МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»



_____ Г.М. Цветков
"16" _____ 2003 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ВАНАДИЯ В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ, ПИТЬЕВЫХ, СТОЧНЫХ ВОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НА АНАЛИЗАТОРЕ ЖИДКОСТИ «ФЛЮОРАТ-02»

ПНД Ф 14.1:2:4.192-03
(взамен ПНД Ф 14.1:2:4.118-97)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2003 г.
(издание 2010 года)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» Министерства природных ресурсов Российской Федерации.

Зам. директора ФГУ «ЦЭКА» – главный метролог К.И. Машкович

Разработчик:
ООО «Люмэкс-Маркетинг»
Адрес: 192029, Санкт-Петербург, пр. Обуховской обороны, д.70, корп.2
Почтовый адрес: 190000 Санкт-Петербург BOX 1234
Телефоны: (812)718-53-92, (812)718-53-91
Факс: (812)718-68-63
E-mail: lumex@lumex.ru
Web-сайт
gost.e-ecolog.ru

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации ванадия в пробах природной, питьевой и сточной воды фотометрическим методом.

Диапазон измеряемых значений массовой концентрации ванадия от 0,025 до 2,0 мг/дм^3 (включительно).

Допустимо присутствие до 1 г/дм^3 аммония, щелочных, щелочно-земельных металлов, до 100 мг/дм^3 магния, алюминия, фосфата, до 10 мг/дм^3 фторида, цинка, свинца, меди, железа, хрома.

2 ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Таблица 1 - Значения показателей точности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Расширенная относительная неопределенность, $U_{отн}(X)$, при коэффициенте охвата k = 2 для единичного результата измерения, %	Расширенная относительная неопределенность, $U_{отн}(\overline{X})$, при коэффициенте охвата k = 2 для среднего арифметического результата двух параллельных определений, %
От 0,025 до 0,05 включ.	25	22
Свыше 0,05 до 2 включ.	15	13

Примечания

1. Значения $U_{отн}(X)$ и $U_{отн}(\overline{X})$ соответствуют характеристикам погрешности измерений (доверительным границам относительной погрешности измерений для доверительной вероятности P = 0,95 и соответствующего числа параллельных определений)

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений массовой концентрации ванадия применяют следующие средства измерения, реактивы, вспомогательные устройства, материалы и растворы.

3.1 Средства измерений

Анализатор жидкости «Флюорат-02»	ТУ 4321-001-20506233-94 ТУ 4215-001-4545549798-2008
Весы лабораторные специального класса точности с ценой деления 0,1 мг и наибольшим пределом взвешивания 210 г	ГОСТ Р 53228 - 2008
Колбы мерные 2-100-2, 2-50-2, 2-500-2, 2-25-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770 – 74
Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности вместимостью 5, 10, 25 $см^3$	ГОСТ 29169 – 91
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$	ГОСТ 29227 – 91
Государственный стандартный образец состава раствора ванадия (V), массовая концентрация 1 $мг/см^3$, относительная погрешность аттестованного значения ± 1 % при вероятности P = 0,95	ГСО 7267-96

Средства измерения должны быть поверены в установленные сроки. Допускается использование средств измерения и стандартных образцов с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками.

3.2 Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709 - 72
Соляная кислота, х.ч.	ГОСТ 3118 – 77

N-бензоил-N-фенилгидроксиламин (БФГА), ч.д.а.	ТУ 6-09-08-1017-75
Натрия гидроксид, ч.д.а.	ГОСТ 4328 - 77
Хлороформ, ч.д.а.	ТУ 6-09-4263-76
Натрий хлористый, х.ч.	ГОСТ 4233 - 77
Азотная кислота, х.ч.	ГОСТ 4461 - 77
Водорода пероксид, х.ч.	ГОСТ 10929 - 76
Тиосульфат натрия 5-водный	ГОСТ 27068-86

Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

3.3 Вспомогательные устройства и материалы

Стакан лабораторный термостойкий вместимостью 50, 100 и 500 см^3	ГОСТ 25336 - 82
Колба плоскодонная вместимостью 1000 см^3	ГОСТ 25336 - 82
Колба коническая вместимостью 100 см^3	ГОСТ 25336-82
Воронки лабораторные делительные вместимостью 250 см^3	ГОСТ 25336 - 82
Фильтры обеззоленные «красная лента»	ТУ 6-09-1678-86
Фильтры обеззоленные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678-86
или фильтры мембранные, размер пор 0,45 мкм	ТУ 6-55-221-879-88
Электроплитка бытовая	ГОСТ 14919 – 83
Баня песчаная	
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181-89

3.4 Приготовление растворов

3.4.1 Раствор соляной кислоты молярной концентрации 9 моль/дм^3

К 165 см^3 дистиллированной воды осторожно, при перемешивании, приливают 335 см^3 концентрированной соляной кислоты.

Срок хранения не ограничен.

3.4.2 Раствор тиосульфата натрия, молярная концентрация 0,1 моль/дм^3.

2,5 г тиосульфата натрия 5-водного растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 до метки дистиллированной воде.

Допускается готовить раствор из стандарт-титра по прилагаемой к нему инструкции.

Раствор хранят в сосуде из полиэтилена. Признаком непригодности раствора является появление мути или осадка.

3.4.3 Раствор БФГА в хлороформе, массовая концентрация 1 г/дм^3

0,1 г БФГА растворяют в 100 см^3 хлороформа. Срок хранения в темной склянке - 1 неделя.

Хлороформ не должен содержать продуктов, окисляющих БФГА. Поэтому перед применением его рекомендуется промыть раствором тиосульфата натрия по п.3.4.2 (50 см^3 раствора на 100 см^3 хлороформа), а затем несколько раз равным объёмом дистиллированной воды, взбалтывая 1 мин и отбрасывая водный слой, до нейтральной среды (по индикаторной бумаге).

3.4.4 Раствор натрия хлористого, массовая доля 10 %

10 г хлорида натрия растворяют в 90 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

3.4.5 Раствор гидроксида натрия, молярная концентрация 0,1 моль/дм^3

4 г гидроксида натрия растворяют в 200 - 300 см^3 дистиллированной воды и затем разбавляют дистиллированной водой до 1000 см^3. Раствор хранят в сосуде из полиэтилена.

Срок хранения - 2 месяца.

3.4.6 Раствор ванадия, массовая концентрация 100 мг/дм^3

5 см^3 ГСО состава раствора ванадия (V) массовой концентрации 1 мг/см^3 переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и разбавляют до метки дистиллированной водой.

Срок хранения 1 месяц.

3.4.7 Раствор ванадия, массовая концентрация 10 мг/дм^3

5 см^3 раствора ванадия по п.3.4.6 разбавляют дистиллированной водой до 50 см^3. Раствор готовят непосредственно перед употреблением.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерений основан на переведении всех соединений ванадия в пятивалентное состояние, образовании в кислой среде комплексного соединения ванадия с БФГА, экстракции его хлороформом с последующим измерением оптической плотности экстракта и вычислении концентрации ванадия в пробе с использованием градуировочной характеристики.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений массовой концентрации ванадия необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79, а также требования, изложенные в технической документации на анализатор жидкости «Флюорат-02».

Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-88. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и показавшего удовлетворительные результаты при выполнении процедур контроля качества результатов измерений.

7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха (20±5)°С;
- атмосферное давление 84,0-106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.);
- влажность воздуха не более 80% при температуре 25°С;
- напряжение в 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 пробы, а также приготовление рабочих растворов и градуировка анализатора жидкости «Флюорат-02».

8.1 Отбор проб

Общие требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592-2000, отбор проб питьевой воды производится по ГОСТ Р 51593-2000, поверхностных вод - по ГОСТ 17.1.5.05-85, проб сточных вод – согласно ПНД Ф 12.15.1-08.

