

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ

И.о. директора ФБУ «Федеральный
центр анализа и оценки техногенного
воздействия»



А.Б. Сучков
2013 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ
КОНЦЕНТРАЦИИ МОЛИБДЕНА В ПРИРОДНЫХ
И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ
МЕТОДОМ С РОДАНИДОМ АММОНИЯ

ПНД Ф 14.1:2.47-96

Методика допущена для целей государственного
экологического контроля

МОСКВА

Издание 2013 г.

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений молибдена в природных и сточных водах фотометрическим методом с роданидом аммония.

Диапазон измерений от 0,001 до 4 мг/дм³.

Если массовая концентрация молибдена в анализируемой пробе ниже 0,04 мг/дм³, то пробу концентрируют путем упаривания.

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

Мешающее влияние, обусловленное присутствием в пробе ионов вольфрама и железа, устраняется специальной подготовкой пробы (п.9.1).

2 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений¹ – расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата 2 приведены в таблице 1. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А.

Таблица 1 - Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм ³	Суммарная стандартная относительная неопределенность, <i>u</i> , %	Расширенная относительная неопределенность ² , <i>U</i> при коэффициенте охвата <i>k</i> = 2, %
От 0,001 до 0,02 вкл.	20	40
Св. 0,02 до 0,2 вкл.	17	34
Св. 0,2 до 4 вкл.	14	28

¹ В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

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

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, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

3.1 Средства измерений и стандартные образцы

- Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны 470 нм.
- Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм .
- Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г по ГОСТ Р 53228-2008.
- Гири по ГОСТ 7328-2001.
- Колбы мерные 2-25(50;100)-2; 2-500(1000)-2 по ГОСТ 1770-74.
- Пипетки мерные с делениями 0,1 см 6(7)-2-5(10);
4(5)-2-2 по ГОСТ 29227-91.
- Цилиндры мерные 3-10(50) по ГОСТ 1770-74.
- ГСО с аттестованным содержанием ионов молибдена и погрешностью аттестованного значения не более 1 % при Р=0,95.

3.2 Вспомогательные устройства и материалы

- Сушильный шкаф электрический СНОЛ.
- Колбы конические из кварцевого стекла Кн-1-200(500) по ГОСТ 19908-90.
- Стаканы для взвешивания Н-1-50 ТХС по ГОСТ 25336-82.

- Воронки делительные ВД-1(3)-50 ХС по ГОСТ 25336-82.
- Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09-1181-89.
- Бумага индикаторная лакмусовая нейтральная, ТУ 6-09-3405-78.
- Бутыли из стекла или полимерного материала с притертymi или винтовыми пробками вместимостью 250 см³ для отбора и хранения проб.

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

- Медь II сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165-78.
- Аммоний роданистый по ГОСТ 27067-86.
- Тиомочевина по ГОСТ 6344-73.
- Серная кислота по ГОСТ 4204-77.
- Лимонная кислота по ГОСТ 3652-69 или винная кислота по ГОСТ 5817-77.
- Изоамиловый спирт по ГОСТ 5830-79 или этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат) по ГОСТ 22300-76.
- Вода дистилированная по ГОСТ 6709-72.

Примечания.

1 Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации ч.д.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 молибдена основан на взаимодействии молибдена (V) с роданид-ионами с образованием интенсивно окрашенного в карминово-красный цвет комплекса с максимумом светопоглощения при длине волны 470 нм. Восстановление Mo ⁽⁶⁺⁾ до Mo ⁽⁵⁺⁾ проводят тиомочевиной. Чтобы каталитически ускорить восстановление молибдена, в анализируемый раствор вводят в небольшом количестве соль меди.

Если массовая концентрация молибдена в анализируемой пробе ниже 0,60 мг/дм³, то предлагается экстракционно-фотометрический метод.

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.

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.

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

5.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой экстракционно-фотометрического анализа, изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоэлектроколориметра и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (20 ± 5) °C;
- атмосферное давление $(84,0\text{--}106,7)$ кПа;
- относительная влажность не более 80 % при температуре 25 °C;
- напряжение сети (220 ± 22) В.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка прибора к работе, приготовление вспомогательных и градуировочных растворов, построение градуировочного графика, контроль стабильности градуировочной характеристики, отбор и хранение проб.

8.1 Подготовка прибора

Подготовку спектрофотометра или фотоэлектроколориметра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

8.2 Приготовление реагентов

8.2.1 Приготовление раствора меди II сернокислой 5-водной

Навеску меди II сернокислой 5-водной (9,83 г) помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки дистиллированной водой.

