в водном растворе дитизон и желтый продукт его окисления удаляют экстрагированием четыреххлористым углеродом до тех пор, пока экстракт не получится бесцветным.

8.3.5. Четыреххлористый углерод, очищенный перегонкой.

500 см³ четыреххлористого углерода кипятят со 100 см³ 5 %-го раствора гидроокиси натрия в колбе с обратным холодильником в течение 2 ч. После этого отделяют слой



органического растворителя и промывают 100 см³ бидистиллированной воды. Высушивают над хлоридом кальция и перегоняют с окисью кальция.

8.3.6. Приготовление растворов дитизона в четыреххлористом углероде.

Основной раствор. Навеску 0,1 г дитизона помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в четыреххлористом углероде и доводят до метки четыреххлористым углеродом.

Раствор хранят на холоду в темной склянке.

Рабочий раствор. В делительной воронке вместимостью 250 см³ экстрагируют 75 см³ основного раствора дитизона равным объемом 1 %-го раствора аммиака в бидистиллированной воде. В водный слой переходит аммонийная соль дитизона, а в слое органического растворителя остаются продукты его окисления, окрашенные в желтый цвет.

После разделения слоев аммиачный раствор дважды промывают четыреххлористым углеродом, затем прибавляют к нему 75 см³ четыреххлористого углерода, смесь подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1) и встряхивают. Выделенный дитизон переходит в органический слой четыреххлористого углерода. Водный слой отбрасывают, а раствор дитизона в ССl₄ промывают тщательным встряхиванием со 100 см³ бидистиллированной воды. Водный слой отбрасывают, а раствор дитизона разбавляют четыреххлористым углеродом до 150 см³.

Раствор устойчив одну неделю. Хранят на холоду в темной склянке.

(*) 8.3.7. Приготовление 0,001 %-го раствора дитизона в четыреххлористом углероде.

«Раствор готовят разбавлением основного раствора дитизона в 20 раз».^(*)

ПНД Ф 14.1:2.45-96 ^(*) *Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ «ЦЭКА» МПР России от 30 мая 2001 г.*

8.3.8. Приготовление 1 %-го раствора диметилглиоксима в 96 %-ном этиловом спирте.

Навеску диметилглиоксима (1 г) помещают в коническую колбу и растворяют в 100 см³ этилового 96 %-го спирта.

8.3.9. Приготовление 0,1 %-го раствора дитизона в хлороформе.

Навеску 0,1 г дитизона помещают в колбу и растворяют в небольшом количестве хлороформа, далее переносят в мерную колбу на 100 см³ и доводят до метки хлороформом.

8.3.10. Приготовление 1 %-го раствора аммиака.

4 см³ концентрированного аммиака (25 %) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и разбавляют дистиллированной водой до метки.

8.3.11. Приготовление основного раствора ионов кадмия из ГСО с аттестованным содержанием ионов кадмия.

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. 1 см³ раствора должен содержать 0,01 мг кадмия.

8.3.12. Приготовление рабочего раствора ионов кадмия.

Раствор готовят из основного раствора ионов кадмия путем разбавления.

1 см³ раствора должен содержать 0,001 мг кадмия.

8.4. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов кадмия 0,01 - 0,5 мг/дм³. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п. 6 и 10.

Состав и количество образцов для градуировки приведены в табл. 2. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5 %.

Растворы готовят в мерных колбах вместимостью 50 см³, далее растворы переносят в делительные воронки на 250 см³ и проводят через весь ход анализа по п. 10.