Объем отбираемой пробы составляет 1000 $см^3$ при ожидаемой массовой концентрации ванадия менее 0,2 $мг/дм^3$, 400 $см^3$ для 0,2 – 0,5 $мг/дм^3$ или 100 $см^3$ при большем содержании. Для хранения и транспортировки проб используют сосуды из полиэтилена или фторопласта.

При определении ванадия общего пробу консервируют добавлением концентрированной азотной кислоты из расчета 3 $см^3$ на 1000 $см^3$ пробы и при наличии осадка фильтруют через фильтр «синяя лента» или мембранные фильтры с размером пор 0,45 мкм, отбрасывая первые 25 $см^3$ фильтрата.

При определении растворенных форм ванадия пробы сначала фильтруют, а потом подкисляют азотной кислотой в том же соотношении.

Срок хранения законсервированной пробы -1 месяц. Срок хранения пробы без консервации - 3 дня.

8.2 Приготовление образцов для градуировки анализатора

В ряд конических колб вместимостью 100 $см^3$ помещают 0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 $см^3$ раствора ванадия массовой концентрации 10,0 $мг/дм^3$, что соответствует 0,0; 20; 40; 60; 80; 100 мкг ванадия, разбавляют дистиллированной водой до 50-60 $см^3$. Приготовленные растворы последовательно переносят в делительные воронки, добавляя в каждую 10 $см^3$ раствора хлорида натрия по п.3.4.4 и 30 $см^3$ раствора соляной кислоты по п.3.4.1. Приливают 10 $см^3$ раствора БФГА и экстрагируют 1 мин. Нижний слой фильтруют через фильтр «красная лента» в кювету с толщиной слоя 1 см и производят измерение на анализаторе жидкости «Флюорат-02» в области 520 – 550 нм. Окраска устойчива 1 час.

8.3 Порядок измерения на анализаторе жидкости «Флюорат-02»

При всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр № 8'. В канал регистрации (только для модификации «Флюорат-02-3М») помещают заглушку.

Входят в меню «Выбор метода» и устанавливают метод «Фотометрия», затем входят в меню «Градуировка» и устанавливают значения параметров С0 = 0, С1 = 100.

Параметр «J0» устанавливается по образцу, не содержащему ванадия, «J1» - по образцу, содержащему 100 мкг ванадия. При

этом значения параметров «С2» - «С6» и «J2» - «J6» должны быть равны нулю.

Остальные градуировочные образцы следует измерить в режиме «Измерение». Градуировка анализатора признается приемлемой, если измеренное содержание массы ванадия (показания анализатора) отличается от заданного не более чем на 10% в диапазоне от 40 (вкл.) до 100 мкг и 17 % при меньшем содержании.

Примечания

1. При проведении рутинных измерений число образцов, приготавливаемых по п.8.2 и используемых для проверки приемлемости градуировочной характеристики, можно сократить при обязательном сохранении образца, содержащего 20 мкг ванадия.

2. Альтернативный способ градуировки анализатора состоит в регистрации значений оптической плотности всех образцов по п.8.2 и установлении градуировочной характеристики с использованием метода наименьших квадратов.

8.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Периодичность контроля стабильности градуировочной характеристики определяется в соответствии с Руководством по качеству лаборатории. Контроль обязательно проводят при смене реактивов.

Средствами контроля являются вновь приготовленные по п.8.2 образцы для градуировки. Измеряют массу ванадия в подготовленном образце с использованием ранее установленной градуировочной характеристики и сравнивают с заданным значением.

Градуировка анализатора признается стабильной, если измеренное содержание ванадия отличается от заданного не более чем на 10% в диапазоне от 40 (вкл.) до 100 мкг и на 17 % при меньшем содержании.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины ее нестабильности и проводят заново градуировку анализатора по п.8.3.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Одновременно анализируют две аликвоты пробы. При проведении рутинных измерений допускается анализировать одну аликвоту.