8.2.2 Приготовление раствора тиомочевины с массовой долей 10%

Навеску тиомочевины 10,0 г помещают в коническую колбу и растворяют в 90,0 см³ дистиллированной воды.

Раствор готовят в день проведения анализа.

8.2.3 Приготовление раствора аммония роданистого с массовой долей 50%

Навеску аммония роданистого 50,0 г помещают в коническую колбу и растворяют в 50 см³ дистиллированной воды.

8.2.4 Приготовление раствора серной кислоты с массовой долей 5%

28 см³ концентрированной серной кислоты растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

8.2.5 Приготовление промывного раствора

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 30 см³ разбавленной (1:2) серной кислоты, 25 см³ 10 %-ного раствора тиомочевины и доводят до метки дистиллированной водой.

8.3 Приготовление градуировочных растворов ионов молибдена

8.3.1 Приготовление основного градуировочного раствора из ГСО с массовой концентрацией 0,01 мг/см³

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

Раствор готовят в день проведения анализа.

8.3.2. Приготовление рабочего градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,002 мг/см³

Помещают 10 см³ основного градуировочного раствора, приготовленного из ГСО, в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки 5 %-ным раствором серной кислоты. 1 см³ раствора содержит 0,002 мг молибдена.

Раствор готовят в день проведения анализа.

8.4 Построение градуировочных графиков

Для построения градуировочных графиков необходимо приготовить образцы с массовой концентрацией ионов молибдена от 0,04 до 4,0 мг/дм³. Условия анализа должны соответствовать п.7.

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

При построении градуировочного графика 1 аликовтные части основного градуировочного раствора (см. табл. 2) помещают в мерные колбы вместимостью 25 см³, добавляют дистиллированную воду до 10 см³ и проводят анализ по п. 9.2.1.

При построении градуировочного графика 2 аликовтные части рабочего градуировочного раствора (см. табл.2) помещают в мерные колбы вместимостью 25 см³, доводят до метки дистиллированной водой, затем отбирают по 10 см³ каждого раствора и помещают в делительные воронки вместимостью 50 см³. Анализ проводят по п. 9.2.2.

Измеряют оптическую плотность полученных растворов в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм, при длине волны $\lambda = 470$ нм.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Массовая концентрация ионов молибдена в градуировочных растворах в мг/дм ³	Аликовтная часть градуировочного раствора (см ³), помещаемая в мерную колбу вместимостью 25 см ³	
		Основной градуировочный раствор с массовой концентрацией 0,01 мг/см ³ (град. график 1)	Рабочий градуировочный раствор с массовой концентрацией 0,002 мг/см ³ (град. график 2)
1	0,00	0,00	0,00
2	0,04		0,50
3	0,08		1,00
4	0,16		2,00
5	0,24		3,00
6	0,40		5,00

Продолжение таблицы 2

7	0,48		6,00
8	0,60		7,50
9	0,80	2,00	10,00
10	1,20	3,00	
11	1,60	4,00	
12	2,00	5,00	
13	2,40	6,00	
14	3,00	7,50	
15	4,00	10,00	

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. 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 реагентов, после поверки или ремонта прибора. 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:

$$|X - C| \leq 0,01 \cdot 1,96 \cdot C \cdot u_{t(\text{точ})}, \quad (1)$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации ионов молибдена в образце для градуировки, мг/дм³;

C – аттестованное значение массовой концентрации ионов молибдена, мг/дм³;

$u_{(t0E)}$ – стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, %.

Значения $u_{(t0E)}$ приведены в Приложении А.

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.

8.6 Отбор и хранение проб

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

Пробы воды отбирают в бутыли из стекла или полимерного материала, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отобранный пробы должен быть не менее 50 см³.

Если пробы нельзя проанализировать в день отбора, их консервируют, подкисляя до pH менее 2 концентрированной азотной кислотой. Законсервированную пробу хранят не более 72 час.

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

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

место и время отбора;

номер пробы;

объем пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Устранение мешающих влияний

9.1.1 Мешающее влияние вольфрама маскируют введением винной или лимонной кислоты.

9.1.2 В экстракционном варианте метода мешающее влияние может оказывать железо, которое частично переходит в экстракт. Для его удаления раствор промывают раствором тиомочевины.