Состав и количество образцов для градуировки

| Номер образца | Массовая концентрация кадмия в градуировочных растворах в мг/дм ³ | Аликвотная часть раствора (см ³), помещаемая в мерную колбу на 50 см ³ | |
|---------------|--|---|--|
| | | Основной раствор с концентрацией 0,01 мг/см ³ | Рабочий раствор с концентрацией 0,001 мг/см ³ |
| 1 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 2 | 0,01 | | 0,5 |
| 3 | 0,02 | | 1,0 |
| 4 | 0,04 | | 2,0 |
| 5 | 0,06 | | 3,0 |
| 6 | 0,10 | 0,5 | |
| 7 | 0,20 | 1,0 | |
| 8 | 0,30 | 1,5 | |
| 9 | 0,50 | 2,5 | |

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 месяц или при смене 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:

$$|X - C| \leq 1,96\sigma_{Rл},$$

где X - результат контрольного измерения массовой концентрации кадмия в образце для градуировки;

C - аттестованное значение массовой концентрации кадмия в образце для градуировки;

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

Значения σ_R приведены в таблице 1.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

9. УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

9.1. Пробы воды, содержащие значительное количество органических веществ, необходимо минерализовать. Для этого к пробе добавляют 0,5 - 5,0 см³ (в зависимости от содержания органических веществ) разбавленной (1:1) серной кислоты и 5 см³ концентрированной азотной кислоты. Пробу выпаривают, к остатку после выпаривания



добавляют 1 см³ концентрированной соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Полученный остаток растворяют в дистиллированной воде, подогревая смесь, если понадобится. Затем фильтруют через стеклянный фильтр и анализируют фильтрат.

9.2. Большое количество серебра осаждают в виде хлорида.

9.3. Медь, ртуть и малые количества серебра удаляют из пробы экстрагированием раствором дитизона при pH = 2.

К 50 см³ пробы (или раствора, полученного после минерализации пробы или удаления из нее большей части серебра) прибавляют 5 см³ 20 %-ного раствора тартрата натрия и калия и доводят pH до 2 добавлением концентрированной соляной кислоты или 1 %-ного раствора аммиака.

Пробу экстрагируют в делительной воронке порциями по 5 см³ 0,1 %-ного раствора дитизона в хлороформе до тех пор, пока зеленая окраска дитизона в растворе не перестанет изменяться. Затем пробу промывают порциями по 10 см³ хлороформа, пока хлороформенный слой не останется бесцветным. Окончательно пробу промывают 2 раза встряхиванием с 5 см³ четыреххлористого углерода. Если за экстракцией указанных элементов должно последовать удаление никеля, пробу четыреххлористым углеродом не промывают.

9.4. Никель удаляют диметилглиоксимом, причем одновременно маскируют кобальт.

К 50 см³ первоначальной пробы или раствора, полученного после минерализации, прибавляют 10 см³ раствора сегнетовой соли (к пробе, освобожденной от серебра, меди и ртути экстрагированием, прибавляют только 5 см³ этого раствора). Приливают раствор аммиака до pH = 8,5 - 9,0, затем 5 см³ 1 %-ного раствора диметилглиоксима и смесь тщательно взбалтывают 30 сек. Далее экстрагируют порциями по 10 см³ хлороформа до тех пор, пока не будет извлечен весь избыток диметилглиоксима, и окончательно промывают пробу встряхиванием с 5 см³ четыреххлористого углерода.

9.5. В пробе не должны присутствовать окислители, окисляющие дитизон (появляется коричневое окрашивание, мешающее определению). Такое влияние оказывают, например, хлор, йод, бром, перекиси и т.п. Из пробы эти вещества устраняют кипячением.

9.6. Экстрагирующиеся красители удаляют предварительной экстракцией пробы четыреххлористым углеродом. Экстракцию проводят порциями по 5 см³ до тех пор, пока последний экстракт не останется бесцветным.

10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений массовой концентрации в пробах природных и сточных вод выполняют следующие операции:

В делительную воронку вместимостью 250 см³ вносят 50 см³ пробы (или раствора после минерализации), предварительно разбавленной в случае необходимости бидистиллированной водой так, чтобы в этом объеме она содержала 0,002 - 0,02 мг кадмия. Прибавляют 10 см³ сегнетовой соли. Если проводилась предварительная экстракция мешающих веществ, для анализа берут весь объем раствора, полученного из 50 см³ первоначальной пробы. Сегнетову соль в этом случае не прибавляют.