9.1 Разрушение органических веществ

Пробу воды (500 $см^3$ при ожидаемой массовой концентрации менее 0,2 $мг/дм^3$, 200 $см^3$ при ожидаемой массовой концентрации от 0,2 до 0,5 $мг/дм^3$ или 50 $см^3$ при более высокой) помещают в стакан, подкисляют, если проба не консервировалась, концентрированной азотной кислотой из расчета 3 $см^3$ на 1000 $см^3$ пробы и упаривают до объема 5-10 $см^3$. Остаток переносят в стакан из термостойкого стекла или кварцевую чашку вместимостью 50 $см^3$, приливают 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,5 $см^3$ пероксида водорода и упаривают при нагревании на плитке или песчаной бане досуха (избегать прокаливания!). При необходимости остаток вновь обрабатывают 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,5 $см^3$ пероксида водорода и вновь упаривают досуха (избегать прокаливания!). После охлаждения остаток обрабатывают 2 $см^3$ раствора гидроксида натрия по п.3.4.5 и через 5 - 10 минут переносят в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$.

9.2 Приготовление экстракта и проведение измерений

Содержимое делительной воронки разбавляют дистиллированной водой до 50-60 $см^3$, предварительно ополаскивая чашку или стаканчик, в котором находилась проба (в несколько приемов) этим объемом воды, добавляют 10 $см^3$ раствора хлорида натрия по п.3.4.4 и 30 $см^3$ раствора соляной кислоты по п.3.4.1, предварительно ополаскивая этим объемом кислоты чашку или стаканчик, в котором находилась проба (также в несколько приемов), приливают 10 $см^3$ раствора БФГА и экстрагируют 1 мин. Нижний слой фильтруют через фильтр «красная лента» в кювету. Окраска устойчива 1 час.

Измеряют массу ванадия в полученном экстракте в режиме «Измерение», используя градуировочную характеристику, установленную по п.8.3. Показания анализатора представляют собой массу ванадия в пробе.

Одновременно через все стадии проводят анализ холостой пробы, для которой отбирают азотную кислоту и пероксид водорода в объемах, используемых при обработке пробы, и проводят через все последующие стадии анализа по п.п.9.1 - 9.2.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию ванадия в пробе X (мг/дм^3) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{q - q_0}{V}, \qquad (1)$$

где q - масса ванадия в пробе, найденная по п.9.2, мкг;

q_0 - масса ванадия в холостой пробе, найденная по по п.9.2, мкг;

V - объем пробы, см^3.

За результат измерения содержания ванадия в пробе принимают результат единичного измерения или среднее арифметическое значение результатов n = 2 параллельных определений, для которых выполняется условие:

$$X_{max} - X_{min} \le 0{,}01 \cdot \bar{X} \cdot r, \qquad (2)$$

где X_{max} - больший результат параллельного определения, мг/дм^3;

X_{min} - меньший результат параллельного определения, мг/дм^3;

$\bar{X}$ - среднее арифметическое результатов параллельных определений, мг/дм^3;

r - значение предела повторяемости (табл.2), %.

Таблица 2 - Значения пределов повторяемости для доверительной вероятности P = 0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
От 0,025 до 0,05 включ.	22
Св. 0,05 до 2 включ.	14

При невыполнении условия (2) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

1. $\bar{X} \pm U(\bar{X})$, мг/дм^3,

где $\bar{X}$ - среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, мг/дм^3;

$U(\bar{X})$ - значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2 для среднего арифметического двух параллельных определений), мг/дм^3:

$$U(\bar{X}) = 0{,}01 \cdot U_{отн}(\bar{X}) \cdot \bar{X} \qquad (3)$$

Значения $U_{отн}(\bar{X})$ приведены в таблице 1.