9.2 Ход анализа

9.2.1 Вариант 1

Отбирают 10 см^3 анализируемой пробы с содержанием молибдена от 0,01 до 0,10 мг в пробе. Если содержание молибдена превышает 0,10 мг, отбирают меньший объем пробы. Пробу помещают в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и, если необходимо, добавляют дистиллированную воду до 10 см^3 . Добавляют разбавленную (1:2) серную кислоту до слабокислой реакции по лакмусовой бумаге и еще 7 см^3 , приливают 2 см^3 раствора меди сернокислой, 5 см^3 раствора тиомочевины и, если присутствует вольфрам, 0,5 г винной или лимонной кислоты. Перемешивают и оставляют на 10 мин. Затем вводят $0,5 \text{ см}^3$ раствора роданида аммония, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Оптическую плотность полученного раствора измеряют при $\lambda = 470 \text{ нм}$ в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм по отношению к холостой пробе. Содержание молибдена в $\text{мг}/\text{дм}^3$ находят по градуировочному графику 1.

9.2.2 Вариант 2 (экстракционно-фотометрический)

Отбирают 10 см^3 анализируемой пробы с содержанием молибдена от 0,001 до 0,015 мг в пробе. Пробу помещают в делительную воронку вместимостью 50 см^3 , добавляют все указанные в п. 9.2.1 реагенты, приливают 5 см^3 этилацетата или изоамилового спирта и встряхивают 1 мин. Дают жидкости расслоиться, сливают водный слой, а слой органического растворителя промывают 10 см^3 промывного раствора. Переносят

его в кювету фотометра и измеряют Оптическую плотность раствора при длине волны $\lambda = 470$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм по отношению к холостой пробе. Содержание молибдена в $\text{мг}/\text{дм}^3$ находят по градуировочному графику 2.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Массовую концентрацию молибдена X ($\text{мг}/\text{дм}^3$) рассчитывают по формуле:

10.1.1 Вариант 1

$$X = \frac{C \cdot 25}{V}, \quad (2)$$

где C - концентрация молибдена, найденная по градуировочному графику, $\text{мг}/\text{дм}^3$;

25 - объем, до которого была разбавлена пробы, см^3 ;

V - объем, взятый для анализа, см^3 .

10.1.2 Вариант 2 (экстракционно-фотометрический)

$$X = C, \quad (3)$$

где C - концентрация молибдена, найденная по градуировочному графику, $\text{мг}/\text{дм}^3$.

10.2.3 За результат измерений принимают единичное значение или X_{cp} - среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (4)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot X_{cp}, \quad (5)$$

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

Таблица 3 - Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности Р=0,95

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,001 до 0,02 вкл.	34	45
Св. 0,02 до 0,2 вкл.	28	39
Св. 0,2 до 4 вкл.	25	34

При невыполнении условия (5) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

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 3.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm U$, мг/дм³,

где X – результат измерений массовой концентрации молибдена, мг/дм³;

U – значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата $k=2$), мг/дм³.

$$U = 0,01 \cdot U_{omn.} \cdot X. \quad (6)$$

Значение $U_{omn.}$ приведено в таблице 1.

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm U_s$, мг/дм³, $P=0,95$, при условии $U_s < U$, где U_s - значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата $k=2$), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

12.1.1 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 регламентируются во внутренних документах лаборатории.

Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с п.5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

12.1.2 При проведении контроля стабильности градуировочной характеристики в лаборатории используют либо приведенные в бюджете неопределенности стандартные отклонения промежуточной прецизионности, либо установленные в лаборатории, при выполнении следующего

условия: $\sigma_{R_n} \leq \sigma_{I(TOE)} \leq \sigma_R$, где σ_R - стандартное отклонение (СКО) воспроизводимости, приведенное в бюджете неопределенности;
 $\sigma_{I(TOE)}$ - стандартное отклонение (СКО) промежуточной прецизионности, приведенное в бюджете неопределенности;
 σ_{R_n} - СКО внутрилабораторной прецизионности, установленное в лаборатории при внедрении методики измерений.

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

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

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле

$$K_k = | X'_{cp} - X_{cp} - C_d | \quad (7)$$

где X'_{cp} – результат измерений массовой концентрации молибдена в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (5), мг/дм³.

X_{cp} – результат измерений массовой концентрации молибдена в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (5), мг/дм³.

C_d – величина добавки, мг/дм³.