К пробе добавляют 10 см³ 10 %-ного раствора гидроокиси натрия и хорошо перемешивают. Экстрагируют с 5 см³ рабочего раствора дитизона в четыреххлористом углероде. После разделения слой органического растворителя сливают в другую делительную воронку. Экстракцию повторяют с 5 см³ раствора дитизона, а затем с порциями по 3 см³ этого раствора до тех пор, пока экстракт не станет бесцветным. **(*) Объединенные экстракты дважды промывают встряхиванием с 20 см³ 2 %-ного раствора гидроксида натрия, а затем бидистиллированной водой^(*).** После этого экстракт фильтруют через фильтр в мерную колбу емкостью 25 см³. Фильтр промывают малым количеством четыреххлористого углерода и доводят до метки четыреххлористым углеродом. Измеряют оптическую плотность экстракта по отношению к четыреххлористому углероду при l = 515 нм, в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм. Одновременно проводят холостое



определение с 50 см³ бидистиллированной воды, проводя её через все стадии анализа. Значение оптической плотности холостой пробы вычитают из значения оптической плотности пробы.

ПНД Ф 14.1:2.45-96 (*) *Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ «ЦЭКА» МПР России от 30 мая 2001 г.*

Массовую концентрацию кадмия находят по градуировочному графику.

Растворы дитизона разлагаются под действием света, поэтому определение рекомендуется проводить в затемненном помещении.

При анализе пробы воды выполняют не менее двух параллельных определений.

11. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание кадмия X (мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot K,$$

где C - массовая концентрация кадмия, найденная по градуировочному графику в мг/дм³;

K - коэффициент разбавления или концентрирования.

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:

$$|X_1 - X_2| \leq r (X_1 + X_2)/200, \tag{1}$$

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

Таблица 3

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

| Диапазон измерений, мг/дм ³ | Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r , % |
|--|---|
| от 0,01 до 0,025 вкл. | 36 |
| св. 0,025 до 0,5 вкл. | 22 |

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 ³ | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , % |
|--|---|
| от 0,01 до 0,025 вкл. | 50 |
| св. 0,025 до 0,5 вкл. | 31 |

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



Численное значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение погрешности.

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

12.1. Результат анализа X_{cp} в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{cp} \pm \Delta$, $P = 0,95$,

где Δ - показатель точности методики.

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

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

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

$\pm \Delta_{л}$ - 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).

12.2. В том случае, если массовая концентрация кадмия в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы массовая концентрация кадмия 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.

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

13.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

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

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

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

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

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

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:



$$K = \sqrt{\Delta_{x,x_0}^2 + \Delta_{x,x_1}^2},$$

где Δ_{x,x_0} , Δ_{x,x_1} - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации кадмия 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: $\Delta_{\text{л}} = 0,84\Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

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

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

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

где C_{cp} - результат анализа массовой концентрации кадмия в образце для контроля - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11;

C - аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_{\text{л}},$$

где $\pm \Delta_{\text{л}}$ - 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: $\Delta_{\text{л}} = 0,84\Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

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

При невыполнении условия (3) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (3) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.



Форма записи результатов анализа

| Проба | Наименование компонента | Результат определения | Расхождение между параллельными определениями | | Результат анализа |
|-------|-------------------------|-----------------------|---|-------------|-------------------|
| | | | Фактическое | Допускаемое | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| | | 1. 2.. среднее | | | |

СОДЕРЖАНИЕ

Область применения

1. Принцип метода
 2. Приписанные характеристики погрешности измерений и ее составляющих
 3. Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы
 - 3.1. Средства измерений, вспомогательное оборудование
 - 3.2. Посуда. 2
 - 3.3. Реактивы
 4. Условия безопасного проведения работ
 5. Требования к квалификации операторов
 6. Условия выполнения измерений
 7. Отбор и хранение проб
 8. Подготовка к выполнению измерений
 - 8.1. Подготовка прибора
 - 8.2. Подготовка посуды
 - 8.3. Приготовление растворов
 - 8.4. Построение градуировочного графика
 - 8.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики
 9. Устранение мешающих влияний
 10. Выполнение измерений
 11. Обработка результатов измерений
 12. Оформление результатов анализа
 13. Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории. 9
 - 13.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок
 - 13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля
- Приложение. Форма записи результатов анализа