2. $X \pm U(X)$, мг/дм^3,

где X - единичный результат измерений, мг/дм^3;

$U(X)$ - значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2 для единичного результата измерений), мг/дм^3:

$$U(X) = 0{,}01 \cdot U_{отн}(X) \cdot X. \qquad (4)$$

Значения $U_{отн}(X)$ приведены в таблице 1.

Допускается результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm U_л$, мг/дм^3

где X - результат измерений, полученный в точном соответствии с прописью методики [единичный результат или среднее (среднее арифметическое или медиана) результатов параллельных определений], мг/дм^3;

$U_л$ - значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленное при реализации методики в лаборатории для единичного результата или среднего арифметического параллельных определений, и обес-

печиваемое контролем стабильности результатов измерений, мг/дм^3.

Примечание - При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают число результатов параллельных определений, использованных для расчета результата измерений, а также способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана).

12 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Расхождение между результатами единичных измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости:

$$| X_{1,лаб} - X_{2,лаб} | \le 0,01 \cdot X_{ср} \cdot R \qquad (5)$$

где $X_{1,лаб}$ - результат измерений, полученный в первой лаборатории, мг/дм^3;

$X_{2,лаб}$ - результат измерений, полученный во второй лаборатории, мг/дм^3;

$X_{ср}$ - среднее арифметическое результатов измерений в обеих лабораториях, мг/дм^3;

R - значение предела воспроизводимости (табл.3), %.

Если в каждой из двух лабораторий получено по два результата параллельных определений, то расхождение между средними арифметическими значениями, полученными в лабораториях, не должно превышать критической разности $CD_{0,95}$ (табл.3):

$$| \bar{X}_{1,лаб} - \bar{X}_{2,лаб} | \le 0,01 \cdot \bar{X}_{ср} \cdot CD_{0,95} \qquad (6)$$

где $\bar{X}_{1,лаб}$ - результат измерений, полученный в первой лаборатории, мг/дм^3;

$\bar{X}_{2,лаб}$ - результат измерений, полученный во второй лаборатории, мг/дм^3;

$\bar{X}_{ср}$ - среднее арифметическое результатов измерений в обеих лабораториях, мг/дм^3.

При выполнении условий (5) и (6) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Таблица 3 - Значения пределов воспроизводимости и критической разности для доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами, полученными в разных лабораториях), R, %	Критическая разность (относительное значение допускаемого расхождения между двумя средними арифметическими результатами измерений, полученными в разных лабораториях), $CD_{0,95}$, %
От 0,025 до 0,05 включ.	35	31
Св. 0,05 до 2 включ.	21	19
Примечание - В Рекомендациях РМГ 76-2004 критическая разность называется пределом воспроизводимости для двух результатов анализа, и для нее используется обозначение R		

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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 повторяемости, среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, показателей правильности.

Оперативный контроль процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля $K_д$. Образцами для контроля являются рабочие пробы природных, сточных и питьевых вод. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X' - X - C_д |, \qquad (7)$$

где X - результат контрольного измерения массовой концентрации ванадия в рабочей пробе (п.9), мг/дм^3;

X' - результат контрольного измерения массовой концентрации ванадия в пробе с известной добавкой (п.9), мг/дм^3;

$C_д$ - величина добавки ванадия, мг/дм^3.

Величина добавки должна составлять от 50 до 150 % от содержания ванадия в исходной пробе. Объем добавки не должен превышать 5 % объема пробы. Если содержание ванадия в исходной пробе меньше нижней границы диапазона измерений, то величина добавки должна в 2 – 3 раза превышать нижнюю границу диапазона измерений.

Величину добавки ($C_д$, мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$C_д = \frac{C_o \cdot V_o}{V}, \qquad (8)$$

где C_o - массовая концентрация ванадия в стандартном образце (аттестованной смеси), использованном для внесения добавки, мг/дм^3;

V_o - объем стандартного образца (аттестованной смеси), внесенного в качестве добавки, см^3;

V - объем пробы, см^3.