Норматив контроля K_d рассчитывают по формуле:

$$K_d = \sqrt{U_{s,x}^2 + U_{s,x'}^2} , \quad (8)$$

где $U_{s,x}$ и $U_{s,x'}$ – показатели точности результатов измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации молибдена в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, мг/дм³.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (9)$$

При невыполнении условия (9) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (9) 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 K_k с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле

$$K_k = | C_{cp} - C | \quad (10)$$

где C_{cp} – результат измерений массовой концентрации молибдена в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (5), мг/дм³;

C – аттестованное значение образца для контроля, мг/дм³.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 0,01 \cdot U_s \cdot C, \quad (11)$$

где U_s – значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата $k=2$), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (12)$$

При невыполнении условия (12) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (12) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Примечание - Допустимо показатели точности измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:

$U_d = 0,84 \cdot U(X)$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность ³ , %		
		От 0,001 – 0,02 мг/дм ³	Св. 0,02 – 0,2 мг/дм ³	Св. 0,2 – 4 мг/дм ³
Приготовление градуировочных растворов, u_1 , %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реагентов и дистиллированной воды, u_2 , %	B	2,4	2,3	2,3
Подготовка проб к анализу, u_3 , %	B	2,7	2,6	2,6
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости ⁴ , u_r (σ_r), %	A	12	10	9
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности ⁴ , $u_{(тоб)}$ ($\sigma_{(тоб)}$), %	A	13	12	10
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	A	16	14	12
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c , %		20	17	14
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн}$) при $k = 2$, %		40	34	28
Примечания.				
1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.				
2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.				

³ Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$.

⁴ Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 012/01.00301-2010/2013 об аттестации
методики измерений массовой концентрации молибдена в природных и сточных
водах фотометрическим методом с роданидом аммония

на 2 листах

1 Показатели точности измерений¹ приведены в таблице 1

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм ³	Суммарная стандартная относительная неопределенность, <i>u</i> , %	Расширенная относительная неопределенность ² , <i>U</i> при коэффициенте охвата <i>k</i> = 2, %
От 0,001 до 0,02 вкл.	20	40
Св. 0,02 до 0,2 вкл.	17	34
Св. 0,2 до 4 вкл.	14	28

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации молибдена

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации молибдена

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		От 0,001 – 0,02 мг/дм ³	Св. 0,02 – 0,2 мг/дм ³	Св. 0,2 – 4 мг/дм ³
Приготовление градуировочных растворов, <i>u₁</i> , %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, <i>u₂</i> , %	B	2,4	2,3	2,3
Подготовка проб к анализу, <i>u₃</i> , %	B	2,7	2,6	2,6
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости ³ , <i>u_r</i> (<i>σ_r</i>), %	A	12	10	9
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности ³ , <i>u_{тест}</i> (<i>σ_{тест}</i>), %	A	13	12	10
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, <i>u_R</i> (<i>σ_R</i>), %	A	16	14	12
Суммарная стандартная относительная неопределенность, <i>u_c</i> , %		20	17	14
Расширенная относительная неопределенность, (<i>U_{отн.}</i>) при <i>k</i> = 2, %		40	34	28
Примечания:				
1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.				
2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.				

¹ В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений.

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

³ Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

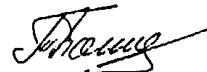
к свидетельству № 012/01.00301-2010/2013 об аттестации
 методики измерений массовой концентрации молибдена в природных и сточных
 водах фотометрическим методом с роданицидом аммония
 на 2 листах

3 Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Таблица 3 – Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности $P = 0,95, \%$		
		От 0,001 – 0,02 мг/дм ³	Св. 0,02 – 0,2 мг/дм ³	Св. 0,2 – 4 мг/дм ³
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	г		
		34	28	25
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R		
		45	39	34

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»
 Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389-2,
 дата выдачи: 12.11.2012 г.)



Т.Н. Попова



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

СВИДЕТЕЛЬСТВО
об аттестации методики (метода) измерений

№ 012/01.00301-2010/2013

Методика измерений массовой концентрации молибдена в природных и сточных водах фотометрическим методом с роданидом аммония,
предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль
состава природных и сточных вод.

разработанная ФБУ «ФЦАО» 117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 39А,
и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2.47-96 «Методика измерений массовой концентрации молибдена в природных и сточных водах фотометрическим методом с роданидом аммония», 2013 г., на 20 листах.

Методика (метод) аттестована (ая) в соответствии с Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.

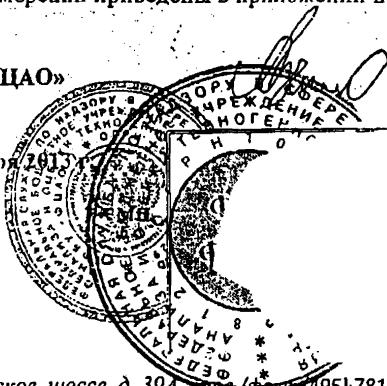
В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 листах.

И.о. директора ФБУ «ФЦАО»

А.Б. Сучков

Дата выдачи: 07 октября 2013



117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 39А, тел./факс: (495) 781-64-95, www.fcao.ru