Норматив контроля $K_д$ рассчитывают по формуле

$$K_д = \sqrt{U_{л,X}^2 + U_{л,X'}^2} \qquad (9)$$

где $U_{л,X}$ и $U_{л,X'}$ - показатели точности результатов измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации ванадия в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, мг/дм^3.

Если в лаборатории установлены значения расширенной относительной неопределенности ($\widetilde{U}_{л,X}$ и $\widetilde{U}_{л,X'}$), то значения $U_{л,X}$ и $U_{л,X'}$ вычисляют по формулам:

$$U_{л,X} = 0{,}01 \cdot \tilde{U}_{л,X} \cdot X \; ; \; U_{л,X'} = 0{,}01 \cdot \tilde{U}_{л,X'} \cdot X' \qquad (10)$$

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K_д , \qquad (11)$$

Если неравенство (11) не выполняется, то процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

Примечание - Допустимо показатели точности измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражений: $U_л = 0{,}84 \cdot U(X)$ *или* $U_л = 0{,}84 \cdot U(\overline{X})$ *в зависимости от числа выполняемых параллельных определений (значения* $U(X)$ *и* $U(\overline{X})$ *вычисляют по формулам (4) и (3) соответственно), с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.*

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(информационное)
БЮДЖЕТ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Бюджет неопределенности измерений приведен в таблице А.1.

Таблица А.1 - Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %	
		1	2
Опорное значение величины добавки u_1	B	1,5	1,5
Установление величины смещения методом добавок u_2	A	7,5	4,5
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости* u_r	A	8,0	5,0
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности** $u_{I(T,O,E)}$	A	10,0	6,5
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c		12,5	7,5
Расширенная относительная неопределенность $U_{отн}(X)$ (коэффициент охвата k =2) результата единичного измерения, %		25	15
Расширенная относительная неопределенность $U_{отн}(\bar{X})$ (коэффициент охвата k =2) среднего арифметического результата двух параллельных определений, %		22	13

Примечания

1. Графа «1» соответствует диапазону значений массовой концентрации ванадия от 0,025 до 0,05 мг/дм^3 включительно, графа «2» - диапазону свыше 0,05 до 2 мг/дм^3 (вкл.).

2. (*) Учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности

3. (**) Факторы «оператор», «время» и «оборудование»

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(рекомендуемое)
ПОДГОТОВКА ХИМИЧЕСКОЙ ПОСУДЫ

При выполнении измерений массовой концентрации ванадия необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды, руководствуясь следующими правилами.

Б.1 Для мытья химической посуды разрешается использовать концентрированную серную кислоту или концентрированную азотную кислоту. КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ использовать для мытья соду, щелочи, все виды синтетических моющих средств, хромовую смесь.

Б.2 Посуда предварительно отмывается водопроводной водой, затем в нее наливают приблизительно на 1/2 объема кислоту (п.Б.1) и тщательно обмывают ею всю внутреннюю поверхность, а затем выливают в специальный сосуд. Пипетки при помощи груши несколько раз заполняют кислотой выше метки. После промывания посуды дистиллированной водой (не менее 5 раз) ее окончательно споласкивают бидистиллированной водой (2-3 раза).

Б.3 Для каждого раствора необходимо использовать свою пипетку. Раствор из колбы наливают в стаканчик и из него набирают в пипетку. ЗАПРЕЩАЕТСЯ погружать пипетку во весь объем раствора во избежание загрязнения.

Б.4 Рекомендуется иметь отдельный набор посуды, который используется только для определения ванадия.

Б.5 Запрещается смазывать шлифы и краны делительной воронки всеми видами смазок. Если смазка присутствует, то ее обязательно удаляют. Для этого ее сначала снимают механически фильтровальной бумагой, затем носик воронки и кран замачивают на несколько часов в хлороформе. После этого воронку моют серной кислотой и водой (п.Б.2).

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(рекомендуемое)
ПОРЯДОК ГРАДУИРОВКИ И ИЗМЕРЕНИЯ ПРОБ НА АНАЛИЗАТОРАХ МОДИФИКАЦИЙ «ФЛЮОРАТ-02-1» И «ФЛЮОРАТ-02-3»

Готовят градуировочные растворы согласно п.8.2 методики.

В память анализатора вводят следующие значения параметров: F1 = 0, F2 = 4, C = 100. В кюветное отделение анализатора помещают кювету с образцом, не содержащим ванадия, и производят измерение в режиме «Фон». Затем в кюветное отделение помещают образец, содержащий 100 мкг ванадия, и производят измерение в режиме «Градуировка» (клавиша «Г»). Растворы для контроля построения градуировочной характеристики измеряют в режиме «Измерение» (клавиша «И»). Измеренное значение массы ванадия высвечивается на табло.

При использовании анализаторов модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» контроль стабильности градуировочной характеристики не проводят, поскольку градуировка анализатора проводится заново после каждого включения анализатора в сеть.

0051

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
(Ростехрегулирование)
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)
Государственный научный метрологический институт

СВИДЕТЕЛЬСТВО
об аттестации методики (метода) измерений

№ 223.1.0213/01.00258/2010

Методика измерений массовой концентрации ванадия в пробах природных, питьевых и
наименование методики (метода), включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости,
сточных вод фотометрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»,
объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений
предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава проб
область использования
природных, питьевых и сточных вод,
разработанная ООО «Люмэкс-маркетинг», 199155, г. Санкт-Петербург, Морская
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику (метод)
набережная, дом 31, корпус 1, литер «А»
и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:4.192-03 «Методика измерений массовой концентрации
обозначение и наименование документа, содержащего методику (метод)
ванадия в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом на
анализаторе жидкости «Флюорат-02», 2010 г., на 22 листах.
год утверждения, число страниц

Методика (метод) аттестована (ан) 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.
теоретических и (или) экспериментальных исследований

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.
нормативно-правовой документ (при наличии), в ГОСТ Р 8.563 и другие документы

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 л.

Зам.директора по научной работе **С.В.Медведевских**

Зав.лабораторией Г.И.Терентьев

Дата выдачи: 24.11.2010г.

Рекомендуемый срок пересмотра методики (метода) измерений:

МП

Общество с ограниченной ответственностью «Люмэкс-маркетинг» ИНН 7801172750 ОГРН 1089847242209 Санкт-Петербург

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
Тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39, E-mail: unii@uniim.ru

ПРИЛОЖЕНИЕ
к свидетельству № 223.1.0213/01.00258/2010 об аттестации
регистрационный номер

методики измерений массовой концентрации ванадия в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»
на 2 листах

1 Показатели точности измерений[1] приведены в таблице 1

Таблица 1 - Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Наименование компонента	Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U_1, при коэффициенте охвата k = 2 (для единичного результата измерения), %	Расширенная относительная неопределенность[3], U_2, при коэффициенте охвата k = 2 (для среднего арифметического результата двух параллельных определений), %
Ванадий	от 0,025 до 0,05 включ.	12,5	25	22
	св. 0,05 до 2 включ.	7,5	15	13

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации ванадия

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации ванадия

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %	
		1	2
Опорное значение величины добавки, u_1	B	1,5	1,5
Установление величины смещения методом добавок, u_2	A	7,5	4,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[4], u_r	A	8,0	5,0
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности*, $u_{i(ПЛБ)}$	A	10,0	6,5
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		12,5	7,5
Расширенная относительная неопределенность, U_1, при k=2 (для единичного результата измерения), %		25	15
Расширенная относительная неопределенность, U_2, при k=2 (для среднего арифметического результата двух параллельных определений), %		22	13

Примечания -
1. Графа «1» соответствует диапазону массовой концентрации ванадия от 0,025 до 0,05 мг/дм^3 (включ.), графа «2» - диапазону свыше 0,05 до 2 мг/дм^3 (включ.)
2. (*) Факторы «время», «оператор», «оборудование».

Эксперт в области аттестации
методик (методов) измерений
(сертификат № RUM 01.111.33.00233-2) О.В. Кочергина

Дата выдачи: 24.11.2010г.

[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 P = 0,95.
[3] Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.
[4] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ
к свидетельству № 223.1.0213/01.00258/2010 об аттестации
регистрационный номер

методики измерений массовой концентрации ванадия в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»
на 2 листах

3 Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений массовой концентрации ванадия

Таблица 3.1 – Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений массовой концентрации ванадия

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности P=0,95, %	
		1	2
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r	
		22	14
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R^5	
		35	21
Примечание - Графа «1» соответствует диапазону массовой концентрации ванадия от 0,025 до 0,05 мг/дм^3 (включ.), графа «2» - диапазону свыше 0,05 до 2 мг/дм^3 (включ.)			

Эксперт в области аттестации
методик (методов) измерений
(сертификат № RUM 01.111.33.00233-2) Кочергина О.В. Кочергина

Дата выдачи: 24.11.2010г.

[5] Результаты измерений на идентичных пробах природных, питьевых и сточных вод, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости (R) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений.

Федеральное государственное унитарное предприятие
Уральский научно-исследовательский институт метрологии
ФГУП «УНИИМ»

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель [illegible] по научной работе
ФГУП «[illegible]»
_____ [illegible]евских
«____»

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

по результатам метрологической экспертизы [illegible] измерений массовой концентрации ванадия в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»,

регламентированной в ПНДФ 14.1:2:4.192-03 (Издание 2010) «Методика измерений массовой концентрации ванадия в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»,

разработанной ООО «Люмэкс-маркетинг», 199155, г. Санкт-Петербург, Морская набережная, дом 31, корпус 1, литер «А»

и аттестованной Федеральным государственным унитарным предприятием Уральский научно-исследовательский институт метрологии - ФГУП «УНИИМ», свидетельство об аттестации методики измерений № 223.1.0213/01.00258/2010 от 24.11.2010 г.

Экспертиза проведена на основании договора № 73/2009 от 12.01.2009 г.

Дополнительные материалы, предоставленные эксперту: данные проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6

Назначение методики: применение в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений.

Выводы о соответствии методики измерений требованиям ГОСТ Р 8.563-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений»:

а) Наименования измеряемых величин и обозначения их единиц соответствуют требованиям ГОСТ 8.417-2002 «Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы величин» и Постановления Правительства РФ № 879 от 31.10.2009г.

б) Выбор средств измерений удовлетворяет условиям измерительной задачи и может быть признан рациональным. Типы выбранных средств измерений, в том числе стандартных образцов, утверждены Росстандартом.

в) Диапазоны измерений определяемых компонентов соответствуют требованиям измерительной задачи и технического задания на разработку методики измерений.

г) Показатели точности измерений (показатели неопределенности измерений) соответствуют требованиям, указанным в ГОСТ 27384-2002 «Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств». Способы выражения и формы представления показателей неопределенности измерений соответствуют Руководству ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях», РМГ 43-2001 «ГСИ. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений».

д) Процедуры обеспечения достоверности измерений предусмотрены и соответствуют ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6».

е) Требования, правила и операции изложены с достаточной полнотой для получения результатов измерений, погрешность которых не превышает установленных пределов.

ж) Метрологические термины соответствуют ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1» и РМГ 43-2001 «ГСИ. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений».

Эксперт в области аттестации методик (методов) измерений (сертификат № RUM 01.111.33 00233-2) О.В. Кочергина

gost.e-ecolog.ru